



UNIVERSITAT<sup>DE</sup>  
BARCELONA

**Estudi de la digestió anaeròbica en una i dues fases  
dels residus ramaders: estudi en planta pilot  
d'un sistema en dues fases**

Ricard Torres i Castillo



Aquesta tesi doctoral està subjecta a la llicència **Reconeixement 4.0. Espanya de Creative Commons.**

Esta tesis doctoral está sujeta a la licencia **Reconocimiento 4.0. España de Creative Commons.**

This doctoral thesis is licensed under the **Creative Commons Attribution 4.0. Spain License.**



**UNIVERSITAT DE BARCELONA**

**DIVISIÓ DE CIÈNCIES EXPERIMENTALS I MATEMÀTIQUES**

**FACULTAT DE QUÍMICA**

**DEPARTAMENT D'ENGINYERIA QUÍMICA I METALLÚRGIA**

**ESTUDI DE LA DIGESTIÓ ANAERÒBICA  
EN UNA I DUES FASES DELS RESIDUS  
RAMADERS. ESTUDI EN PLANTA PILOT  
D'UN SISTEMA EN DUES FASES**

**( II )**

Memòria que, per a optar al grau de Doctor  
en Ciències Químiques, presenta:

**RICARD TORRES I CASTILLO**

Barcelona, Setembre de 1992

## **5. PROCEDIMENT EXPERIMENTAL**

## 5.1. PROCÉS EN UNA FASE AMB RECIRCULACIÓ DE LIXIVIAT.

L'estudi d'aquest procés s'ha efectuat a dues temperatures diferents: 25 i 35 °C.

### 5.1.1. Elecció i caracterització del substrat i dels inòculs.

Com ja s'ha comentat en la secció 2.1, la palla de cereal és un dels residus que es produeix en més quantitat a Espanya. Per aquest motiu s'ha triat la palla d'ordi com a substrat a digerir.

La font de bacteris hidrolítics emprada ha estat l'excrement boví procedent d'una granja de vedells, propietat de DIANA Sociedad Española de Piensos, ubicada a Parets del Vallès (Barcelona). Aquests vedells, però, eren prou adults com per a rebre una alimentació normal; i per tant, se'ls suposa la maduresa digestiva suficient per a l'aport de microorganismes.

L'inòcul metanogènic emprat ha estat l'efluent d'un digestor industrial de purins de porc que opera a 35 °C, gestionat per Catalana de Gas S. A., a Can Badia, Caldes de Montbui (Barcelona).

Una vegada ha estat caracteritzada la biomassa inicial mitjançant els mètodes d'anàlisi comentats en l'Apèndix A, s'ha construït la Taula 5.1. Cal dir que les anàlisis inicials d'ambdós experiments no coincideixen, donat que aquests s'han realitzat l'un després de l'altre, i per tant el substrat i els inòculs no eren exactament els mateixos (J. S. González, 1985).

Les dades obtingudes per als tres components biomàssics són força similars a les que poden trobar-se a la bibliografia (D. J. Hills i D. W. Roberts, 1981; A. Gilles et al., 1982; S. G. Pavlostathis i J. M. Gossett, 1985; U. Temper et al., 1985; H. J. Gijzen et al., 1987).

**TAULA 5.1. Caracterització de la biomassa inicial.**

**Exp. a 25 °C      Exp. a 35 °C**

**PALLA D'ORDI:**

ST (%)	93,63	93,13
SV (%)	89,35	88,57
SV (% dels ST)	95,43	95,10
N <sub>total</sub> (%)	0,41	1,39
Cellulosa/Hemicel·lulosa (%)	70,8	71,6
Lignina (%)	6,3	11,6
Inerts (%)	2,1	1,9

**INÒCUL HIDROLÍTIC:**

ST (%)	22,00	22,78
SV (%)	17,84	18,87
SV (% dels ST)	81,06	82,85
N <sub>total</sub> (%)	1,24	3,25
N <sub>am</sub> (%)	0,28	0,08

**INÒCUL METANOGENIC:**

ST (%)	2,34	1,43
SV (%)	1,38	0,79
SV (% dels ST)	58,99	55,09
N <sub>total</sub> (%)	0,63	0,41
N <sub>am</sub> (%)	0,32	0,36
pH	7,95	8,10
Densitat (kg/L)	1,05	1,01
AGV (ppm)	150	130
Red-Ox (mV)	- 155,8	- 162,3

### 5.1.2. Posta en marxa dels digestors.

Primerament, s'aboca una quantitat igual de palla, sense cap mena de compactació, a cadascun dels digestors. A continuació, s'afegeixen diferents quantitats d'inòcul hidrolític i metanogènic. Finalment, es proporciona l'aigua necessària als digestors, per a obtenir un nivell d'humitat d'entre el 85 i el 90 %. La meitat d'aquesta aigua, aportada a la temperatura de treball, és destil·lada, mentre que la resta és aigua corrent per tal de subministrar els micronutrients necessaris als bacteris. Tot i això, l'aigua corrent s'ha bullit prèviament per a eliminar-ne el clor. No s'ha afegit cap substància nutrient ni tamponant al sistema.

La Taula 5.2 presenta les composicions inicials dels quatre digestors per a cadascuna de les temperatures d'operació. Per a tots ells, el contingut inicial de ST i de SV (respecte dels ST) està al voltant d'un 11 i un 93 % respectivament.

El pas següent consisteix a tancar els digestors i posar en marxa el sistema de recirculació de lixiviat, el qual actua 8 segons cada hora per a proporcionar un cabal de recirculació de 10 L/dia.

TAULA 5.2. Composició inicial dels digestors.

Digestor	Palla			Inòcul boví			Inòcul porcí			SV <sub>0</sub> (g)
	(g)	ST(g)	SV(g)	(g)	ST(g)	SV(g)	(L)	ST(g)	SV(g)	
D <sub>1</sub> (25°)	2700	2528,0	2412,5	1629,9	358,5	290,7	4,20	103,1	60,8	2764,0
D <sub>2</sub> (25°)	2700	2528,0	2412,5	634,3	139,5	113,1	4,25	104,4	61,6	2587,2
D <sub>3</sub> (25°)	2700	2528,0	2412,5	342,0	75,2	61,0	4,30	105,6	62,2	2535,7
D <sub>4</sub> (25°)	2700	2528,0	2412,5	115,0	25,3	20,5	4,35	106,8	63,0	2496,0
D <sub>1</sub> (35°)	2700	2514,5	2391,3	1596,2	363,6	301,3	4,20	60,7	33,5	2726,1
D <sub>2</sub> (35°)	2700	2514,5	2391,3	678,0	154,4	128,0	4,25	61,4	33,9	2553,2
D <sub>3</sub> (35°)	2700	2514,5	2391,3	304,0	69,2	57,4	4,30	62,1	34,2	2482,9
D <sub>4</sub> (35°)	2700	2514,5	2391,3	112,2	25,5	21,2	4,35	62,9	34,7	2447,2

### 5.1.3. Seguiment de la digestió i anàlisis finals.

El seguiment de la digestió anaeròbica en una fase amb recirculació de lixiviat es du a terme realitzant les anàlisis descrites en la Taula 5.3 (mètodes descrits en l'Apèndix A). Aquesta mateixa Taula 5.3 contempla les anàlisis finals realitzades, que permetran tancar els balanços de matèries.

### 5.2. PROCÉS EN DUES FASES A ESCALA DE LABORATORI.

En aquest procés, la temperatura d'operació s'ha mantingut sempre a 35 °C, temperatura que molts autors consideren òptima, com ja s'ha comentat en la secció 2.2.3.1. Aquesta temperatura, que s'aplica tant a l'etapa hidrolítica com a l'etapa metanogènica del procés, permetrà comparar els resultats obtinguts amb els del procés en una fase amb recirculació de lixiviat.

#### 5.2.1. Elecció i caracterització del substrat i dels inòculs.

Per a poder comparar els processos en una i en dues fases, cal prendre una barreja inicial similar en ambdós processos. Aquesta barreja, a més de fer més adient la relació C/N per al desenvolupament dels microorganismes, permetrà simular una barreja real: el jaç. Cal tenir en compte que 20 Tm de vedells vius proporcionen aproximadament 1 Tm/dia de jaç (Ajuntament de Masquefa, 1988); el que representa un 5 - 7 % del pes viu per dia.

Donat que la palla d'ordi i la de blat tenen característiques molt semblants (D. J. Hills i D. W. Roberts, 1981; J. Zubr, 1982; S. G. Pavlostathis i J. M. Gossett, 1985), s'ha emprat aquesta darrera per a l'estudi del procés en dues fases. Alhora, s'ha localitzat una petita granja, propietat de la família Pou de Sant Cugat del Vallès

(Barcelona), més propera a la ubicació del lloc de treball, de la qual procedeix el residu boví emprat. D'aquest residu cal destacar la diferència existent respecte del residu boví caracteritzat en la Taula 5.1, el qual contenia força palla procedent del llit de l'estable. L'inòcul boví emprat en aquest cas és perfectament net de palla. La planta de purins mencionada en la secció 5.1.1 proporciona l'inòcul metanogènic per a aquest estudi.

### TAULA 5.3. Anàlisis realitzades.

#### **Anàlisis diàries:**

- Producció de biogàs
- Composició del biogàs

#### **Anàlisis setmanals:**

- $N_{am}$  del lixiviat
- pH del lixiviat
- ST del lixiviat
- SV del lixiviat
- AGV del lixiviat (acètic, propiònic, butíric, i-butíric, valèric, i-valèric, caproic, i-caproic, i heptanoic)

#### **Anàlisis mensuals:**

- $N_{total}$  del lixiviat

#### **Anàlisis finals:**

- P del residu sòlid
- P del lixiviat
- $N_{total}$  del residu sòlid
- $N_{total}$  del lixiviat
- Quantitat de residu sòlid
- Quantitat de lixiviat
- SV del residu sòlid
- SV del lixiviat
- ST del residu sòlid
- ST del lixiviat
- $N_{am}$  del lixiviat
- pH del lixiviat
- AGV del lixiviat (acètic, propiònic, butíric, i-butíric, valèric, i-valèric, caproic, i-caproic, i heptanoic)



Les característiques d'aquests tres elements biomàssics es presenten en la Taula 5.4. Com que en aquest cas no s'han apreciat diferències significatives entre unes i altres anàlisis (< 1 %), només es presenten els seus valors mitjans.

Els valors d'aquesta Taula 5.4 són força similars als que es poden trobar en la bibliografia per a aquests tres components (R. C. Loehr, 1969; L. Liinanki et al., 1985; M. Durand et al., 1986<sup>a</sup>; P. Llabrés-Luengo i J. Mata-Àlvarez, 1988).

### 5.2.2. Posta en marxa dels digestors.

La posta en marxa d'aquests processos en dues fases s'ha dut a terme en dues etapes. En la primera, s'han aclimatat els metanitzadors; en la segona, s'han carregat els hidrolitzadors i s'han iniciat els processos de digestió en dues fases.

#### 5.2.2.1. Aclimatació de la flora metanogènica.

En aquesta etapa s'ha partit de l'inòcul metanogènic caracteritzat en la Taula 5.4 per a obtenir una flora estable i aclimatada, les característiques de la qual es presenten en la Taula 5.5. Per això, s'han muntat els sistemes experimentals en dues fases descrits en la secció 4.2, la qual cosa també ha permès comprovar les possibles fuites en els hidrolitzadors. Instal·lats aquests sistemes, s'han omplert els metanitzadors amb 650 mL d'efluent del digestor industrial i 150 mL d'una solució de nutrients i aliment, de la composició indicada en la Taula 5.6. A continuació, s'ha afegit els fragments d'esponja de poliuretà, damunt l'inòcul, i s'ha mantingut aquesta barreja als metanitzadors sense agitació, per tal d'assolir la temperatura d'operació, sedimentar els fangs i colonitzar l'esponja de poliuretà. Als dos dies d'haver inoculat els metanitzadors, s'han omplert els hidrolitzadors amb 1 L d'aliment artificial (Taula 5.6) i s'ha començat a bombejar l'aliment als metanitzadors, llur efluent torna als hidrolitzadors.

**TAULA 5.4. Caracterització de la biomassa inicial.**

**PALLA DE BLAT:**

ST (%)	92,75	SV (%)	89,32
SV (% dels ST)	96,30	pH <sub>solubilitzat</sub>	6,70
N <sub>am</sub> (%)	0,00	N <sub>total</sub> (%)	0,87
C (%)	42,62	S (%)	6,6 · 10 <sup>-2</sup>
P (%)	1,75 · 10 <sup>-2</sup>	AGV <sub>solubilitzat</sub> (%)	0,50
Cellulosa/Hemicel·lulosa (%)	71,08	Lignina (%)	8,14
Proteïna (%)	5,46	Inerts (%)	3,19

**INÒCUL HIDROLÍTIC:**

ST (%)	15,24	SV (%)	13,23
SV (% dels ST)	86,32	SV <sub>suspesos</sub> (%)	0,22
N <sub>am</sub> (%)	0,28	N <sub>total</sub> (%)	0,38
C (%)	6,92	S (%)	3,5 · 10 <sup>-2</sup>
P (%)	8,9 · 10 <sup>-2</sup>	AGV <sub>solubilitzat</sub> (%)	0,56
Cellulosa/Hemicel·lulosa (%)	7,29	Lignina (%)	1,87
Proteïna (%)	2,26	Inerts (%)	0,46
pH <sub>solubilitzat</sub>	7,50		

**INÒCUL METANOGENIC:**

ST (%)	2,34	SV (%)	1,38
SV (% dels ST)	58,99	SV <sub>suspesos</sub> (%)	0,14
N <sub>am</sub> (%)	0,32	N <sub>total</sub> (%)	0,63
P (%)	0,17	AGV (ppm)	130
Proteïna (%)	3,99	Red-Ox (mV)	- 158,2
Densitat (kg/L)	1,05	pH	7,80

**TAULA 5.5. Característiques de l'inòcul metanogènic aclimatat.**

ST (%)	1,96	SV (%)	1,08
SV (% dels ST)	55,10	SV <sub>suspesos</sub> (%)	0,14
N <sub>am</sub> (%)	0,27	N <sub>total</sub> (%)	0,42
P (%)	0,13		

---

**TAULA 5.6. Aliment artificial de la flora metanogènica.**

<u>Component</u>	<u>Concentració (mg/L)</u>
Glucosa	5000
Peptona	4000
Àcid fòrmic	1000
Àcid acètic	1000
Àcid propiònic	250
Àcid butíric	250
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1000
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	1000
NH <sub>4</sub> Cl	680
MgSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	200
CaCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	100
FeSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	50
CoCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	20
MnSO <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O	10
CuSO <sub>4</sub> · 5H <sub>2</sub> O	2
ZnSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	1
Aigua corrent bullida	500 mL
NaHCO <sub>3</sub>	fins pH = 7,5
Aigua destil·lada	fins a 1 L

---

La solució alimentada als metanitzadors ha estat triada en base a les repercussions que poden tenir els diferents elements químics sobre la digestió anaeròbica, ja discutides en les seccions 2.2.3.7 i 2.2.3.8. A més s'han tingut en compte solucions similars emprades en anteriors treballs (W. F. Owen et al., 1979; S. Hashimoto et al., 1982<sup>b</sup>; N. Shimizu et al., 1982; A. Shiralipour i P. H. Smith, 1984; H. J. Arntz et al., 1985; P. Llabrés-Luengo i J. Mata-Àlvarez, 1988).

Per a aquesta aclimatació s'ha fixat un TRHM i s'ha afegit, diàriament, aliment artificial als hidrolitzadors, des d'on és bombeja cap als metanitzadors en funció del TRHM triat. Poc a poc s'ha anat reduint el TRHM i augmentant el volum de solució sintètica alimentat d'acord amb la Taula 5.7. Val a dir que el nivell de líquid dins dels hidrolitzadors es mantenia constant mercès a la seva vàlvula de purga. El període d'aclimatació dels metanitzadors ha estat de 3 mesos. Completat aquest temps, s'ha mantingut el TRHM en 5 dies i s'han observat un pH i una producció de biogàs força constants, amb uns valors al voltant de 7,9 i de 0,3 L/dia respectivament.

Cal dir que quan ha finalitzat una sèrie experimental, s'han buidat els hidrolitzadors i s'han tornat a omplir amb solució d'aliment artificial per tal de seguir alimentant els metanitzadors, que ja no s'han buidat més.

El següent pas ha estat afegir als hidrolitzadors una barreja de biomassa igual a la que s'emprarà definitivament per a dur a terme

**TAULA 5.7. Procediment seguit en la reducció del TRHM.**

<b>dia (ordre)</b>	<b>TRHM (dies)</b>	<b>Aliment (mL/dia)</b>
0	33	30
20	25	40
35	20	50
50	15	65
60	10	100
70	5	200
90	5	200

l'experimentació, donat que molts autors (E. Zauner i U. Küntzel, 1985) consideren avantatjós l'ús de poblacions bacterianes enriquides per precultiu i adaptades al material amb el que seran alimentades.

#### 5.2.2.2. Càrrega dels sistemes en dues fases.

El procediment seguit per a carregar els hidrolitzadors és semblant al descrit en la secció 5.1.2. Primer, s'aboca una quantitat de palla de blat i d'inòcul boví, caracteritzats en la Taula 5.3, igual per a tots els hidrolitzadors. Després s'afegeix aigua per a assolir la humitat desitjada, i es deixa lixiviar 24 h abans de començar a recircular el lixiviat. Les composicions inicials dels hidrolitzadors es presenten en la Taula 5.8. Cal destacar que la relació C/N/P inicial fou de 100/3,5/0,6, llunyana a la relació ideal (100/5/1) per l'existència d'un dèficit en nitrogen i fòsfor. Donat l'elevat contingut en aquests nutrients que presenta l'inòcul metanogènic, no s'ha corregit aquest dèficit de l'hidrolitzador.

La palla s'ha afegit sense compactació ni, gairebé, trituració.

**TAULA 5.8. Composició inicial dels hidrolitzadors.**

Expe- riment	Aigua (ml)	Palla			Inòcul boví			ST (%)	SV <sub>o</sub> (g)
		(g)	ST(g)	SV(g)	(g)	ST(g)	SV(g)		
1 <sub>I</sub>	900	60	55,7	53,6	256,5	39,1	33,8	7,8	87,5
2 <sub>I</sub>	900	60	55,7	53,6	256,5	39,1	33,8	7,8	87,5
3 <sub>I</sub>	900	60	55,7	53,6	256,5	39,1	33,8	7,8	87,5
4 <sub>I</sub>	900	60	55,7	53,6	256,5	39,1	33,8	7,8	87,5
1 <sub>II</sub>	2000	60	55,7	53,7	260,0	39,7	34,3	4,1	88,0
2 <sub>II</sub>	2000	60	55,7	53,7	260,0	39,7	34,3	4,1	88,0
3 <sub>II</sub>	2000	60	55,7	53,7	260,0	39,7	34,3	4,1	88,0
4 <sub>II</sub>	2000	60	55,7	53,7	260,0	39,7	34,3	4,1	88,0
1 <sub>III</sub>	2000	60	55,7	53,7	260,0	39,7	34,3	4,1	88,0
2 <sub>III</sub>	2000	60	55,7	53,7	260,0	39,7	34,3	4,1	88,0

S'ha abocat en fragments menors als 20 cm de longitud per a simular millor el jaç real que podria emprar un ramader. L'aigua subministrada al sistema, a 35 °C, és una barreja al 50 % d'aigua destil·lada i d'aigua corrent bullida i reposada. En cap cas, tret del procés d'aclimatació, s'ha afegit cap substància tamponant ni nutrient.

La Taula 5.9 recull els TRH emprats en cada digestor i els cabals de recirculació ( $q_r$ ) per a cada experiment realitzat.

### 5.2.3. Seguiment de la digestió i anàlisis finals.

Per a fer el seguiment de la digestió anaeròbica en dues fases s'han realitzat les anàlisis que es presenten en la Taula 5.10 (mètodes descrits en l'Apèndix A). La pròpia Taula 5.10 presenta les anàlisis finals realitzades; a les que cal afegir un estudi del valor agronòmic, realitzat en el residu sòlid de la sèrie III.

**TAULA 5.9. Paràmetres hidràulics dels sistemes.**

<u>Experiment</u>	<u><math>q_r</math> (L/dia)</u>	<u>TRHH (dies)</u>	<u>TRHM (dies)</u>
1 <sub>I</sub>	0,80	1,40	0,98
2 <sub>I</sub>	1,60	0,70	0,49
3 <sub>I</sub>	3,20	0,35	0,25
4 <sub>I</sub>	1,07	1,05	0,73
1 <sub>II</sub>	3,20	0,70	0,25
2 <sub>II</sub>	1,60	1,39	0,49
3 <sub>II</sub>	1,07	2,08	0,73
4 <sub>II</sub>	0,80	2,78	0,98
1 <sub>III</sub>	1,07	2,08	0,73
2 <sub>III</sub>	2,00	1,11	0,39

**TAULA 5.10. Anàlisis realitzades.**

**Anàlisis diàries:**

- |                              |                              |
|------------------------------|------------------------------|
| - Producció de biogàs en H   | - Producció de biogàs en M   |
| - Composició del biogàs en H | - Composició del biogàs en M |
| - pH del lixiviat en H       | - pH del lixiviat en M       |

**Anàlisis freqüents:**

- |                                                                                                                                                                  |                                        |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------|
| - N <sub>am</sub> del lixiviat en H                                                                                                                              | - N <sub>am</sub> lixiviat en M        |
| * N <sub>total</sub> del lixiviat en H                                                                                                                           | * N <sub>total</sub> del lixiviat en M |
| * S del lixiviat en H                                                                                                                                            | * S del lixiviat en M                  |
| * C <sub>total</sub> del lixiviat en H                                                                                                                           | * C <sub>total</sub> del lixiviat en M |
| - ST del lixiviat en H                                                                                                                                           | - ST del lixiviat en M                 |
| - SV del lixiviat en H                                                                                                                                           | - SV del lixiviat en M                 |
| * STS del lixiviat en H                                                                                                                                          | * STS del lixiviat en M                |
| * SVS del lixiviat en H                                                                                                                                          | * SVS del lixiviat en M                |
| - AGV del lixiviat (acètic, propiònic, butíric, i-butíric, valèric, i-valèric, caproic, i-caproic, i heptanoic), tant en l'hidrolitzador com en el metanitzador. |                                        |

**Anàlisis finals:**

- |                                                                                                                                                                  |                                           |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------|
| - P del residu sòlid en H                                                                                                                                        | - P del residu sòlid en M                 |
| - P del lixiviat en H                                                                                                                                            | - P del lixiviat en M                     |
| - N <sub>total</sub> del residu sòlid en H                                                                                                                       | - N <sub>total</sub> en residu sòlid en M |
| - N <sub>total</sub> del lixiviat en H                                                                                                                           | - N <sub>total</sub> del lixiviat en M    |
| - Quantitat residu sòlid en H                                                                                                                                    | - Quantitat residu sòlid en M             |
| - Quantitat de lixiviat en H                                                                                                                                     | - Quantitat de lixiviat en M              |
| - SV del residu sòlid en H                                                                                                                                       | - SV del residu sòlid en M                |
| - SV del lixiviat en H                                                                                                                                           | - SV del lixiviat en M                    |
| - ST del residu sòlid en H                                                                                                                                       | - ST del residu sòlid en M                |
| - ST del lixiviat en H                                                                                                                                           | - ST del lixiviat en M                    |
| - N <sub>am</sub> del lixiviat en H                                                                                                                              | - N <sub>am</sub> del lixiviat de M       |
| - pH del lixiviat en H                                                                                                                                           | - pH del lixiviat en M                    |
| - AGV del lixiviat (acètic, propiònic, butíric, i-butíric, valèric, i-valèric, caproic, i-caproic, i heptanoic), tant en l'hidrolitzador com en el metanitzador. |                                           |

---

H = Hidrolitzador

M = Metanitzador

S'indiquen amb (\*) les realitzades només en la sèrie III.

La presa de mostra, que es realitza sempre després d'una alimentació, no ultrapassa mai els 5 mL per digestor, i el volum extret és reemplaçat per un volum igual d'aigua corrent bullida i reposada.

### 5.3. PROCÉS D'HIDRÒLISI AÏLLAT.

La idea d'aquesta etapa experimental és evitar la influència de la fase metanogènica sobre la hidrolítica, i establir una cinètica d'hidròlisi en funció del pH. Posteriorment, aquesta cinètica serà aplicada a l'ajust dels models globals de producció.

La temperatura de treball ha estat de 35 °C, i el sistema experimental emprat és el descrit en la secció 4.3.

#### 5.3.1. Elecció i caracterització del substrat i de l'inòcul.

Donat que l'experimentació en aquest procés ha coincidit en el temps amb el procés en dues fases a escala de planta pilot, s'ha emprat el mateix inòcul hidrolític i el mateix substrat per a ambdós processos. D'aquesta manera, el jaç boví procedent d'una granja de

**TAULA 5.11. Característiques del jaç emprat.**

ST (%)	30,75	SV (%)	25,41
SV (% dels ST)	82,62	pH <sub>solubilitzat</sub>	7,12
N <sub>am</sub> (%)	0,10	N <sub>total</sub> (%)	0,91
C (%)	12,61	S (%)	0,11
P (%)	0,14	AGV <sub>solubilitzat</sub> (%)	0,51
Cel·lulosa/Hemicel·lulosa (%)	13,27	Lignina (%)	2,79
Proteïna (%)	5,70	Inerts (%)	0,99



Masquefa (Barcelona), propietat de l'Ajuntament d'aquesta localitat, ha estat emprat com a biomassa inicial. Les característiques d'aquest jaç es presenten en la Taula 5.11.

### 5.3.2. Posta en marxa dels hidrolitzadors.

La posta en marxa d'aquests digestors ha consistit en omplir-los amb 60 g de jaç i 400 mL d'aigua tamponada; de la que 250 mL són d'aigua destil·lada i 150 mL són d'aigua corrent bullida i reposada.

Els diferents agents tamponants emprats per a cada pH de treball es detallen en la Taula 5.12.

La composició del substrat dels hidrolitzadors (igual per a tots els experiments) és la següent:

ST (%)	4,01	SV <sub>o</sub> (g)	15,25
SV (% dels ST)	82,64	Relació C/N/P	100/7,2/1,1

**TAULA 5.12. Solucions tampó emprades.**

<u>pH solució</u>	<u>Composició</u>	<u>Referència</u>
5,00	8,1024 g C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> ·H <sub>2</sub> O 6,2720 g NaOH (50 %) + 400 mL H <sub>2</sub> O	Panreac, 1986
5,20	4,0844 g KHC <sub>8</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> 0,4608 g NaOH + 400 mL H <sub>2</sub> O	I. M. Kolthoff et al. 1979
5,40	4,0844 g KHC <sub>8</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> 0,5456 g NaOH + 400 mL H <sub>2</sub> O	I. M. Kolthoff et al. 1979
5,60	4,0844 g KHC <sub>8</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> 0,6208 g NaOH + 400 mL H <sub>2</sub> O	I. M. Kolthoff et al. 1979

**TAULA 5.12. Solucions tampó emprades (continuació).**

<b>pH solució</b>	<b>Composició</b>	<b>Referència</b>
5,80	4,0844 g $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ 0,6767 g NaOH + 400 mL $\text{H}_2\text{O}$	I. M. Kolthoff et al. 1979
6,00	5,0104 g $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 5,0560 g NaOH (50 %) + 400 mL $\text{H}_2\text{O}$	Panreac, 1986
6,20	2,7217 g $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 0,1296 g NaOH + 400 mL $\text{H}_2\text{O}$	I. M. Kolthoff et al. 1979
6,40	2,7217 g $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 0,1856 g NaOH + 400 mL $\text{H}_2\text{O}$	I. M. Kolthoff et al. 1979
6,60	2,7217 g $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 0,2624 g NaOH + 400 mL $\text{H}_2\text{O}$	I. M. Kolthoff et al. 1979
6,80	2,7217 g $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 0,3584 g NaOH + 400 mL $\text{H}_2\text{O}$	I. M. Kolthoff et al. 1979
7,00	1,4088 g $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 5,6080 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ + 400 mL $\text{H}_2\text{O}$	Panreac, 1986
7,20	2,7217 g $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 0,5552 g NaOH + 400 mL $\text{H}_2\text{O}$	I. M. Kolthoff et al. 1979
7,40	2,7217 g $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 0,6256 g NaOH + 400 mL $\text{H}_2\text{O}$	I. M. Kolthoff et al. 1979
7,60	2,7217 g $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 0,6847 g NaOH + 400 mL $\text{H}_2\text{O}$	I. M. Kolthoff et al. 1979
7,80	2,7217 g $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 0,7247 g NaOH + 400 mL $\text{H}_2\text{O}$	I. M. Kolthoff et al. 1979
8,00	2,7712 g $\text{H}_3\text{BO}_3$ + 1,7841 g HCl 1,7872 g NaOH (50 %) + 400 mL $\text{H}_2\text{O}$	Panreac, 1986

### 5.3.3. Seguiment de la hidròlisi.

El seguiment d'aquest procés s'ha realitzat mitjançant l'anàlisi diària del pH i dels AGV del lixiviat dels digestors. Cada dia es buiden completament els hidrolitzadors, s'analitza el lixiviat, i s'omplen amb solució tampó nova i la massa microbiana del lixiviat anterior. La separació d'aquesta biomassa s'ha realitzat en dos passos. En el primer, el líquid de lixiviació es centrifuga 20 minuts a 5000 g, donant una fase líquida i fangs. En el segon pas, aquesta fase líquida es filtra al buit amb membrana MILLIPORE (tamany de porus = 0,45  $\mu\text{m}$ ) i filtre de profunditat (AP-20) que evita el col·lapse de la membrana. Els fangs procedents d'ambdós passos es barregen amb la nova solució a afegir (el mateix volum que l'extret) i s'addicionen a l'hidrolitzador. Així, s'aconsegueix simular un hipotètic metanitzador que elimina diàriament tots els AGV de l'hidrolitzador.

### 5.4. PROCÉS EN DUES FASES EN PLANTA PILOT.

L'estudi d'aquest procés s'ha efectuat a 35 °C en les dues fases de que ha constatat. Aquest estudi permetrà comprovar la bondat dels models ajustats en el procés a escala de laboratori.

#### 5.4.1. Elecció i caracterització del substrat i dels inòculs.

La quantitat de biomassa inicial necessària per a dur a terme l'estudi de digestió en planta pilot és força superior a la requerida en el procés de laboratori. Per això, s'ha cregut convenient emprar jaç en aquesta fase experimental. S'ha comentat anteriorment que la procedència d'aquest jaç és la mateixa que en la secció 5.3; i per tant, les seves característiques són les exposades en la Taula 5.11.

#### 5.4.2. Posta en marxa de la planta.

Novament, la posta en marxa d'aquesta planta pilot s'ha realitzat en dues etapes. En la primera s'aclimata la flora metanogènica, i en la segona es carrega l'hidrolitzador.

##### 5.4.2.1. Aclimatació de la flora metanogènica.

Per a realitzar aquesta aclimatació s'ha aprofitat l'inòcul dels metanitzadors emprats en l'experimentació a escala de laboratori. El contingut d'aquests s'ha buidat en un dipòsit de 50 L de capacitat, que conté els fragments d'esponja de poliuretà a colonitzar i que, posteriorment, configuraran el filtre del metanitzador. Prèviament, aquests fragments d'esponja han estat submergits en aigua destil·lada com aconsellen A. Wilkie i E. Colleran (1984).

El procediment seguit per a la reproducció de la biomassa i la colonització del medi de suport ha estat realitzat a 35 °C, i ha tingut una durada total d'un any. La Taula 5.13 indica l'evolució de la concentració d'AGV que s'ha mantingut en el dipòsit al llarg del temps. Cal tenir en compte que els AGV afegits sempre han estat neutralitzats amb NaHCO<sub>3</sub> fins a un pH de 7,0.

Una vegada transcorregut l'any de colonització, els fragments d'esponja s'han ubicat al seu destí definitiu; és a dir, al filtre del metanitzador. La resta del contingut del dipòsit s'ha abocat al fons d'aquest mateix digestor, que s'ha acabat d'omplir amb aigua, a 35 °C. Aquesta aigua també contenia 50 g d'urea, 750 g de K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, 500 g de NaCO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, 3000 g de NaHCO<sub>3</sub>, i una concentració d'AGV igual a l'emprada en el desenvolupament de la flora metanogènica al llarg dels mesos 9 i 10. En aquest moment s'ha posat en marxa el sistema de calefacció. La barreja s'ha mantingut estacionària 7 dies, després dels quals s'ha començat a alimentar el metanitzador amb una solució com l'indicada en la Taula 5.6. A diferència de l'experimentació en el laboratori, no s'ha alimentat glucosa ni peptona, i la concentració d'AGV ha estat l'emprada els dos darrers mesos de la fase de creixement.

Tal i com s'ha realitzat en els experiments a escala de laboratori, el procediment seguit per a la reducció del TRHM és l'exposat en la Taula 5.7, per bé que els valors del cabal alimentat s'han ajustat cara a obtenir la mateixa seqüència de TRHM.

#### 5.4.2.2. Càrrega de l'hidrolitzador.

La càrrega de l'hidrolitzador s'efectua abocant-hi 256,5 kg de jaç i 1650 L d'aigua a 35 °C, per la qual cosa s'han fet passar abans per l'escalfador d'aigua. Donat el considerable volum d'aire remanent en l'interior de l'hidrolitzador, una vegada tancat, s'extreu l'aire mitjançant un corrent de N<sub>2</sub>, el que facilitarà les condicions anaeròbiques. Arribat aquest punt, la composició en l'hidrolitzador és la que es presenta a continuació:

ST (%)	4,14	SV <sub>o</sub> (g)	65180
SV (% dels ST)	82,64	Relació C/N/P	100/5,9/1

Alhora, les característiques de l'inòcul metanogènic són molt similars a les de la Taula 5.5. A partir d'ara, no s'afageix cap més substància nutrient ni tamponant al sistema.

El següent pas consisteix en la barreja i homogeneïtzació del contingut de l'hidrolitzador, per a la qual cosa es recircula el

**TAULA 5.13. Concentració d'AGV en la colonització metanogènica.**

<u>temps</u> <u>(mesos)</u>	<u>Metanol</u> <u>(ppm)</u>	<u>Acètic</u> <u>(ppm)</u>	<u>Propiònic</u> <u>(ppm)</u>	<u>Butíric</u> <u>(ppm)</u>	<u>i-Butíric</u> <u>(ppm)</u>	<u>Valèric</u> <u>(ppm)</u>	<u>i-Valèric</u> <u>(ppm)</u>
1 i 2	1000						
3 i 4	1000	1000					
5 i 6	1000	1000	1000				
7 i 8		1500	1000	500	500		
9 i 10		2000	1000	600	500	250	250
11 i 12		2000	1200	750	500	500	250

lixiviat, fent-lo passar pel bescanviador de calor, al propi hidrolitzador.

Finalment, a les 72 h de recirculació, el lixiviat de l'hidrolitzador s'envia al metanitzador, de manera que el líquid que sobreexceix d'aquest darrer retorna a l'hidrolitzador.

El temps de retenció referit al cabal de recirculació, que ha estat de 1750 L/dia, per a l'operació d'aquesta planta ha quedat en 1,04 dies per a l'hidrolitzador, i en 0,38 dies per al metanitzador.

Val a dir que la concentració en  $SV_{suspesos}$  del jaç era del 0,18 %.

#### 5.4.3. Seguiment de la digestió i anàlisis finals.

El seguiment de la digestió i les anàlisis finals realitzades en el desenvolupament d'aquest procés s'efectuen d'acord amb la Taula 5.10. Cal dir que, en aquest cas, la presa de mostra diària ha estat de 25 mL per digestor, els quals no han estat reemplaçats donada la poca significació d'aquest volum.

En aquesta planta també s'ha volgut estudiar el possible gradient de temperatures en els digestors, en funció de l'alçada.

## **6. RESULTATS I DISCUSIÓ**

## 6.1. PROCÉS EN UNA FASE AMB RECIRCULACIÓ DE LIXIVIAT.

Aquesta secció conté els resultats experimentals, i llur interpretació, aconseguits mitjançant la digestió anaeròbica en una fase amb recirculació de lixiviat. El procés s'ha donat per acabat quan la concentració d'AGV en el lixiviat i la producció de  $\text{CH}_4$  arriben a valors prou baixos com per a provocar un alentiment considerable del procés.

### 6.1.1. Seguiment del procés.

#### 6.1.1.1. Producció de biogàs.

La producció diària de biogàs, en  $\text{L CH}_4/\text{kg SV}_0$  mesurats en condicions normals, per als quatre digestors de la sèrie experimental realitzada a  $25^\circ\text{C}$  es presenta en la Taula C.1 (Veure Apèndix C). Així mateix, la Taula C.2 reflecteix la producció diària obtinguda en la sèrie experimental realitzada a  $35^\circ\text{C}$ . Les Figures 6.1 i 6.2 presenten gràficament les dades que recullen ambdues taules. Per a una millor comparació entre les figures, s'ha preferit no ordenar-les segons la temperatura de treball, sinó segons la quantitat d'inòcul boví inicialment afegida.

La producció acumulada de biogàs, també en  $\text{L CH}_4/\text{kg SV}_0$  mesurats en condicions normals, es presenta en la Taula C.3 per a la sèrie experimental efectuada a  $25^\circ\text{C}$ , i en la Taula C.4 per a la sèrie experimental portada a cap a  $35^\circ\text{C}$ . En aquest cas, són les Figures 6.3 i 6.4 les que recullen en forma gràfica aquestes dades agrupades segons la quantitat inicial d'inòcul boví.

La Taula 6.1 resumeix la producció final, en litres de  $\text{CH}_4$ , i el contingut mig de  $\text{CH}_4$  en el biogàs, per a cada digester. També s'hi fa palesa la producció de biogàs (en litres) al final de la digestió i als 110 dies d'operació per a cada experiment, facilitant així la comparació entre ambdues temperatures de treball. En aquesta Taula 6.1 s'aprecia una dependència de la producció de  $\text{CH}_4$  amb el



contingut d'inòcul hidrolític (veure Taula 5.2), molt més notòria en l'operació a 35 °C. Ambdues temperatures assajades coincideixen en l'atribució del màxim valor, tant pel que fa al contingut mig en CH<sub>4</sub> com al valor mínim de producció de CH<sub>4</sub> i de biogàs, al digestor D<sub>3</sub>. Aquesta mateixa Taula 6.1 posa de manifest que en baixar la temperatura d'operació, les diferències de producció total de CH<sub>4</sub> que provoca una diferent concentració inicial d'inòcul hidrolític, es fan menys apreciables; però, les discrepàncies en el contingut mig de CH<sub>4</sub> del biogàs són lleugerament més acusades. Igualment, s'observa que una davallada en la temperatura de digestió provoca un augment del contingut de CO<sub>2</sub> en el biogàs.

En les Figures 6.1 i 6.2 pot apreciar-se com l'augment en la producció de CH<sub>4</sub> és força més progressiu quan s'opera a 25 °C. En la digestió realitzada a 35 °C es produeix un augment ràpid de la producció de CH<sub>4</sub> al llarg dels quatre primers dies, assolint un nivell de producció que es manté relativament constant els 30 - 40 dies següents, en funció del digestor. La davallada final en la producció també és força més lenta quan s'opera a 25 °C.

D'aquestes mateixes figures es desprèn que les cotes més elevades de producció assolides a 35 °C són superiors a les aconseguïdes quan s'opera a 25 °C, tret del digestor D<sub>2</sub>. Quan aquest digestor opera a 25 °C s'arriba a sobrepassar aquesta cota el dia 61,6 d'una forma molt puntual, però ràpidament torna a baixar la producció. En l'operació 35 °C d'aquest mateix digestor es mantenen valors de producció lleugerament inferiors al màxim assolit a 25 °C entre els dies 5 i 35 d'operació.

Tot i haver dotat als digestors amb el sistema de distribució de lixiviat descrit en la secció 4.1.2, en obrir els digestors per a efectuar les anàlisis finals es va observar la presència de zones de substrat poc degradades. El desplaçament per gravetat, o bé per l'impuls del líquid de lixiviat, d'alguna d'aquestes zones vers una part més accessible a la lixiviació, abans de finalitzar el procés de digestió, justificaria els augments de producció en els digestors D<sub>1</sub> (35 °C) i D<sub>4</sub> (35 °C) al voltant del dia 75 d'operació, i també les sobtades variacions de producció de biogàs que es donen en el digestor D<sub>1</sub> (25 °C) a partir del dia 150 d'operació.

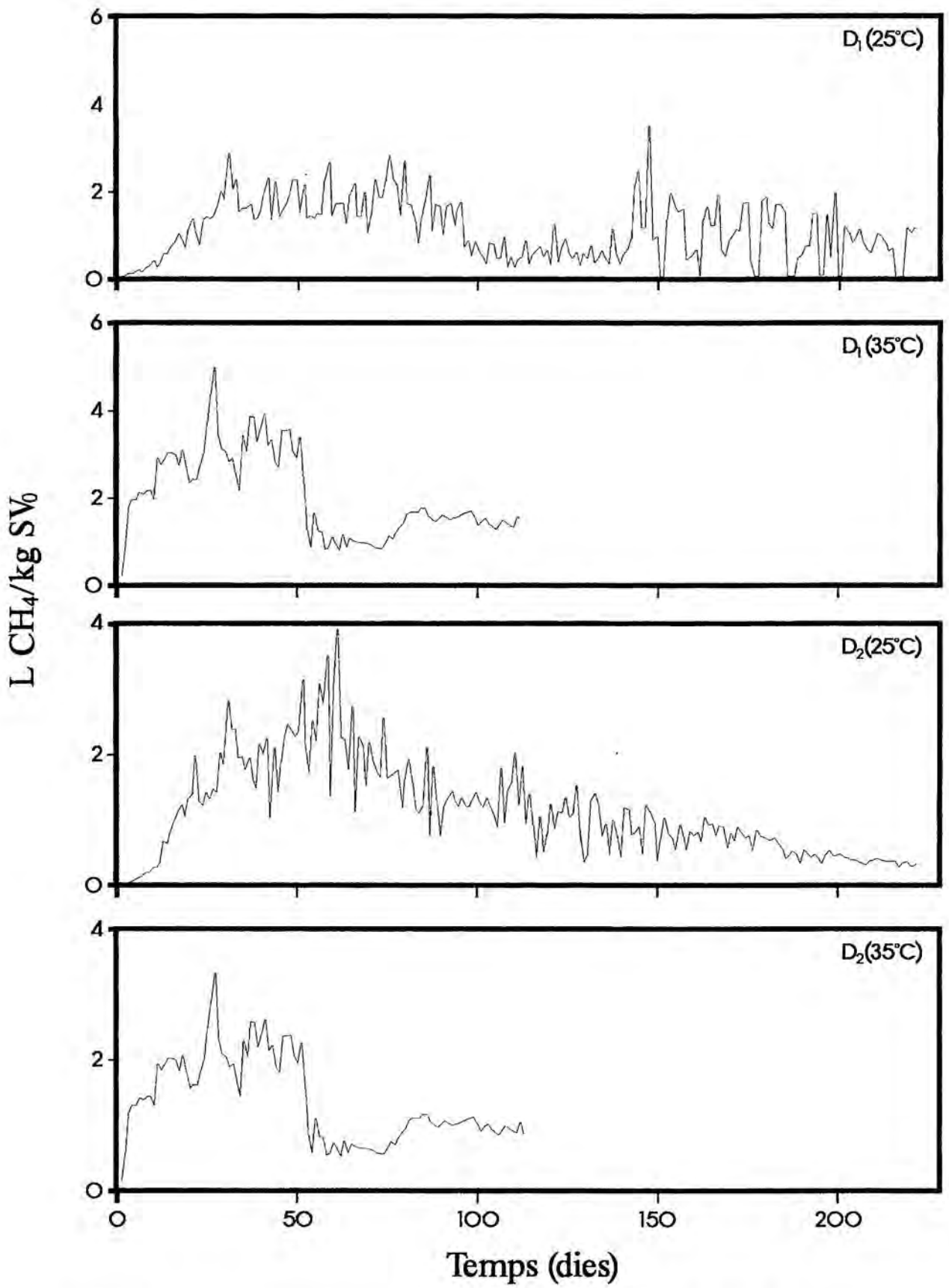


Figura 6.1. Producció diària dels digestors D<sub>1</sub> i D<sub>2</sub>.

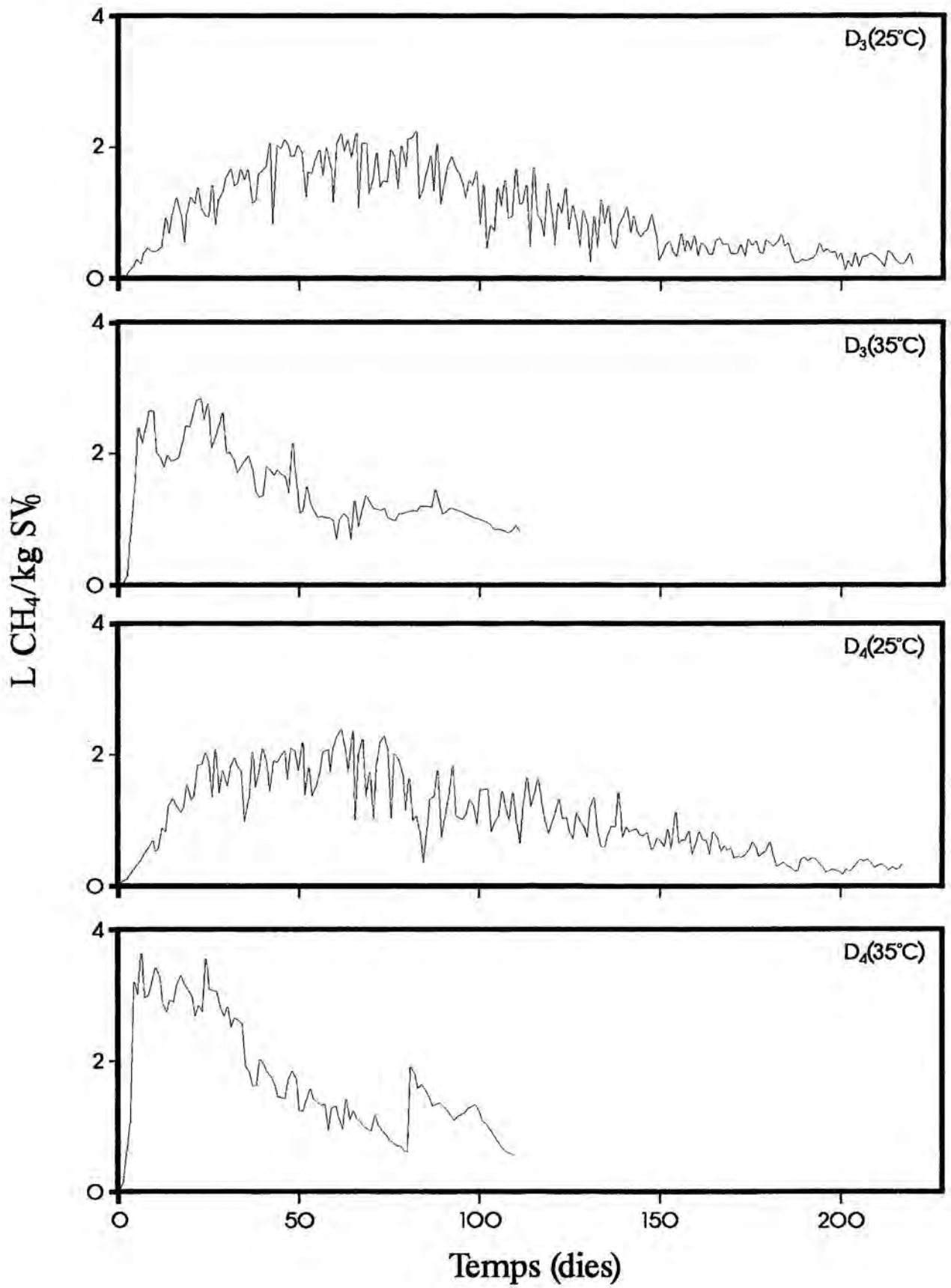


Figura 6.2. Producció diària dels digestors D<sub>3</sub> i D<sub>4</sub>.

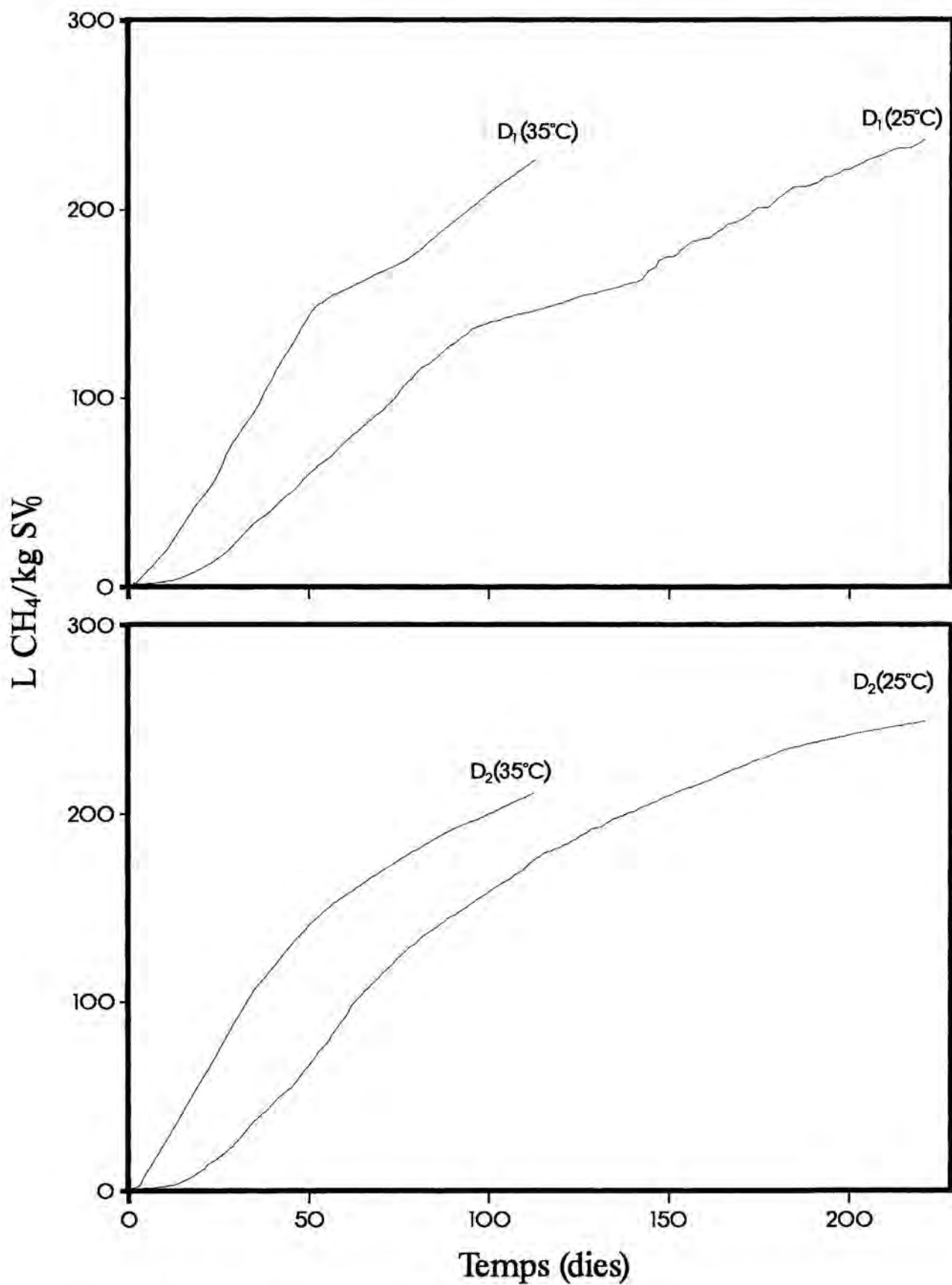


Figura 6.3. Producció acumulada dels digestors D<sub>1</sub> i D<sub>2</sub>.

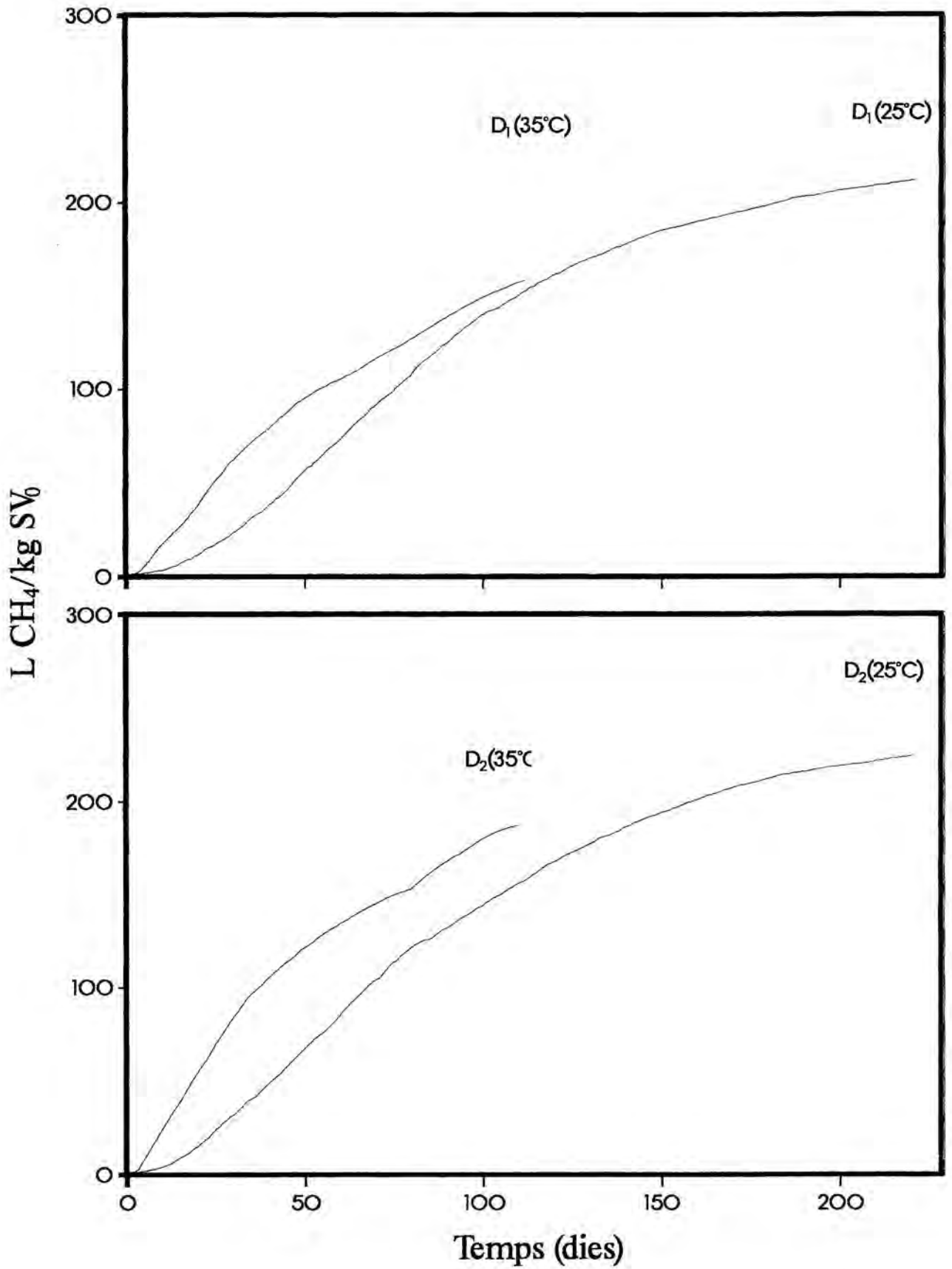


Figura 6.4. Producció acumulada dels digestors D<sub>3</sub> i D<sub>4</sub>.

Pel general, s'aprecia en aquestes figures una evolució diària més irregular en la producció de CH<sub>4</sub>, quan s'opera a 25 °C que quan s'opera a 35 °C. Pot observar-se també, que el període de màxima producció s'assoleix abans en operar a 35 °C que a 25 °C.

Les Figures 6.3 i 6.4 confirmen el ritme més uniforme de producció amb el temps en el cas de l'operació a 35 °C. En aquestes figures també s'aprecia que, d'haver deixat evolucionar més temps la digestió efectuada a 35 °C s'hauria superat el valor de la producció acumulada assolida en l'operació a 25 °C. De fet, al final de l'assaig a 35 °C s'obté un 95,4 % de la producció acumulada de CH<sub>4</sub> per al cas del digestor D<sub>1</sub> a 25 °C. Igualment per als digestors D<sub>2</sub>, D<sub>3</sub>, i D<sub>4</sub> a 35 °C s'obté un 83,4, 74,3, i 82,1 % respectivament del CH<sub>4</sub> acumulat en l'operació realitzada a 25 °C.

#### 6.1.1.2. Nitrogen amoniacal (N<sub>am</sub>).

L'evolució del N<sub>am</sub> amb el temps, en el líquid lixiviat, per a la sèrie experimental realitzada a 25 °C es presenta en la Taula C.5; i en la Taula C.6 per a la sèrie experimental efectuada a

**TAULA 6.1. Dades finals del procés.**

<u>Digestor</u>	<u>% mig en volum de CH<sub>4</sub> en el biogàs</u>	<u>producció total de CH<sub>4</sub> (L/kg SV<sub>0</sub>)</u>	<u>producció de CH<sub>4</sub> a 110 dies (L/kg SV<sub>0</sub>)</u>	<u>producció total de biogàs (L)</u>
D <sub>1</sub> (25 °C)	43	237,3	144,9	1537
D <sub>2</sub> (25 °C)	46	252,9	171,3	1405
D <sub>3</sub> (25 °C)	48	214,0	150,8	1161
D <sub>4</sub> (25 °C)	40	228,4	156,4	1438
D <sub>1</sub> (35 °C)	54	226,3	222,2	1123
D <sub>2</sub> (35 °C)	52	211,0	208,4	1006
D <sub>3</sub> (35 °C)	55	159,0	157,5	718
D <sub>4</sub> (35 °C)	50	187,5	187,5	915

35 °C (ambdues taules es presenten en l'Apèndix C). Aquestes dades s'han representat en la Figura 6.5.

En tot moment s'ha apreciat una concentració de  $N_{am}$  molt inferior a la considerada com tòxica (veure secció 2.2.3.7.1). Cal advertir la coherència existent entre el nivell de  $N_{am}$  i l'activitat dels microorganismes productors de biogàs, la qual cosa pot observar-se en les Figures 6.5, i 6.1 i 6.2. Així, mentre l'activitat metanogènica augmenta o es manté en un nivell força elevat, la concentració de  $N_{am}$  disminueix. En l'operació a 35 °C també s'observa un augment en la concentració de  $N_{am}$  quan la producció de biogàs comença a disminuir.

Si es comparen les corbes experimentals de concentració de  $N_{am}$ , per a les temperatures de 25 °C i de 35 °C, (veure Figura 6.5), pot observar-se un comportament més uniforme en el cas de l'operació a la temperatura inferior, la qual cosa pot estar provocada per un alentiment en la degradació del substrat. Cal destacar l'augment sobtat d'aquest paràmetre al voltant del dia 60 d'operació, quan es treballa a 35 °C, especialment en el digestor  $D_1$ . Aquest fet es correspon amb una davallada en la producció de biogàs (veure Figures 6.1 i 6.2) i amb una important disminució del contingut en SV (veure Figura 6.8).

#### 6.1.1.3. pH.

L'evolució del pH en el lixiviat es mostra en la Taula C.7 i en la Taula C.8 per a les sèries experimentals realitzades a 25 °C i a 35 °C, respectivament. La Figura 6.6 dóna forma a aquesta evolució del pH amb el temps d'operació.

Per a una mateixa temperatura de treball, el comportament del pH és força similar i tendeix a un valor igual per als quatre digestors. Tot i que a ambdues temperatures el pH final és similar, aquest valor sembla dependre més de la temperatura de treball que del grau de degradació del substrat o de la concentració inicial d'indòcul boví. Així, si bé la sèrie experimental realitzada a 25 °C presenta un residu més degradat, en el cas del digestor  $D_1$  el grau de degradació és força similar, mentre que el valor final del pH és més semblant al

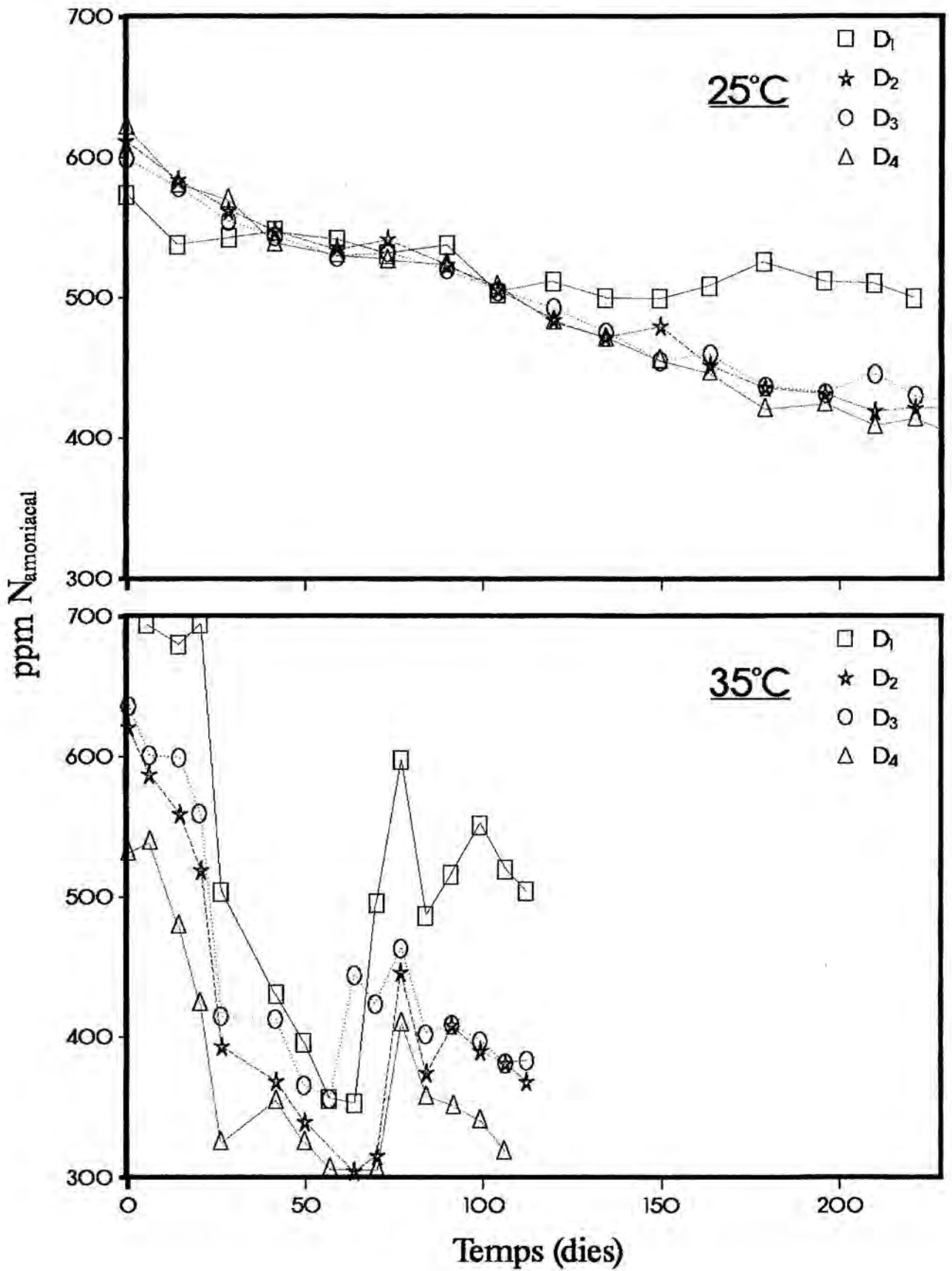


Figura 6.5. Evolució del N<sub>am</sub> a ambdues temperatures.



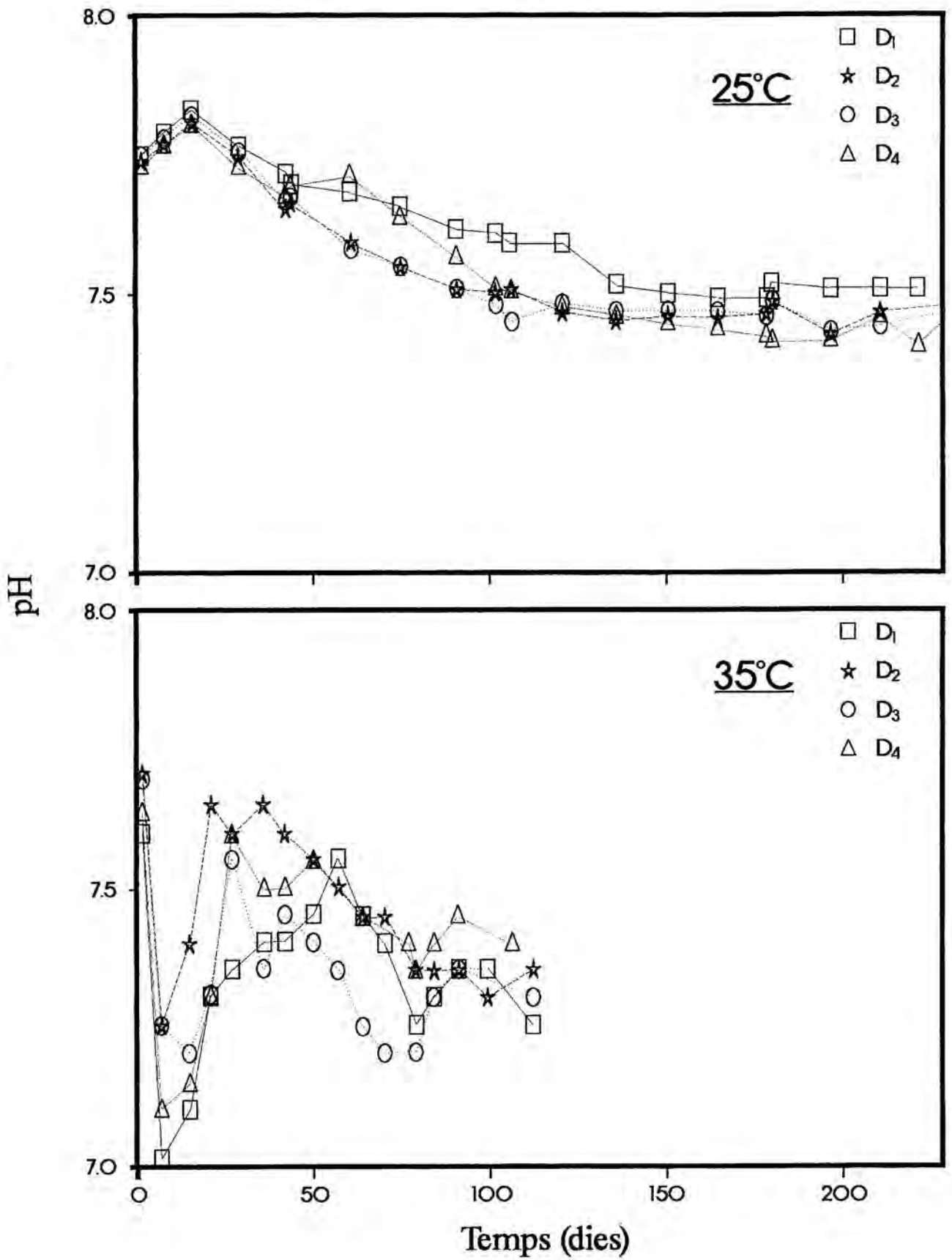


Figura 6.6. Evolució del pH a ambdues temperatures.

de la resta de digestors de la mateixa sèrie experimental que no pas a un hipotètic valor propi de les condicions del digestor  $D_1$ .

Aquest valor de pH al que tendeix l'operació a una temperatura determinada s'atribueix als diferents microorganismes estabilitzats a cada temperatura (veure secció 2.2.3.1). La flora estabilitzada repercuteix en la síntesi dels AGV; de manera que a baixes temperatures s'obté una ramificació més elevada d'aquests àcids.

Els valors finals de pH que s'han obtingut són força coincidents amb els indicats per diferents autors a la bibliografia (D. J. Hills, 1980; W. J. Jewell, 1982; J. R. Fischer et al., 1983). Així, pot pensar-se en emprar aquest valor final com a paràmetre indicatiu del final de la digestió.

Com en el cas del  $N_{am}$ , pot observar-se una evolució més uniforme del pH a la temperatura de treball inferior. Tot i això, la diferència més important entre el comportament a ambdues temperatures rau en els primers 20 dies d'operació, donat que el pH inicial en ambdós casos era proper a 7,7. D'aquesta manera, mentre l'evolució a 25 °C és d'una paulatina i constant davallada, a 35 °C es produeix una davallada important del pH en els primers dies per la ràpida producció d'AGV a aquesta temperatura i l'encara escassa aclimatació dels microorganismes productors de biogàs; posteriorment, el sistema s'estabilitza i el pH del lixiviat torna a pujar assolint pràcticament els mateixos valors que en l'operació a 25 °C.

#### 6.1.1.4. Sòlids.

El contingut en ST i SV (respecte dels ST) en el líquid de lixiviat dels diferents digestors s'assenyala en la Taula C.9 per a l'operació a 25 °C, i en la Taula C.10 per a l'operació a 35 °C. En les Figures 6.7 i 6.8 s'hi representen les dades d'aquestes taules.

Pel que fa a la concentració de ST en el lixiviat, torna a contemplar-se una evolució més uniforme en el cas de la temperatura més baixa assajada, en la que no s'observen unes ziga-zagues tant abruptes com en l'operació a 35 °C.

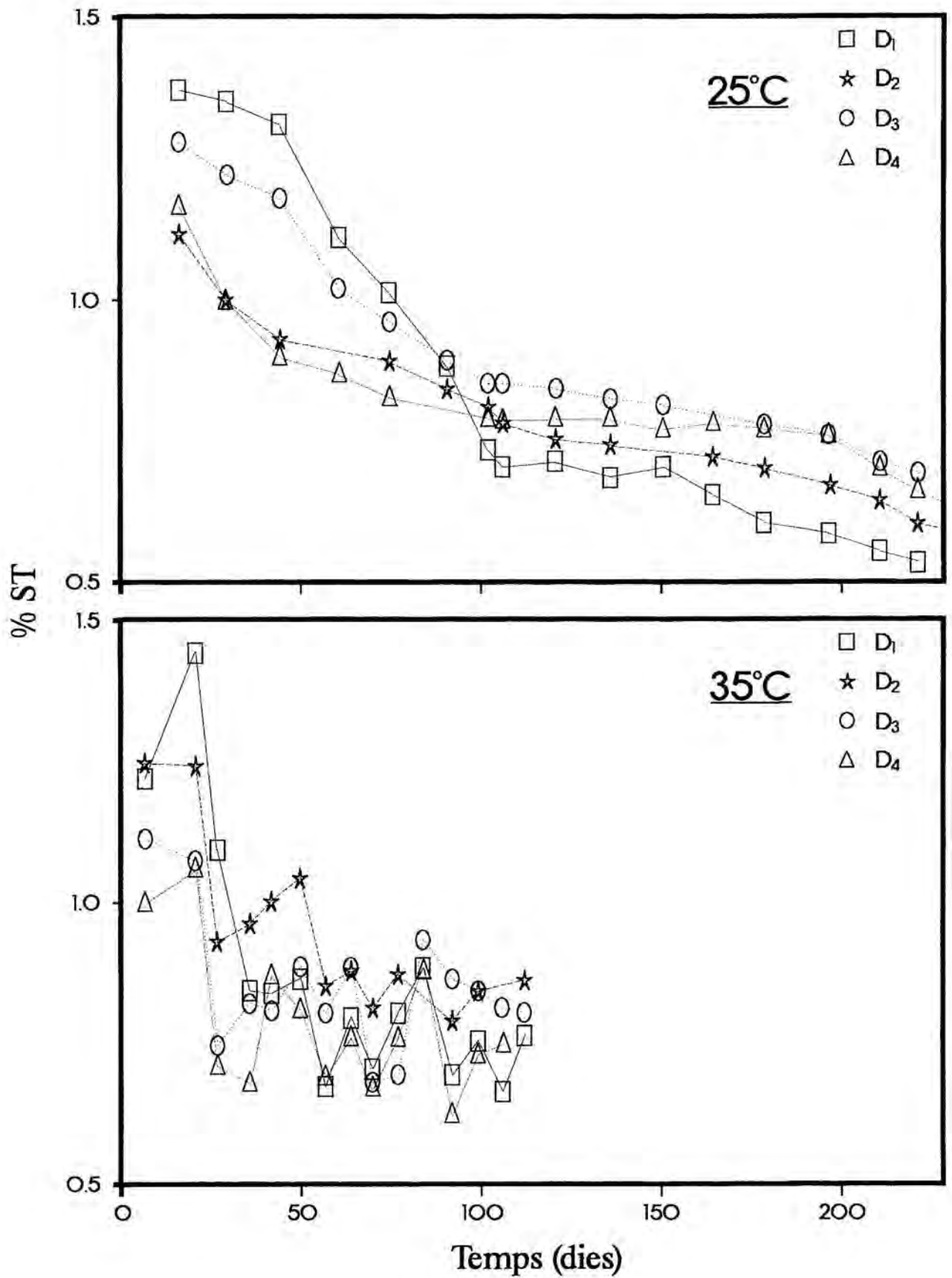


Figura 6.7. Evolució dels ST a ambdues temperatures.

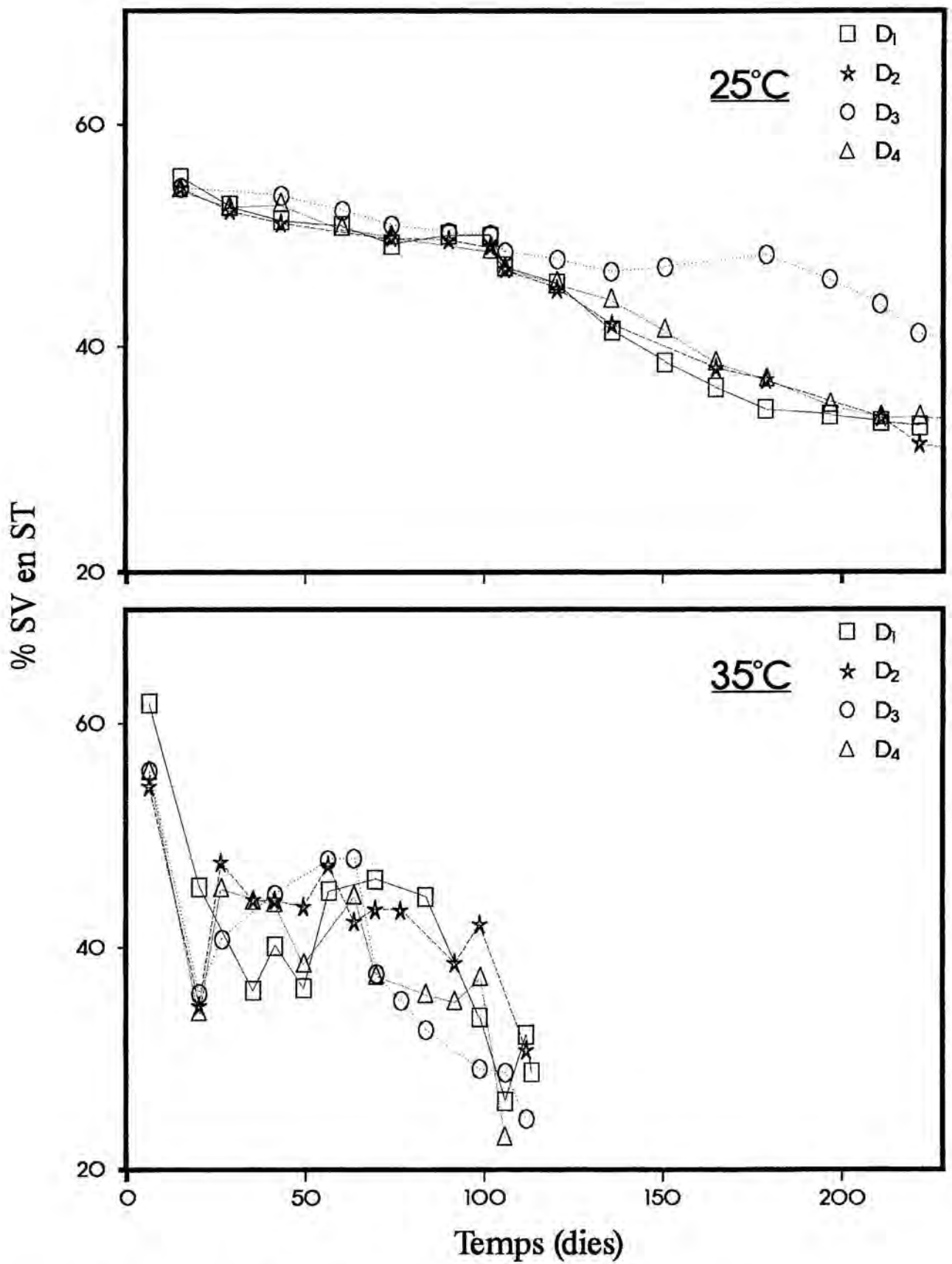


Figura 6.8. Evolució dels SV respecte dels ST a ambdues temperatures.

Cal observar la disminució progressiva de SV en el lixiviat al llarg de tota l'operació, els quals passen d'un 55 % (respecte dels ST) a un 32 % en el cas de l'operació a 25 °C, i a un 25 % quan la temperatura de treball és de 35 °C.

Quan s'opera a 35 °C, el digestor D<sub>3</sub> experimenta un augment dels SV mentre baixa la producció (des del dia 30 al 65), el que indica que la fase metanogènica actua com a etapa limitant del procés. A continuació, quan la producció de CH<sub>4</sub> augmenta lleugerament, els SV disminueixen de forma notable; és a dir, que en aquest moment cal considerar que l'etapa limitant de la digestió és la solubilització de la matèria orgànica, donat que els SV es converteixen en biogàs a una velocitat superior a la que aquests són solubilitzats per la recirculació del lixiviat.

A aquesta mateixa temperatura d'operació, s'aprecia, en el digestor D<sub>4</sub>, un comportament similar al del digestor D<sub>3</sub> al llarg de la primera meitat de l'experiment. Manté el nivell de SV coincidint amb el pic de producció de CH<sub>4</sub> (veure Figura 6.2), per a disminuir ambdós dràsticament els darrers dies. Això sembla indicar que, en els primers dies, l'etapa metanogènica limita la velocitat del procés; però en canvi, no ho fa en els darrers dies. Si la producció de CH<sub>4</sub> augmenta i la concentració de SV roman constant és una indicació de que la solubilització del substrat és bona. Ara bé, posteriorment, el contingut en SV i la producció de CH<sub>4</sub> baixen, el que suggereix que la producció de biogàs té lloc per esgotament del contingut orgànic del lixiviat. Així, en la fase final, l'etapa limitant del procés és la solubilització hidrolítica del substrat, per l'esgotament total o parcial del propi substrat.

En el cas de l'operació a 35 °C, els ST són eliminats del líquid, majoritàriament al llarg del primer mes i mig d'experiment, mentre que en el cas de l'operació a 25 °C, aquest període es fa extensiu als 3 primers mesos. Posteriorment, el nivell de ST es manté aproximadament constant. Aquest fet, unit a la progressiva reducció dels SV, condueix a un augment de sòlids inerts, constituïts bàsicament per lignina no solubilitzada i sals minerals en solució.

#### 6.1.1.5. AGV.

Les concentracions d'AGV en el lixiviat per als quatre digestors, a 25 °C i a 35 °C, s'indiquen en la Taula C.11 i en la Taula C.12 respectivament. La Figura 6.9 complementa aquestes taules.

Pot observar-se, en tots els digestors, l'existència d'una certa relació directa entre la producció de CH<sub>4</sub> i la concentració d'AGV en el lixiviat.

El comportament dels AGV difereix del d'altres paràmetres d'operació ja comentats, donat que tant a 25 °C com a 35 °C presenta una evolució igualment uniforme. Això, però, no evita la superior acumulació inicial d'AGV que es produeix en operar a 35 °C, degut a l'increment d'activitat hidrolítica i acidogènica en augmentar la temperatura de treball. Als 20 dies d'operació, la concentració d'AGV ja és fins i tot menor que en l'experiment realitzat a 25 °C, el que indica que l'activitat metanogènica també és superior a 35 °C.

Cal advertir que la concentració d'AGV s'ha comptabilitzat com la suma aritmètica dels àcids exposats en la Taula 5.3.

L'evolució d'aquest paràmetre amb el temps i la seva relació amb la producció de biogàs, tant a nivell qualitatiu com quantitatiu, fa pensar en l'optimització de la producció d'AGV; bé sigui millorant l'homogeneïtzació a l'interior del digester, o bé utilitzant un sistema més eficaç com podria ésser el de dues fases.

#### 6.1.1.6. Nitrogen total.

Es disposa de poques dades d'aquest paràmetre d'operació (veure Taula 6.2 per als quatre digestors que operen a 25 °C, i Taula 6.3 per als que operen a 35 °C), però pot observar-se que es manté en un nivell força constant al llarg de tota l'experimentació a ambdues temperatures.

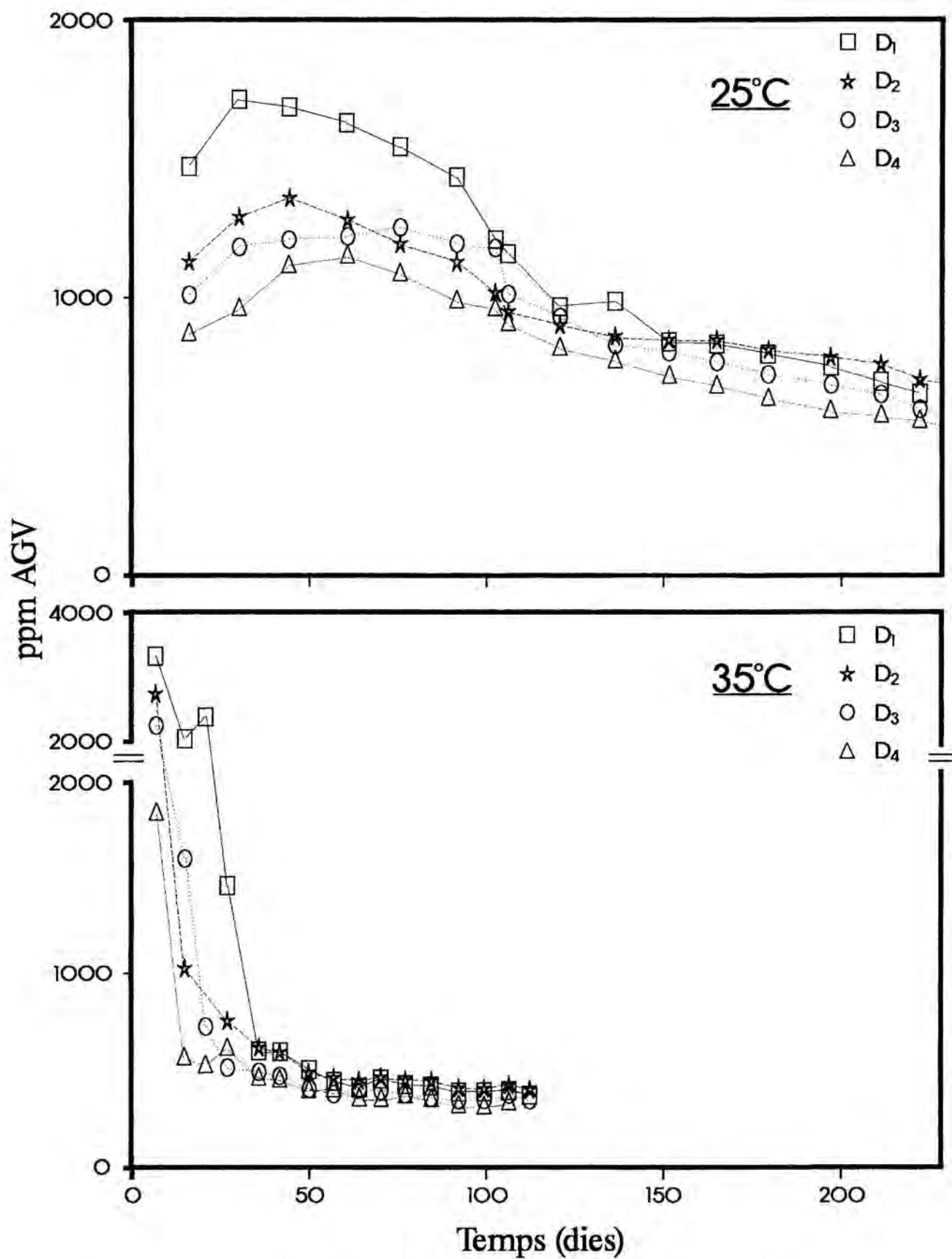


Figura 6.9. Evolució dels AGV a ambdues temperatures.

### 6.1.2. Balanç de matèria.

Dels valors exposats en les Taules 5.1 i 5.2 s'obtenen les quantitats inicials de ST, SV, i  $N_{total}$  afegides a cada digestor. Aquestes quantitats es resumeixen en la Taula 6.4.

Per a tancar el balanç de matèries de cadascun d'aquests components cal conèixer les quantitats que resten en els digestors en acabar el procés. Aquestes dades finals, així com la seva diferència amb els valors inicials, es presenten en la Taula 6.5 per als ST, en la Taula 6.6 per als SV, i en la Taula 6.7 per al  $N_{total}$ .

TAULA 6.2.  $N_{total}$  en el lixiviat (temperatura d'operació = 25 °C).

temps (dies)	ppm $N_{total}$			
	D1	D2	D3	D4
60,63	831	729	781	717
90,75	799	751	777	731
120,69	764	745	759	747
150,76	---	713	746	728
196,74	794	719	752	733
237,67	---	711	759	721

TAULA 6.3.  $N_{total}$  en el lixiviat (temperatura d'operació = 35 °C).

temps (dies)	ppm $N_{total}$			
	D1	D2	D3	D4
36,00	725	590	630	540
92,00	729	695	665	565



De la Taula 6.7 es desprèn que, com ja s'ha comentat, el  $N_{total}$  es manté força constant al llarg de tota la digestió, donat que la màxima diferència entre el  $N_{total}$  afegit i el  $N_{total}$  que resta en els digestors és de 4 g. Aquesta quantitat, en el pitjor dels casos, representa un 7 % encara no del valor inicialment afegit; diferència

**TAULA 6.4. Quantitats inicials afegides als digestors.**

Digestor	$ST_0$ (g)	$SV_0$ (g)	$(N_{total})_0$ (g)
D <sub>1</sub> (25 °C)	2990	2764	59
D <sub>2</sub> (25 °C)	2772	2587	47
D <sub>3</sub> (25 °C)	2709	2536	44
D <sub>4</sub> (25 °C)	2660	2496	41
D <sub>1</sub> (35 °C)	2939	2726	107
D <sub>2</sub> (35 °C)	2730	2553	77
D <sub>3</sub> (35 °C)	2646	2483	65
D <sub>4</sub> (35 °C)	2603	2447	59

**TAULA 6.5. Quantitats finals de ST en els digestors.**

Digestor	ST en el residu sòlid (g)	ST en el lixiviats final (g)	ST globals (g)	$ST_0 - ST_{finals}$ (g)
D <sub>1</sub> (25 °C)	690	63	753	2237
D <sub>2</sub> (25 °C)	661	90	751	2021
D <sub>3</sub> (25 °C)	878	151	1029	1680
D <sub>4</sub> (25 °C)	456	70	526	2134
D <sub>1</sub> (35 °C)	1346	141	1487	1452
D <sub>2</sub> (35 °C)	1258	159	1417	1313
D <sub>3</sub> (35 °C)	1516	152	1668	978
D <sub>4</sub> (35 °C)	1233	145	1378	1225

que tant pot ésser atribuïda a la pèrdua de N en forma amoniacal a través dels conductes de gas, com a la pèrdua de N en prendre les mostres oportunes al llarg de tota l'experimentació, com al propi error experimental en efectuar les anàlisis corresponents.

**TAULA 6.6. Quantitats finals de SV en els digestors.**

Digestor	SV en el residu sòlid (g)	SV en el lixiviat final (g)	SV globals (g)	SV <sub>o</sub> - SV <sub>finals</sub> (g)
D <sub>1</sub> (25 °C)	540	21	561	2203
D <sub>2</sub> (25 °C)	442	25	467	2120
D <sub>3</sub> (25 °C)	661	40	701	1835
D <sub>4</sub> (25 °C)	321	24	345	2151
D <sub>1</sub> (35 °C)	1153	45	1198	1528
D <sub>2</sub> (35 °C)	989	48	1037	1516
D <sub>3</sub> (35 °C)	1344	37	1381	1102
D <sub>4</sub> (35 °C)	1069	33	1102	1345

**TAULA 6.7. Quantitats finals de N<sub>total</sub> en els digestors.**

Digestor	N <sub>total</sub> en el residu sòlid (g)	N <sub>total</sub> en el lixiviat final (g)	N <sub>total</sub> global (g)	(N <sub>total</sub> ) <sub>o</sub> - (N <sub>total</sub> ) <sub>final</sub> (g)
D <sub>1</sub> (25 °C)	49	6	55	4
D <sub>2</sub> (25 °C)	37	6	43	4
D <sub>3</sub> (25 °C)	35	7	42	2
D <sub>4</sub> (25 °C)	33	5	38	3
D <sub>1</sub> (35 °C)	90	14	104	3
D <sub>2</sub> (35 °C)	61	12	73	4
D <sub>3</sub> (35 °C)	49	12	61	4
D <sub>4</sub> (35 °C)	44	12	56	3

Pel que fa al balanç de ST i al de SV, caldrà conèixer abans la producció global de biogàs per a cada digestor. Aquestes dades es resumeixen en la Taula 6.8.

De la massa total de biogàs produït (Taula 6.8) i de la diferència entre els valors inicial i final de ST (Taula 6.5) i de SV (Taula 6.6) es desprèn que la matèria eliminada és del mateix ordre que la quantitat de biogàs generat, amb el que pot donar-se per tancat el balanç de matèria referit a aquests components.

Si es calcula la degradació aconseguida en cada digestor, tant als 110 dies d'operació (calculada a partir del biogàs recollit) com al final de la digestió (calculada mitjançant un balanç de SV) s'obtenen les dades presentades en la Taula 6.9. En aquesta taula s'observa que la degradació dels SV a 25 °C és significativament superior a l'aconseguida a 35 °C, però el temps d'operació també ha estat molt més elevat. Així, cal esmentar que per a obtenir les quantitats de biogàs i de CH<sub>4</sub> per kg de SV aconseguides en els 113 dies que ha durat l'operació a 35 °C, han estat necessaris 150 i 202 dies respectivament, per al digestor D<sub>1</sub>, en l'operació a 25 °C. Igualment, en l'operació a 25 °C del digestor D<sub>2</sub>, han calgut 152 dies per a obtenir la mateixa quantitat de CH<sub>4</sub> per kg de SV i 144 dies per

**TAULA 6.8. Producció total de biogàs en els diferents digestors.**

Digestor	CH <sub>4</sub> (L)	CH <sub>4</sub> (g)	CO <sub>2</sub> (L)	CO <sub>2</sub> (g)	biogàs (g)
D <sub>1</sub> (25 °C)	656	469	881	1731	2200
D <sub>2</sub> (25 °C)	641	458	764	1501	1959
D <sub>3</sub> (25 °C)	554	396	607	1192	1588
D <sub>4</sub> (25 °C)	570	407	868	1705	2112
D <sub>1</sub> (35 °C)	617	441	506	994	1435
D <sub>2</sub> (35 °C)	539	385	467	917	1302
D <sub>3</sub> (35 °C)	395	282	323	635	917
D <sub>4</sub> (35 °C)	459	328	456	896	1224

a igualar la producció total de biogàs. En el digester D<sub>3</sub> s'arriba als valors finals de producció de biogàs i de CH<sub>4</sub> per kg de SV, de l'operació a 35 °C, en 115 i 129 dies respectivament. Finalment, en el digester D<sub>4</sub>, el de menor quantitat d'inòcul boví, s'igualava la producció de biogàs en 128 dies i la de CH<sub>4</sub> per kg de SV en 142 dies.

Aquestes dades semblen indicar que en un marge estret per a la concentració d'inòcul boví, al voltant de la concentració emprada en el digester D<sub>3</sub>, resulta gairebé igual de favorable l'operació a 25 °C com a 35 °C. En allunyar-se d'aquestes concentracions d'inòcul boví, tant per excés com per defecte, la producció de biogàs amb el temps i, sobre tot, la de CH<sub>4</sub> per kg de SV, són força més favorables a la temperatura de 35 °C.

Cal assenyalar que si a la temperatura inferior s'obté una quantitat global de biogàs més elevada, també la concentració de CO<sub>2</sub> és superior, el que empobreix la qualitat del biogàs obtingut.

**TAULA 6.9. Degradació dels SV aconseguida en cada digester.**

<b>Digester</b>	<b>% degradació SV</b>	
	<b>110 dies d'operació</b>	<b>final digestió</b>
D <sub>1</sub> (25 °C)	42	80
D <sub>2</sub> (25 °C)	47	82
D <sub>3</sub> (25 °C)	44	72
D <sub>4</sub> (25 °C)	51	86
D <sub>1</sub> (35 °C)	56	56
D <sub>2</sub> (35 °C)	60	60
D <sub>3</sub> (35 °C)	45	45
D <sub>4</sub> (35 °C)	55	55

### 6.1.3. Cinètica del procés.

#### 6.1.3.1. Càlcul de $B_0$ .

Com s'ha comentat en la secció 2.4, si es representa la producció acumulada de  $CH_4$  front a l'invers del temps, pot obtenir-se la generació teòrica de  $CH_4$  a temps infinit ( $B_0$ ) per prolongació de la línia de producció fins a l'eix d'abcises. Això és el que s'ha fet en les Figures 6.10 i 6.11, i els resultats s'exposen en la Taula 6.10.

El valor exacte de la producció de  $CH_4$  a temps infinit s'ha trobat mitjançant l'ajust per mínims quadrats dels darrers punts de cada experiment. El nombre de punts emprats per a cadascun dels ajustos es presenta en la Taula 6.10, i és el conjunt de punts que en les Figures 6.10 i 6.11 queda a l'esquerra de la creu marcada al gràfic. El criteri emprat en l'elecció d'aquest nombre de punts ha estat el de triar aquells punts que en les gràfiques de producció acumulada de  $CH_4$  estiguin visualment alineats. Tot i això, s'ha procurat escollir un nombre de punts similar per a tots els digestors d'una mateixa sèrie. La Taula 6.10 també presenta els diferents valors del coeficient  $r$  per a cadascun dels ajustos.

TAULA 6.10. Valors de la producció de  $CH_4$  a temps infinit.

<u>Digestor</u>	<u><math>B_0</math> (L <math>CH_4</math>/kg <math>SV_0</math>)</u>	<u>coeficient <math>r</math></u>	<u>Número de punts per a l'ajust</u>
$D_1$ (25 °C)	367,88	0,9984	76
$D_2$ (25 °C)	323,57	0,9948	76
$D_3$ (25 °C)	267,21	0,9957	76
$D_4$ (25 °C)	281,05	0,9974	76
$D_1$ (35 °C)	353,58	0,9985	27
$D_2$ (35 °C)	285,53	0,9969	27
$D_3$ (35 °C)	238,85	0,9999	28
$D_4$ (35 °C)	281,29	0,9988	30

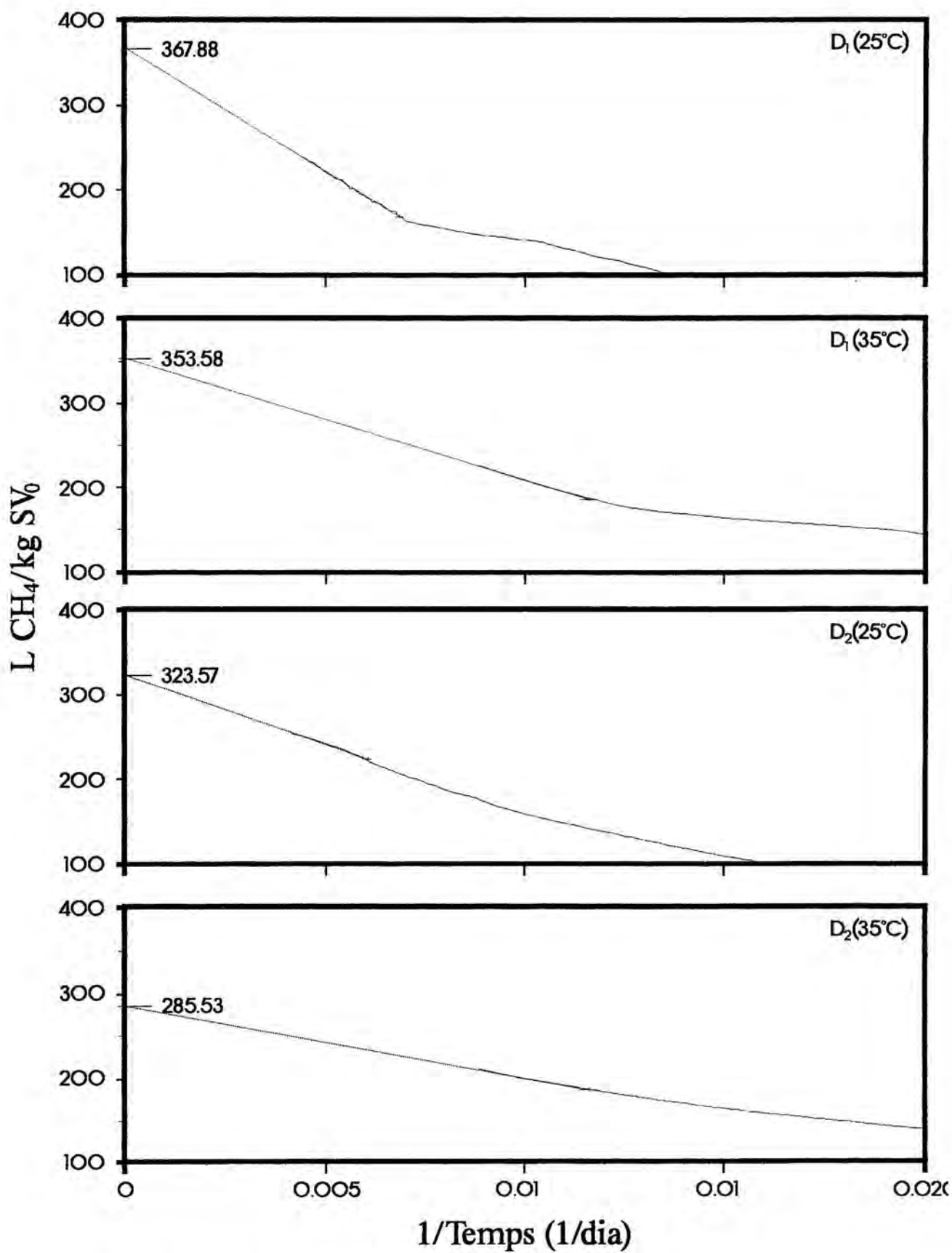


Figura 6.10. Càlcul de  $B_0$  per als digestors  $D_1$  i  $D_2$ .

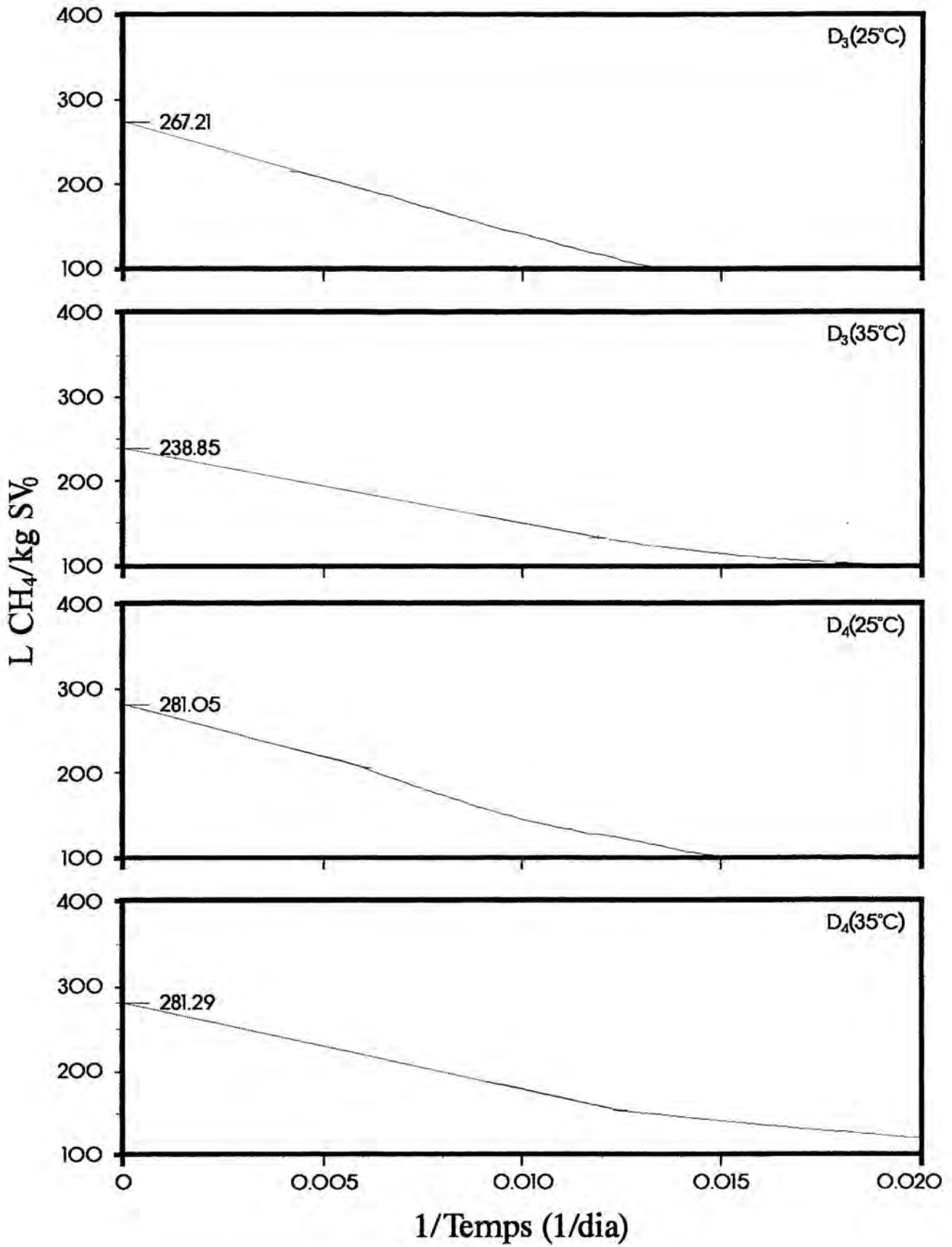


Figura 6.11. Càlcul de  $B_0$  per als digestors  $D_3$  i  $D_4$ .

Els valors calculats de  $B_0$  són força concordants amb altres valors bibliogràfics (A. G. Hashimoto i R. L. Hruska, 1983). Pot observar-se en la Taula 6.10 que aquests valors presenten una uniformitat lleugerament superior en el cas de l'operació a 25 °C que en el de l'operació a 35 °C, probablement perquè la degradació de la matèria orgànica també ha estat superior.

Arribat aquest punt, pot establir-se una relació entre  $B_0$  i el contingut d'inòcul boví inicial de cada digester per a les dues temperatures assajades. La Taula 6.11 i la Figura 6.12 presenten la relació entre ambdós paràmetres. S'ha cregut oportú no representar la quantitat d'inòcul boví inicial sinó la fracció de SV que aporta aquest inòcul al conjunt de SV inicial, que és la dada presentada en la taula i figura esmentades. Mitjançant un ajust per mínims quadrats d'aquestes dades s'obté una recta per a cada temperatura de treball. Així, a 25 °C ( $r = 0,94$ ), s'obté una ordenada a l'origen de  $265 \pm 14$ , i a 35 °C ( $r = 0,88$ ), aquest valor baixa fins a  $246 \pm 20$ . En el

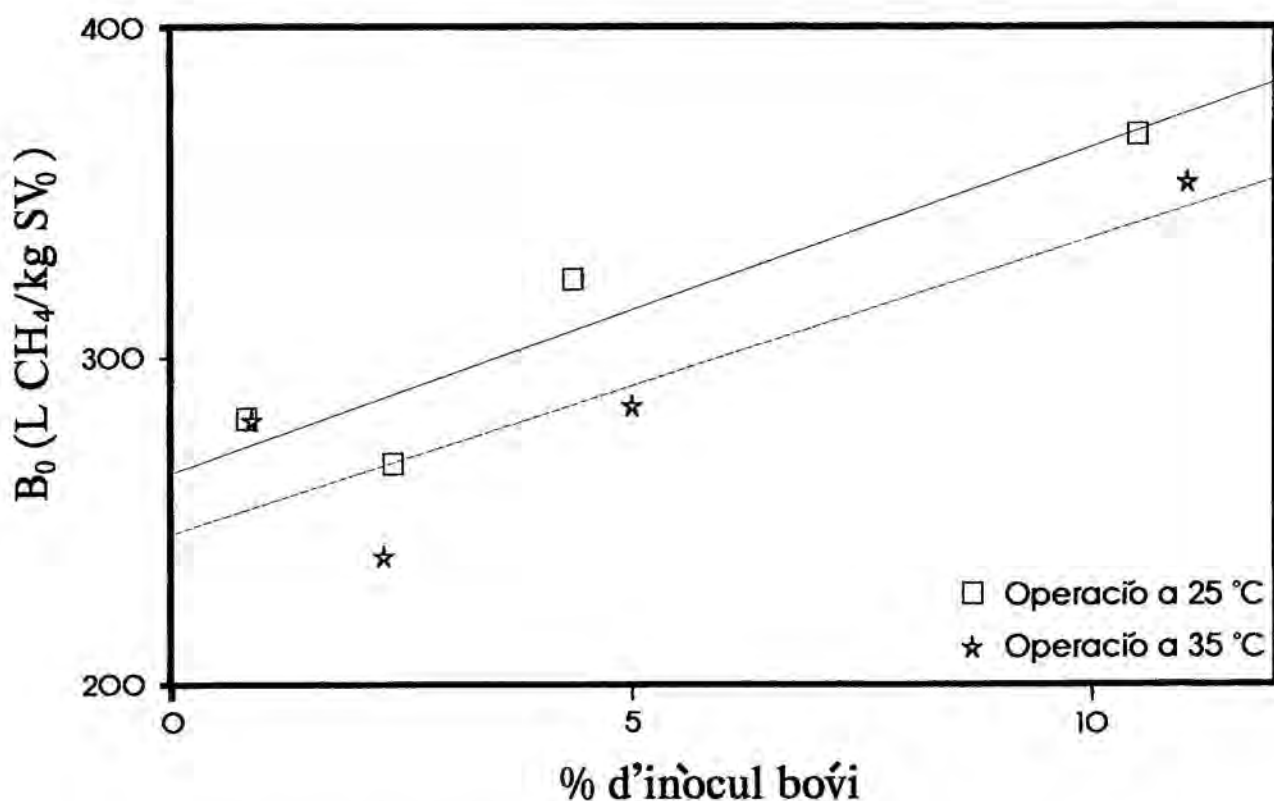


Figura 6.12. Relació entre la quantitat d'inòcul boví i  $B_0$ .



primer cas, el valor del pendent és de  $10 \pm 2$ , i en el segon de  $9 \pm 3$ . El valor de l'ordenada a l'origen correspon a la producció de biogàs a temps infinit que té la palla sense inòcul boví. Aquest valor, segons A. G. Hashimoto i R. L. Hruska (1983), és de  $260 \text{ L CH}_4/\text{kg SV}_0$ , i cau dins dels marges d'error dels valors calculats.

### 6.1.3.2. Model cinètic.

Les Figures 6.10 i 6.11 semblen indicar una producció exponencial respecte del temps. L'expressió més sencilla d'aquest tipus de producció és la del model cinètic de primer ordre per al substrat (equació 2.30), tractat en la secció 2.4.3. Si es pren la segona forma de l'equació 2.32 i es representa el membre logarítmic front al temps s'obtenen les Figures 6.13 i 6.14, on la línia contínua representa els valors experimentals, i la línia recta discontinua representa el model ajustat. Els valors obtinguts en l'ajust del model de primer ordre es presenten en la Taula 6.12. Aquests valors semblen indicar que la constant cinètica de primer ordre,  $k$ , augmenta en fer-ho la temperatura de treball. També pot observar-se que mentre a  $25^\circ\text{C}$  existeix un parallelisme entre la

**TAULA 6.11. Relació entre la quantitat d'inòcul boví i  $B_0$ .**

<u>Digestor</u>	<u><math>B_0</math> (L <math>\text{CH}_4/\text{kg SV}_0</math>)</u>	<u>% de SV aportats per l'inòcul boví (g)</u>
$D_1(25^\circ\text{C})$	367,88	10,52
$D_2(25^\circ\text{C})$	323,57	4,37
$D_3(25^\circ\text{C})$	267,21	2,41
$D_4(25^\circ\text{C})$	281,05	0,82
$D_1(35^\circ\text{C})$	353,58	11,05
$D_2(35^\circ\text{C})$	285,53	5,01
$D_3(35^\circ\text{C})$	238,85	2,31
$D_4(35^\circ\text{C})$	281,29	0,87

constant cinètica i el contingut d'inòcul boví de cada digestor, a 35 °C aquesta relació es trenca en el digestor D<sub>2</sub>. Els valors obtinguts per a les diferents constants també estan d'acord amb els d'anteriors autors que han operat amb sistemes similars. Així, W. J. Jewell (1982), operant a 25 °C, obté unes constants situades dins del rang 9·10<sup>-3</sup> - 15·10<sup>-3</sup> dies<sup>-1</sup> amb un contingut inicial d'inòcul (32 %) superior al emprat en aquest treball. El mateix autor detecta un augment de la constant amb la temperatura.

Els valors que aquí es presenten per a la constant cinètica, junt al seguiment realitzat en els diferents digestors, fa pensar que el valor de k és inferior al trobat per W. J. Jewell (1982), més que per manca de nutrients, per manca d'homogeneïtat en el sistema i per la presència de zones amb un pobre contacte amb els microorganismes.

Si es descarten els valors obtinguts per a la constant cinètica en els digestors D<sub>1</sub>(25 °C) i D<sub>2</sub>(35 °C), que semblen fora de lloc, pot fer-se la mitja de les constants i obtenir un valor mig de k per a cada temperatura. Els valors obtinguts són:

$$\begin{aligned} \text{a } 25 \text{ } ^\circ\text{C} & \text{ ---> } k = 7,6 \cdot 10^{-3} \text{ dies}^{-1} \\ \text{a } 35 \text{ } ^\circ\text{C} & \text{ ---> } k = 9,6 \cdot 10^{-3} \text{ dies}^{-1} \end{aligned}$$

**TAULA 6.12. Valors ajustats de la constant, k, de primer ordre.**

<u>Digestor</u>	<u>k (dies<sup>-1</sup>)</u>
D <sub>1</sub> (25 °C)	4,8·10 <sup>-3</sup> ± 1,8·10 <sup>-3</sup>
D <sub>2</sub> (25 °C)	7,2·10 <sup>-3</sup> ± 1,7·10 <sup>-3</sup>
D <sub>3</sub> (25 °C)	7,6·10 <sup>-3</sup> ± 1,7·10 <sup>-3</sup>
D <sub>4</sub> (25 °C)	7,9·10 <sup>-3</sup> ± 1,9·10 <sup>-3</sup>
D <sub>1</sub> (35 °C)	9,2·10 <sup>-3</sup> ± 1,6·10 <sup>-3</sup>
D <sub>2</sub> (35 °C)	12,2·10 <sup>-3</sup> ± 2,0·10 <sup>-3</sup>
D <sub>3</sub> (35 °C)	9,8·10 <sup>-3</sup> ± 1,5·10 <sup>-3</sup>
D <sub>4</sub> (35 °C)	10,0·10 <sup>-3</sup> ± 1,9·10 <sup>-3</sup>

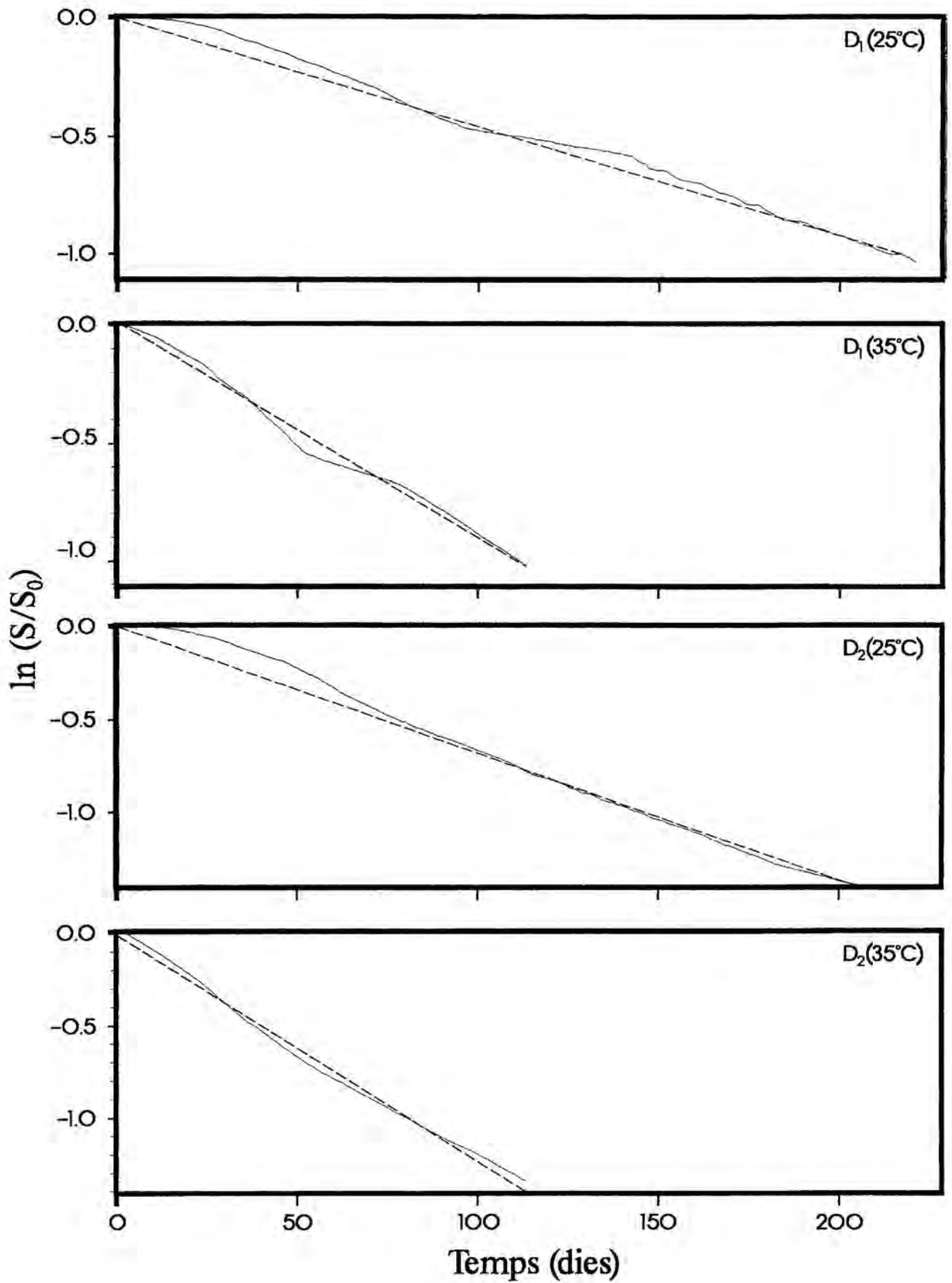


Figura 6.13. Model cinètic ajustat per als digestors  $D_1$  i  $D_2$ .

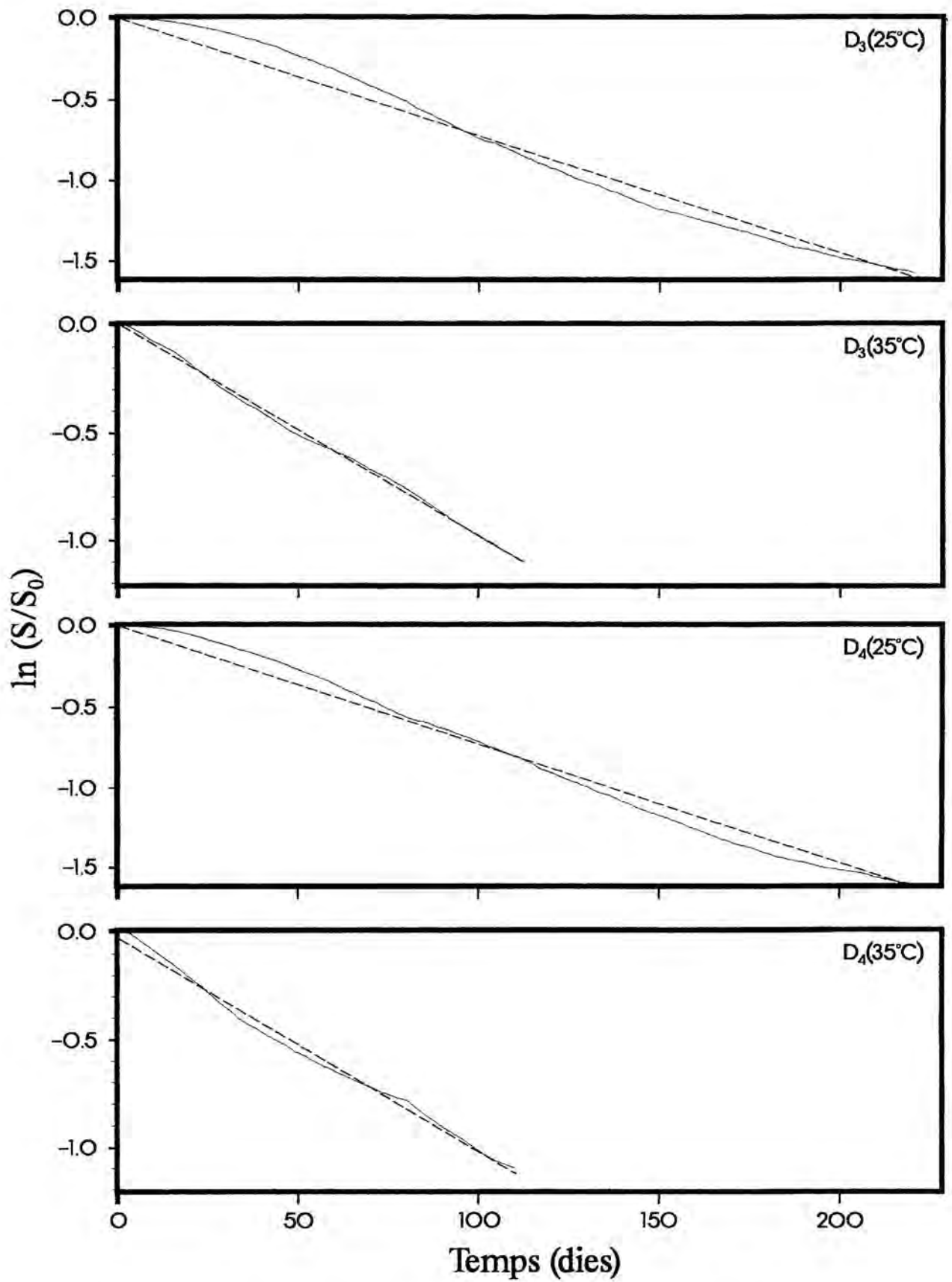


Figura 6.14. Model cinètic ajustat per als digestors  $D_3$  i  $D_4$ .

## 6.2. SISTEMES EN DUES FASES.

En aquest punt es presenten i s'interpreten els resultats experimentals obtinguts mitjançant la digestió anaeròbica discontinua en els sistemes en dues fases a escala de laboratori descrits en la secció 4.2. La digestió es dona per finalitzada en aproximadament 41 dies d'operació, quan la producció diària de biogàs, en gairebé tots els sistemes, és ja força baixa. En aquest moment la producció d'AGV també és escassa.

### 6.2.1. Seguiment del procés.

#### 6.2.1.1. Producció de biogàs.

La producció diària de biogàs mesurada en litres en condicions normals per a hidrolitzadors, metanitzadors, i sistemes globals es recull en les Taules C.13, C.14, i C.15 (veure Apèndix C) respectivament. Cal tenir en compte que la sèrie experimental I té un contingut d'aigua menor que la resta de sèries.

Les Taules C.16, C.17, i C.18 presenten la producció acumulada de biogàs mesurada en litres en CN per als hidrolitzadors, metanitzadors, i sistemes globals respectivament. Aquestes mateixes dades es presenten en forma gràfica en les Figures 6.15 - 6.24, on s'ha agrupat aquests valors per sistemes de digestió.

La Taula 6.12, que presenta un resum de les Taules C.16 - C.18, expressa la producció al final del període experimental en hidrolitzadors, metanitzadors, i sistemes globals. Tant en les Figures 6.15 - 6.24 com en aquesta Taula 6.12 pot apreciar-se, al final de la digestió, la superior producció de les dues sèries de més contingut d'aigua (II i III). D'aquestes dues sèries, el sistema que més biogàs ha proporcionat (55,103 L) ha estat el sistema N° 2 de la sèrie experimental III (en la nomenclatura abreujada que aquí s'emprarà S<sub>2-III</sub>), que opera a un cabal de recirculació de 2,00 L/dia, i per tant a un TRHM de 0,39 dies. Aquest digester també és el que

Producció acumulada de biogàs (L CN)

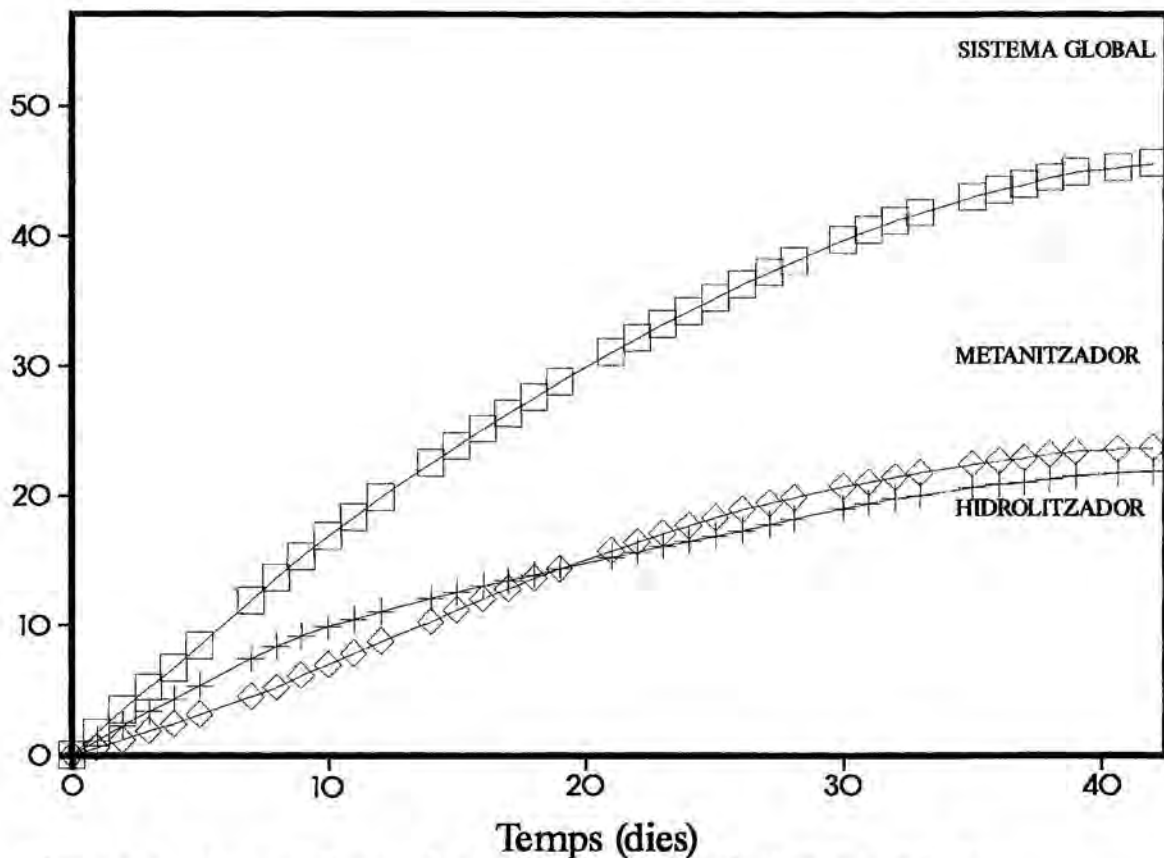


Figura 6.15. Producció acumulada de biogàs en el S1<sub>r</sub>.

Producció acumulada de biogàs (L CN)

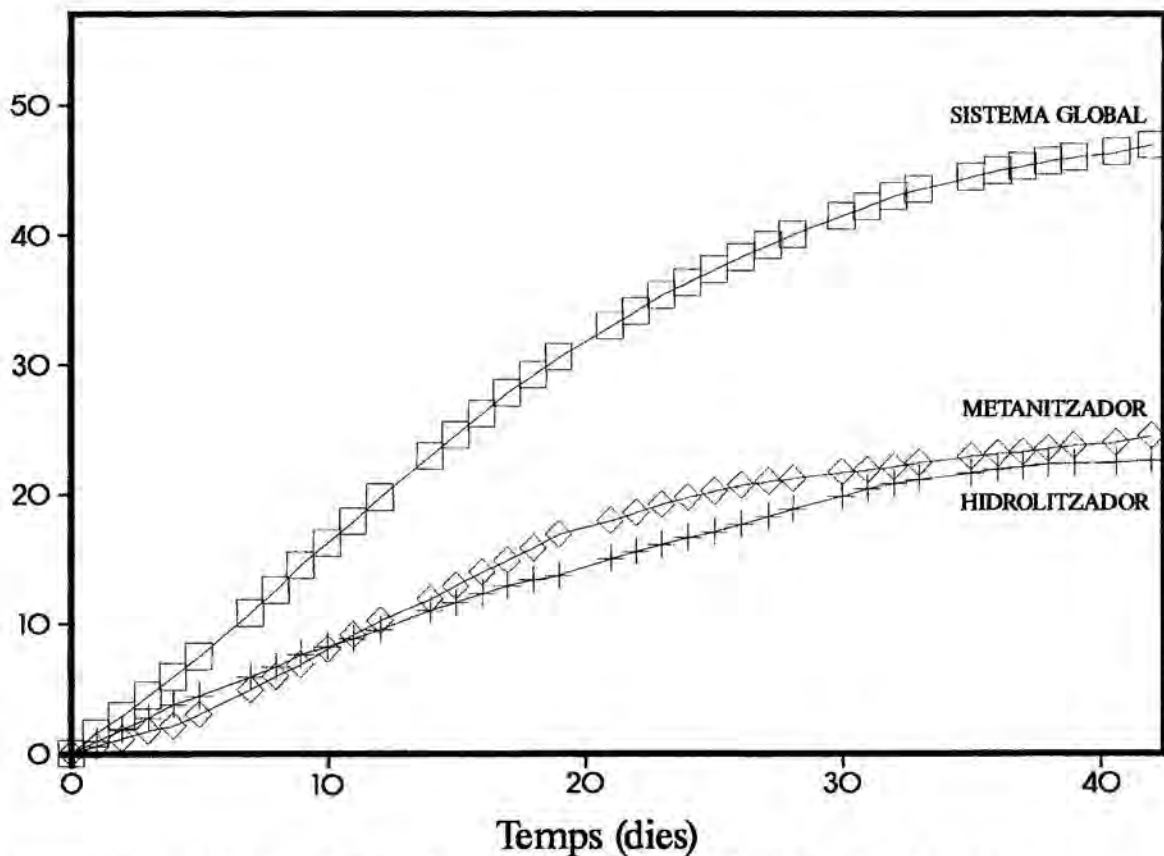


Figura 6.16. Producció acumulada de biogàs en el S2<sub>r</sub>.

Producció acumulada de biogàs (L CN)

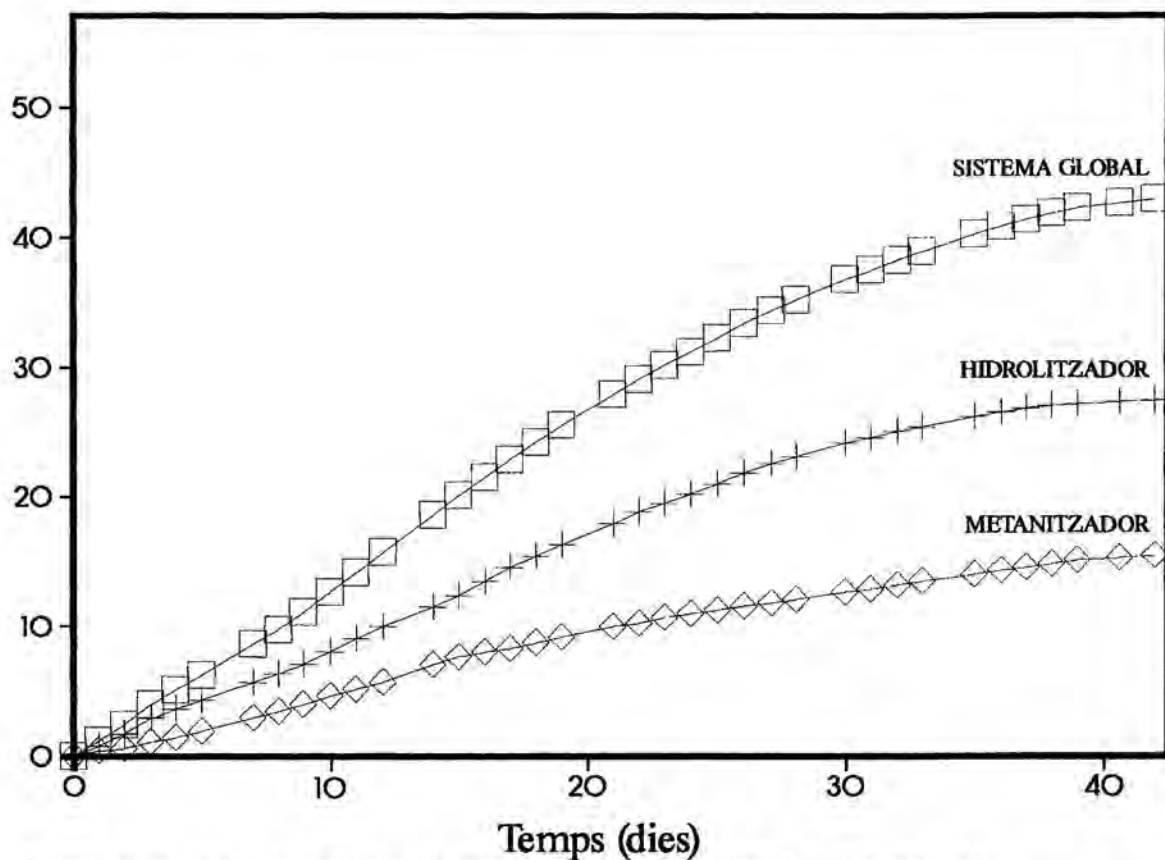


Figura 6.17. Producció acumulada de biogàs en el S3<sub>r</sub>.

Producció acumulada de biogàs (L CN)

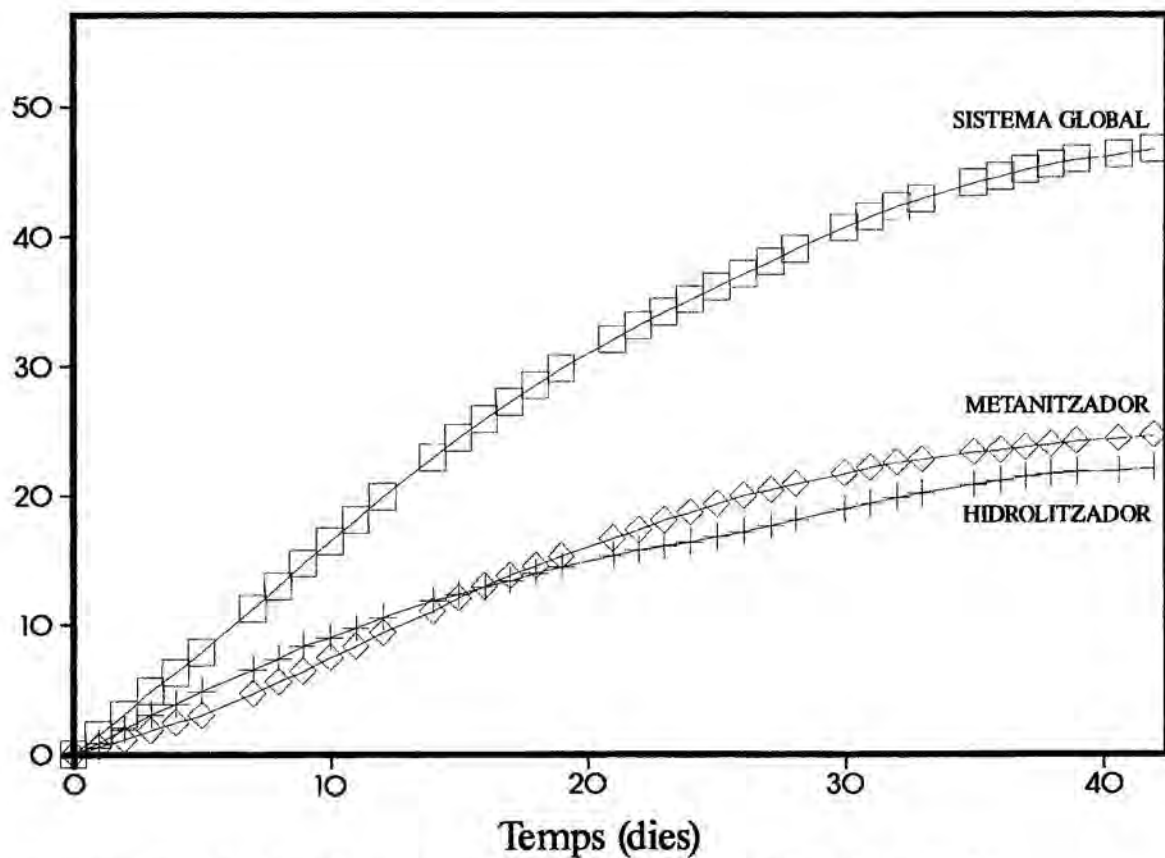


Figura 6.18. Producció acumulada de biogàs en el S4<sub>r</sub>.

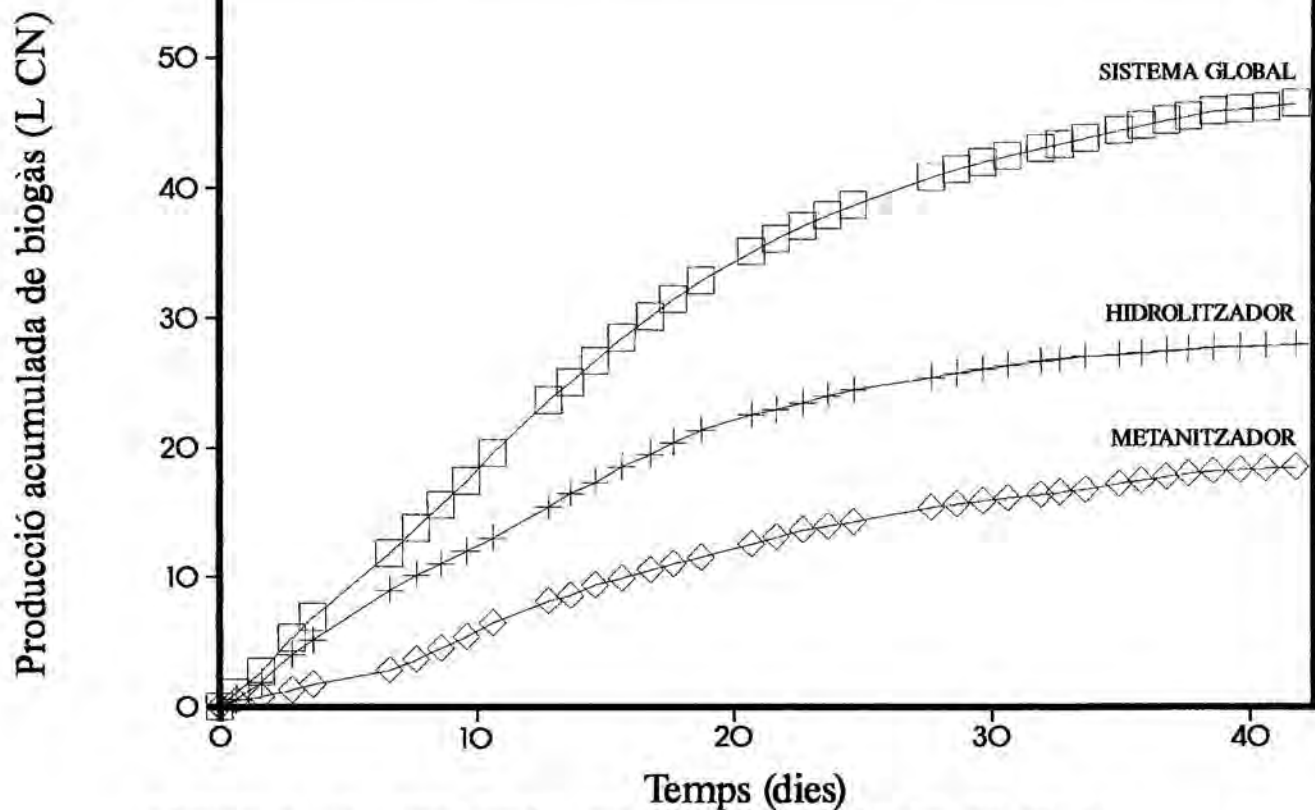


Figura 6.19. Producció acumulada de biogàs en el S1<sub>IT</sub>.

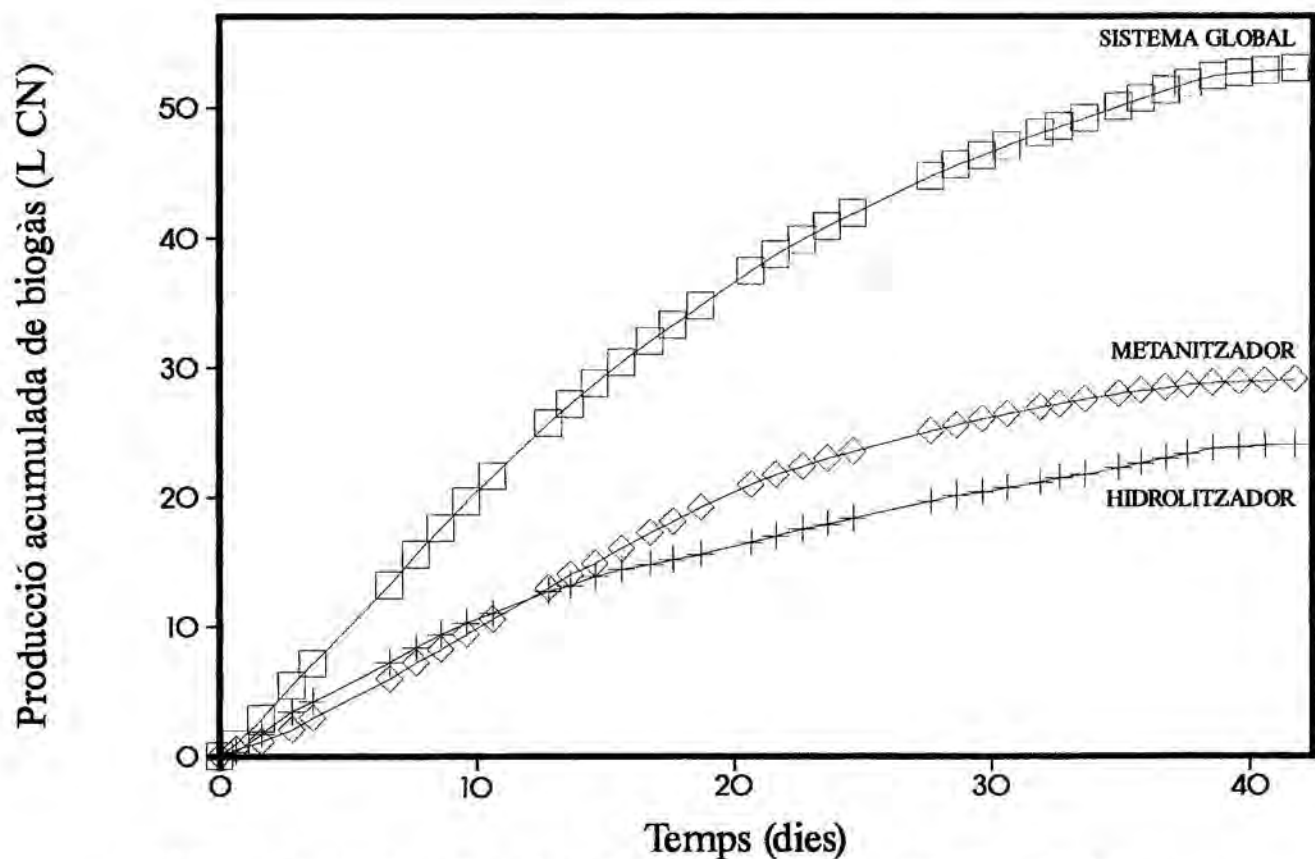


Figura 6.20. Producció acumulada de biogàs en el S2<sub>IT</sub>.



Producció acumulada de biogàs (L CN)

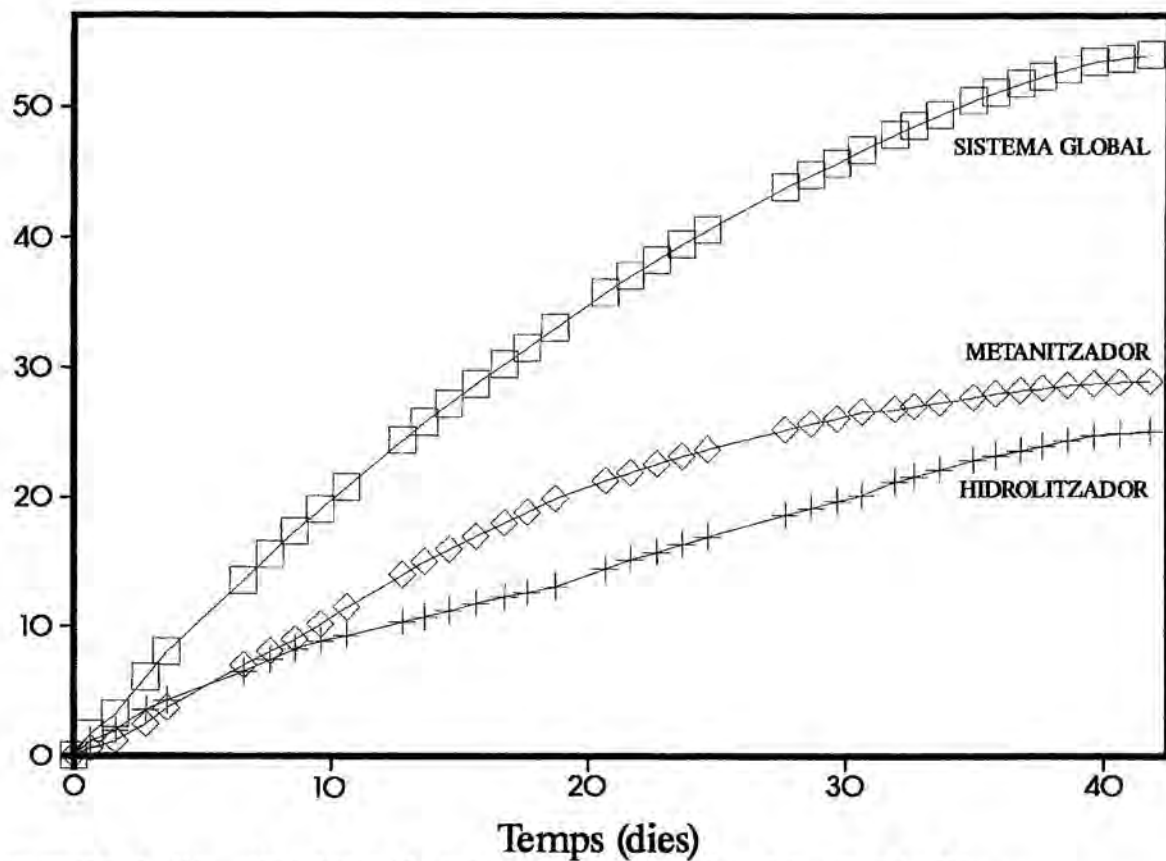


Figura 6.21. Producció acumulada de biogàs en el S3<sub>IT</sub>.

Producció acumulada de biogàs (L CN)

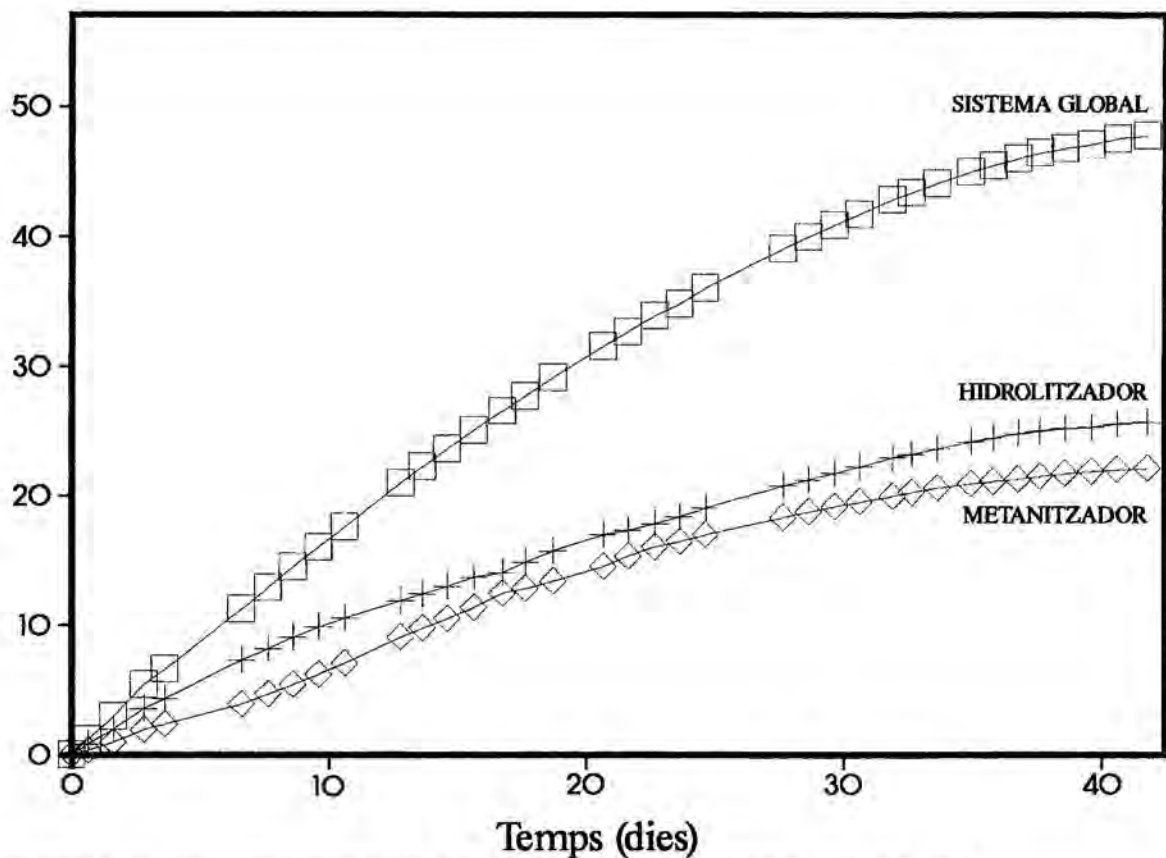


Figura 6.22. Producció acumulada de biogàs en el S4<sub>IT</sub>.

Producció acumulada de biogàs (L CN)

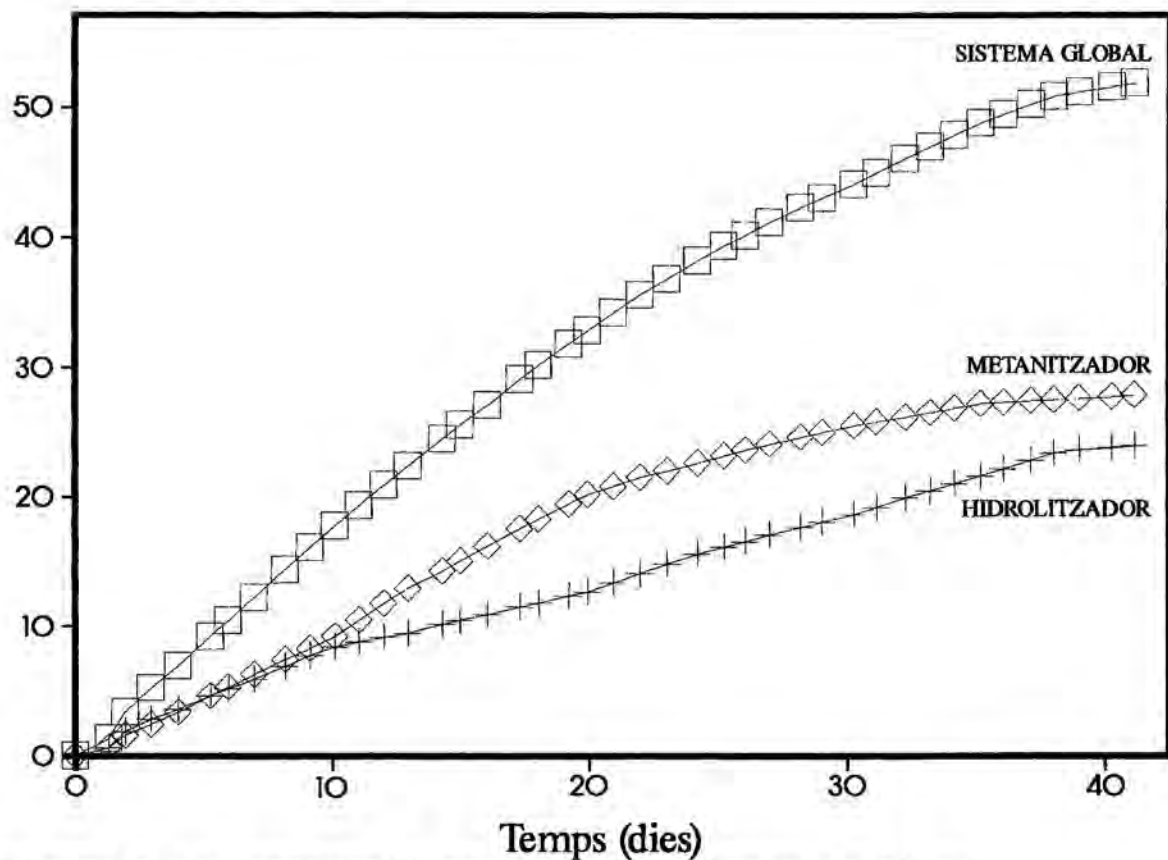


Figura 6.23. Producció acumulada de biogàs en el S1<sub>III</sub>.

Producció acumulada de biogàs (L CN)

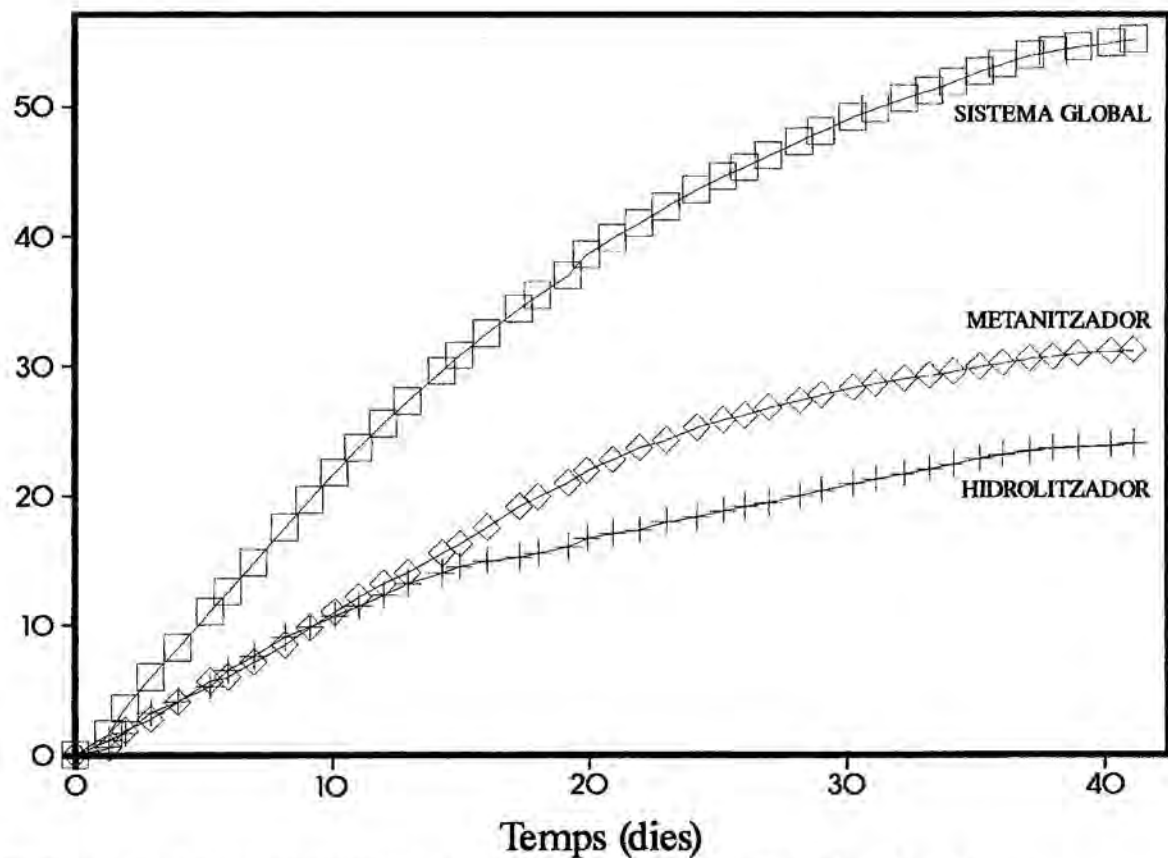


Figura 6.24. Producció acumulada de biogàs en el S2<sub>III</sub>.

proporciona una relació de biogàs produït en el metanitzador respecte del produït en l'hidrolitzador més elevada, 1,3.

Pel que fa a la sèrie experimental I, els sistemes  $S2_T$  i  $S4_T$ , que operen a cabals de recirculació de 1,60 L/dia (TRHH = 0,70 dies, TRHM = 0,49 dies) i 1,07 L/dia (TRHH = 1,05 dies, TRHM = 0,73 dies) respectivament, són els que proporcionen més quantitat de biogàs, i amb escassa diferència entre ells. La discrepància més significativa entre aquests dos sistemes radica en que l'hidrolitzador del  $S2_T$  produeix més biogàs que el metanitzador fins el dia 10, mentre que la disminució del cabal de recirculació en el  $S4_T$  provoca que aquest fenomen tingui lloc fins el dia 15. Fins aquest valor de temps la producció en  $S4_T$  havia estat sempre superior a la de  $S2_T$ , probablement perquè a aquest nivell d'humitat el cabal de recirculació emprat podria ésser massa elevat. A partir del dia 15 el  $S2_T$  supera en producció al  $S4_T$ . En aquesta mateixa sèrie experimental destaca, fruit d'un TRHM excessivament curt (0,25 dies), la baixa producció del  $S3_T$ , especialment al metanitzador. Aquest sistema és l'únic en la seva sèrie que proporciona més quantitat de biogàs en l'hidrolitzador que en el metanitzador.

Pel que fa al sistema  $S1_T$ , que opera a 0,98 dies de TRHM, la seva producció també és inferior a la dels  $S2_T$  i  $S4_T$ , per bé que és superior a la del  $S3_T$ . En el  $S1_T$  la producció al metanitzador també és menor a la dels  $S2_T$  i  $S4_T$ , però no arriba al baix nivell que s'assoleix en  $S3_T$ .

TAULA 6.12. Volum de biogàs, L mesurats en CN, obtingut al final de la digestió discontinua.

	$S1_T$	$S2_T$	$S3_T$	$S4_T$	$S1_{II}$	$S2_{II}$	$S3_{II}$	$S4_{II}$	$S1_{III}$	$S2_{III}$
$q_r$ (L/dia)	0,80	1,60	3,20	1,07	3,20	1,60	1,07	0,80	1,07	2,00
Hidrolitzador	21,868	22,495	27,444	22,056	27,921	23,967	25,058	25,641	23,917	23,937
Metanitzador	23,641	24,351	15,430	24,560	18,471	28,974	28,883	22,048	27,796	31,167
Sistema global	45,508	46,846	42,874	46,617	46,392	52,942	53,941	47,689	51,713	55,103
Hidrolitzador(%)	48,1	48,0	64,0	47,3	60,2	45,3	46,5	53,8	46,2	43,4
Metanitzador(%)	51,9	52,0	36,0	52,7	39,8	54,7	53,5	46,2	53,8	56,6

Respecte de la resta de sistemes experimentals pot dir-se que el S1<sub>II</sub>, d'ídicntic cabal de recirculació al S3<sub>I</sub>, també és el que presenta menor producció de biogàs per a aquest contingut d'humitat. Això podria indicar que, tant en un cas com en l'altre, resulta més eficaç emprar cabals de recirculació més baixos (temps de retenció hidràulics superiors). Entre aquests dos sistemes la producció de biogàs a l'hidrolitzador és similar, mentre que al metanitzador és al voltant d'un 20 % superior en el cas del S1<sub>II</sub>, probablement com a conseqüència d'una menor concentració d'AGV en el líquid lixiviat per l'hidrolitzador. Tot i això, la producció en l'hidrolitzador segueix essent superior a la del metanitzador. Pot apreciar-se en les Figures 6.17 i 6.19, així com en les Taules C.16 - C.19, que la diferència en la producció de biogàs entre ambdós digestors es fa palesa especialment en els primers dies després de la posta en marxa. Aquest fet podria estar provocat per la dificultat que representa operar a aquest cabal de recirculació amb un contingut d'aigua inferior al de S1<sub>II</sub>.

En les sèries experimentals amb més contingut d'aigua destaca el fet que el S4<sub>II</sub>, el de més alt temps de retenció hidràulic emprat en aquesta sèrie, ofereix una producció força baixa, lleugerament superior a la del S1<sub>II</sub> i a la dels sistemes amb menor contingut d'aigua. A més, la producció al metanitzador és inferior a la de l'hidrolitzador, per bé que la relació entre ambdues produccions s'apropa més al 50 % a cada fase que en el cas del S1<sub>II</sub>, com pot apreciar-se en la Taula 6.12. Tot això fa pensar que al metanitzador arriben pocs AGV, perquè aquests ja han estat metanitzats en l'hidrolitzador.

El cabal de recirculació immediatament superior respecte de l'emprat en S4<sub>II</sub>, és el representat pels digestors S3<sub>II</sub> i S1<sub>III</sub>. Donat que la sèrie III es va realitzar amb posterioritat a la sèrie II, i que comptava amb més suport analític (s'ha pogut fer un balanç de C), es pren com a sistema de discussió el S1<sub>III</sub>, per bé que en donar un cop d'ull a la Figura 6.21 i a la Figura 6.23 s'aprecien unes corbes de producció acumulada de biogàs respecte del temps gairebé idèntiques.

El S1<sub>III</sub>, que opera a 1,07 L/dia de cabal de recirculació (TRHH = 2,08 dies, TRHM = 0,73 dies) presenta una producció final de

biogàs significativament superior (encara més en el cas del S3<sub>II</sub>) a la dels sistemes anteriorment comentats. També la quantitat de biogàs provinent del metanitzador és més alta que en els sistemes anteriors. En aquest cas es produeix prop d'un 54 % del biogàs total en el metanitzador, percentatge pràcticament idèntic per a ambdós sistemes que operen a 1,07 L/dia de cabal de recirculació. Respecte del S4<sub>I</sub>, que opera al mateix cabal de recirculació però a un TRHM de 0,73 dies, la producció total també és més elevada i d'igual manera la relació producció metanitzador/producció hidrolitzador; el que indica que, si més no, en operar a aquest cabal de recirculació serà preferible fer-ho en les condicions d'humitat de les dues darreres sèries que no pas en les de la primera. Aquest fet ja s'havia repetit amb anterioritat en els altres valors del cabal de recirculació emprat.

El següent sistema en ordre creixent de cabal de recirculació és el S2<sub>II</sub>, que opera a 1,60 L/dia (TRHH = 1,39 dies, TRHM = 0,49 dies). Seguint la tònica general, la seva producció és superior a la del seu homòleg de la sèrie I i, igualment la seva relació producció metanitzador/producció hidrolitzador. Alhora, aquests dos paràmetres comparats també són superiors als dels sistemes ja esmentats de la sèrie II.

Finalment, el S2<sub>III</sub>, que opera a un cabal de recirculació de 2,00 L/dia, i per tant a valors de TRHH i TRHM de 1,11 dies i 0,39 dies respectivament, és el que proporciona una quantitat de biogàs més elevada en el moment de donar per finalitzat el període de digestió. També és el metanitzador del S2<sub>III</sub> el que ofereix una quantitat superior de biogàs d'entre tots els metanitzadors estudiats, tant en termes absoluts com comparant-lo amb els hidrolitzadors (veure Taula 6.12).

De les Figures 6.15 - 6.24 cal destacar que així com la corba de producció de biogàs dels metanitzadors segueix unes tendències regulars, la dels hidrolitzadors és força irregular en la major part dels sistemes estudiats. Aquest fet resulta comprensible si es té en compte que el metanitzador rep bàsicament AGV, mentre que l'hidrolitzador conté tots els productes i subproductes provinents de la degradació de la matèria orgànica més complexa. També pot apreciar-se que al llarg dels 3 - 4 primers dies d'operació tots els

sistemes proporcionen una quantitat de biogàs similar, la qual cosa pot venir provocada tant per la presència de gas ocluit en ambdós inòculs com per l'existència d'una quantitat de substrat molt soluble en l'inòcul hidrolític.

S. Oi et al. (1984<sup>b</sup>) dedueixen el valor de la producció teòrica de biogàs a partir del COT, arribant a l'expressió:

$$\text{Biogàs (L)} = 1,87 \cdot \text{COT (g)} \quad (6.1)$$

segons la qual, sense tenir en compte cap mena de factor de rendiment per als microorganismes, amb la quantitat inicial de C afegida (43,32 g), per a la sèrie experimental I s'hauria obtingut un 53 - 58 % del biogàs teòric, mentre que en la resta de sèries hauria estat d'un 57 - 69 %.

#### 6.2.1.1.1. Composició del biogàs.

Els únics gasos detectats en l'anàlisi del biogàs (veure Apèndix A) han estat: CO<sub>2</sub> i CH<sub>4</sub>, a més d'una petita part d'aire com a conseqüència de no haver-lo eliminat en tancar els digestors.

En les Taules C.19, C.20 i C.21 de l'Apèndix C es presenten els percentatges de CH<sub>4</sub> en el biogàs procedent d'hidrolitzadors, metanitzadors, i sistemes globals respectivament. Els mateixos valors s'han representat gràficament en les Figures 6.25 - 6.34, agrupats per sistemes digestors en aquesta ocasió. D'igual manera, les Taules C.22, C.23, i C.24 presenten els percentatges de CO<sub>2</sub> en el biogàs dels sistemes respectius. Aquestes dades també han estat representades en les Figures 6.35 - 6.44, on novament s'han agrupat per sistemes digestors.

En la Taula 6.13 s'exposen els percentatges mitjos de CH<sub>4</sub> i CO<sub>2</sub> obtinguts al final de la digestió en hidrolitzadors, metanitzadors, i sistemes globals. Com pot apreciar-se aquests valors són de l'ordre dels que apareixen en la bibliografia (A. Cohen et al., 1986; J. Mata-Àlvarez i A. Martínez-Viturtia, 1986; R. Torres i J. Mata-Àlvarez, 1987; A. Martínez-Viturtia, 1989). També s'hi fa constar l'aire total recollit en cada sistema.

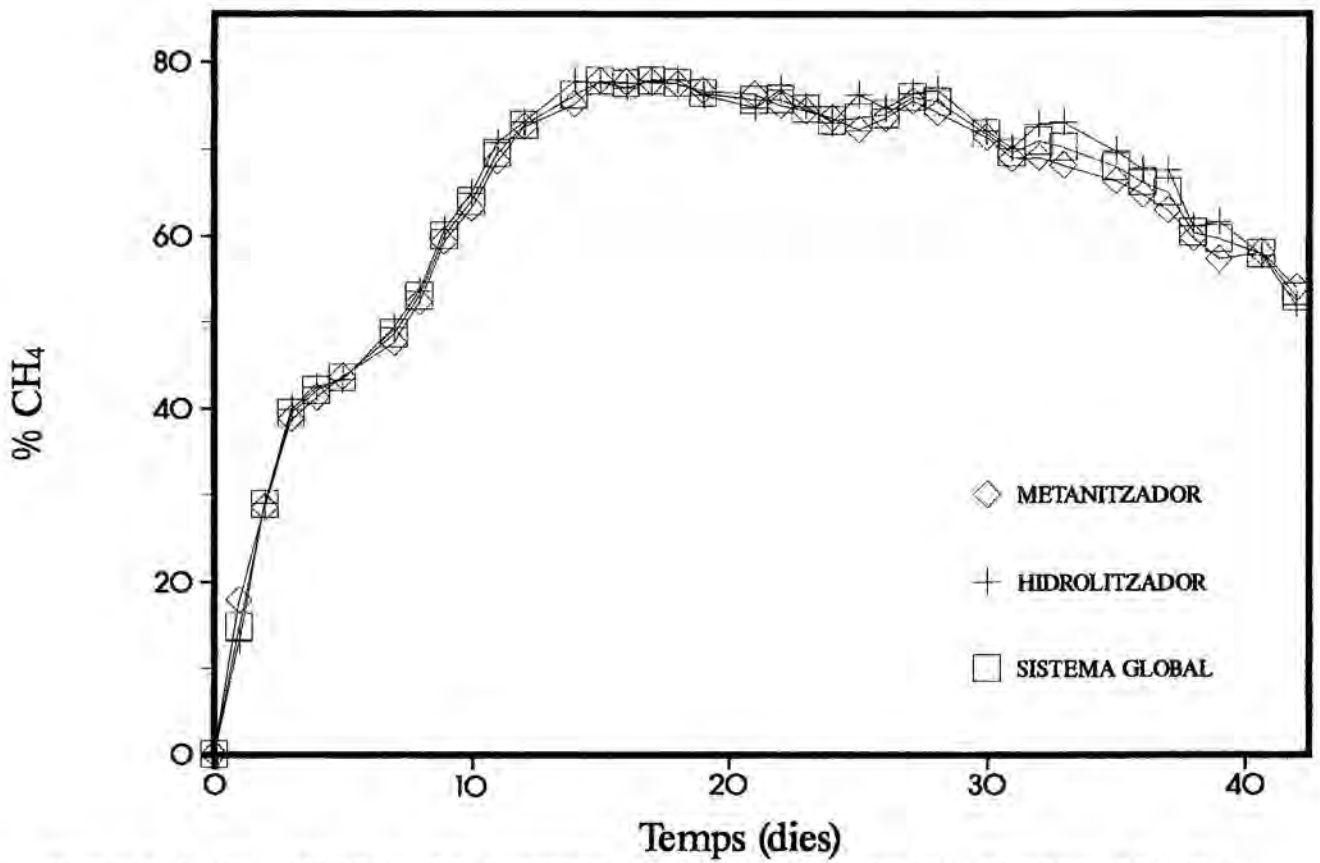


Figura 6.25. Perfil de concentració de  $\text{CH}_4$  en el biogàs del  $\text{S1}_T$ .

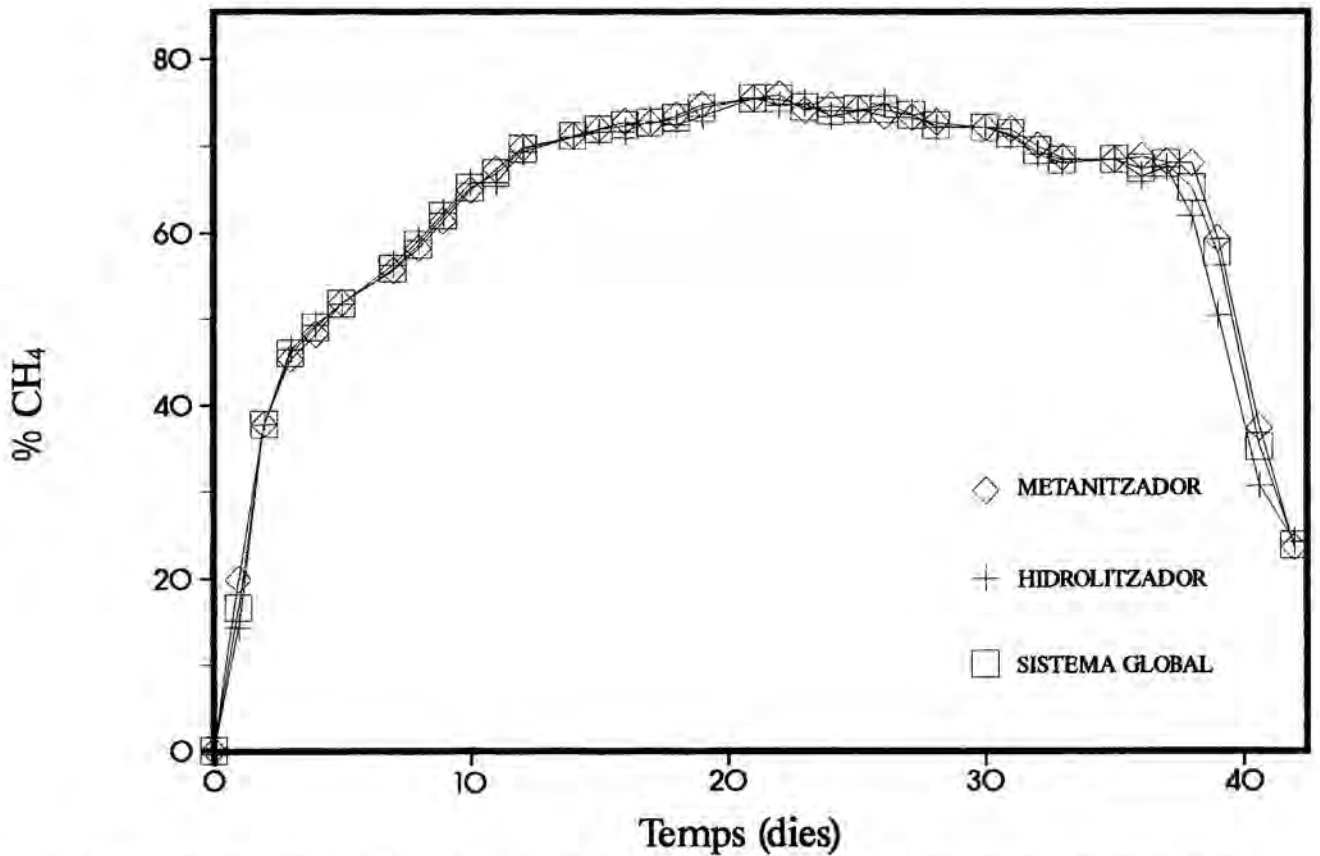


Figura 6.26. Perfil de concentració de  $\text{CH}_4$  en el biogàs del  $\text{S2}_T$ .

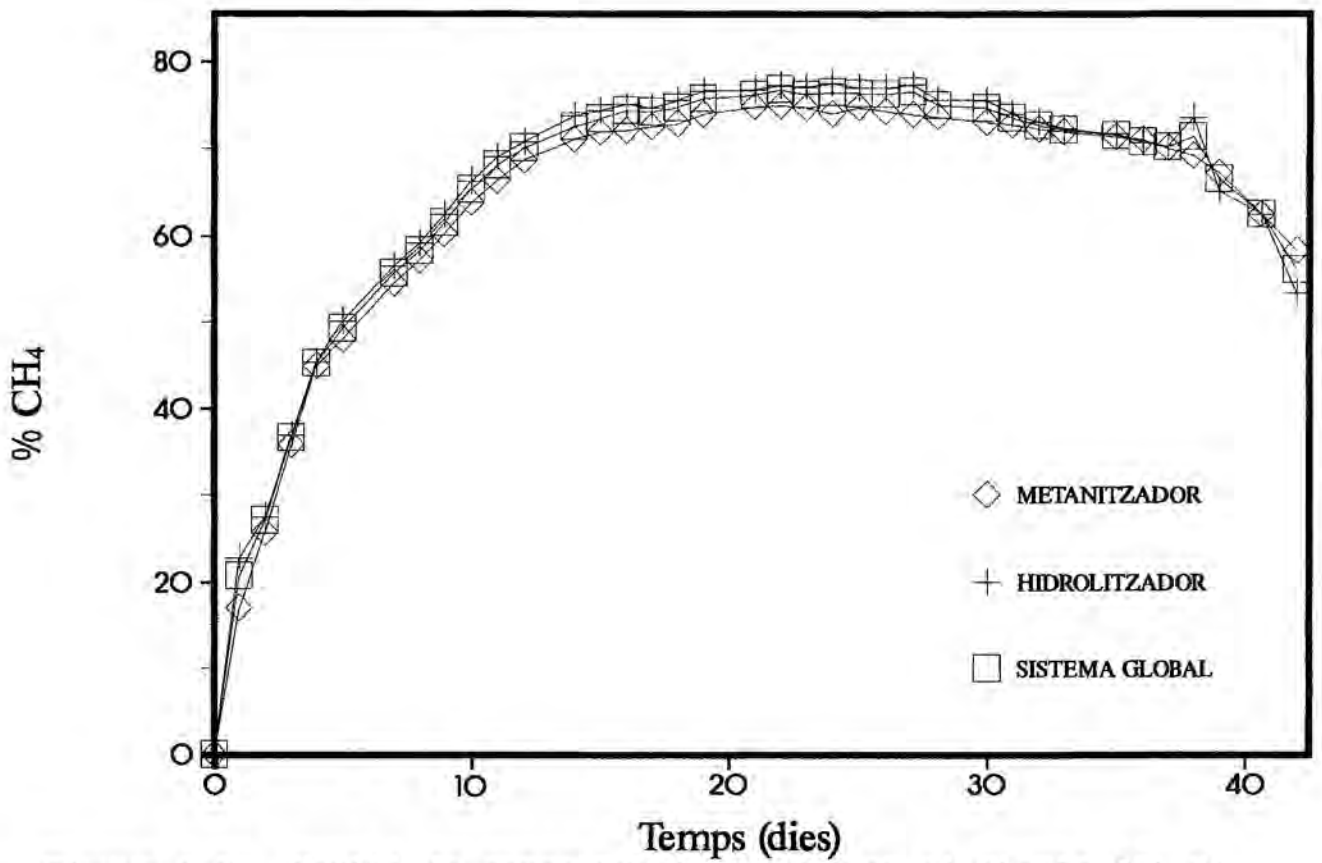


Figura 6.27. Perfil de concentració de CH<sub>4</sub> en el biogàs del S3<sub>r</sub>.

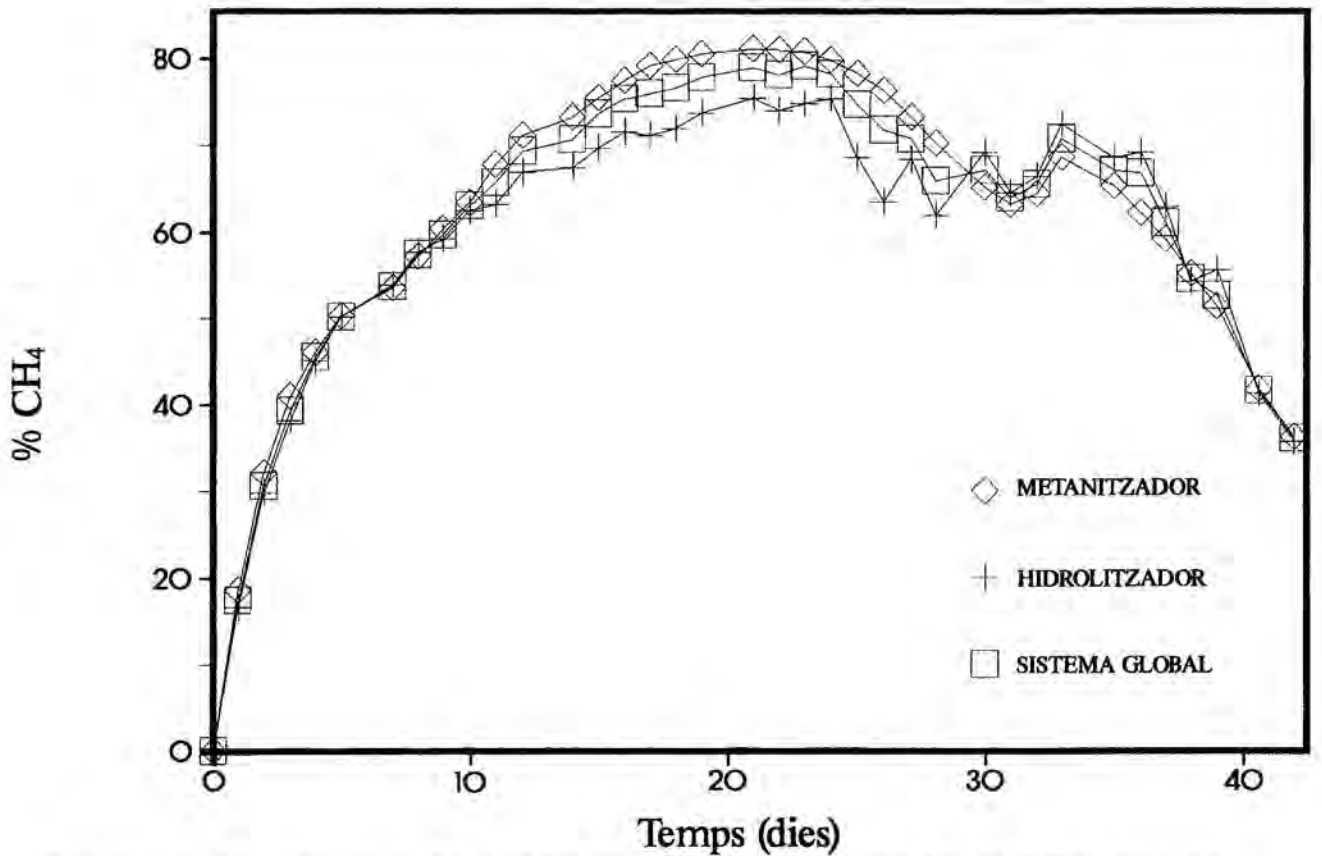


Figura 6.28. Perfil de concentració de CH<sub>4</sub> en el biogàs del S4<sub>r</sub>.



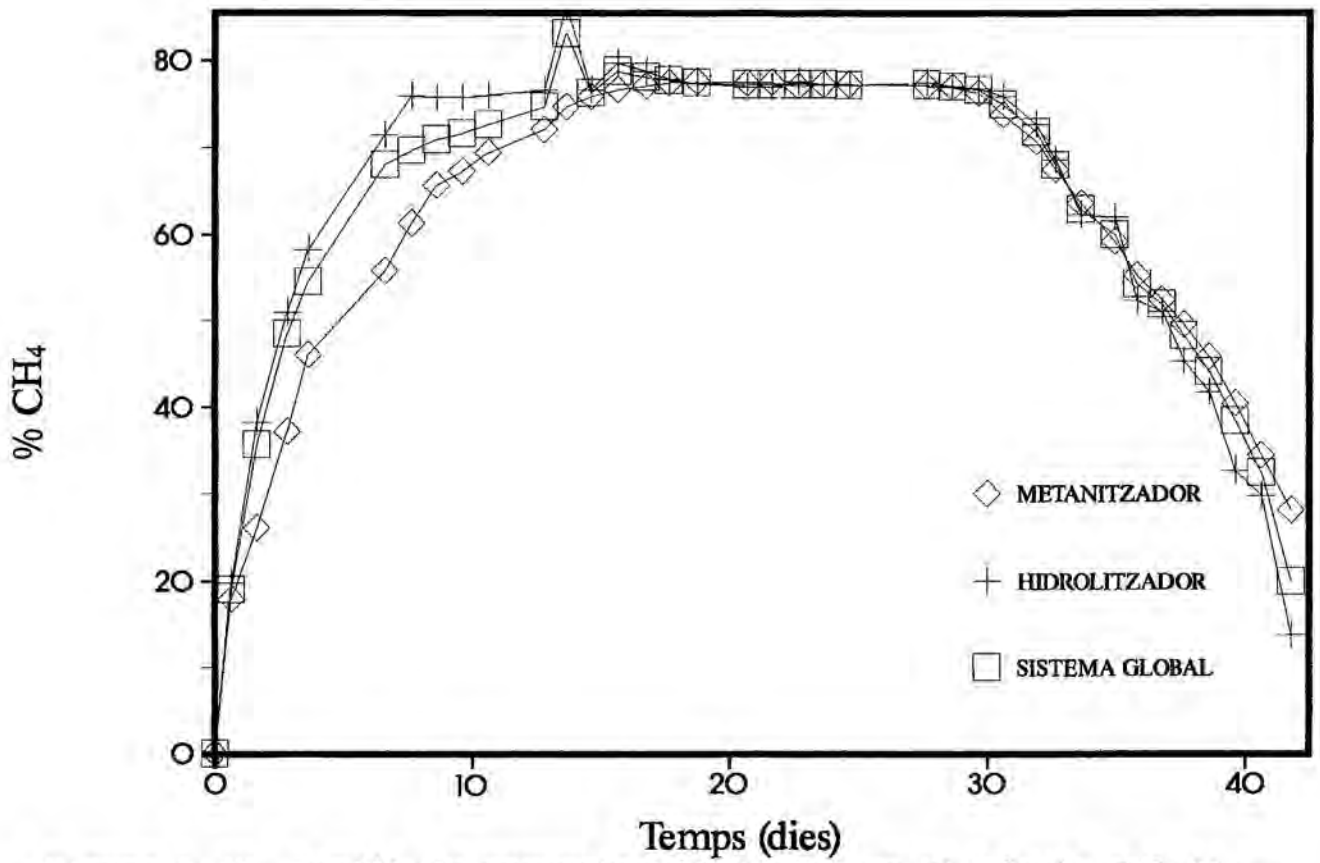


Figura 6.29. Perfil de concentració de CH<sub>4</sub> en el biogàs del S1<sub>IT</sub>.

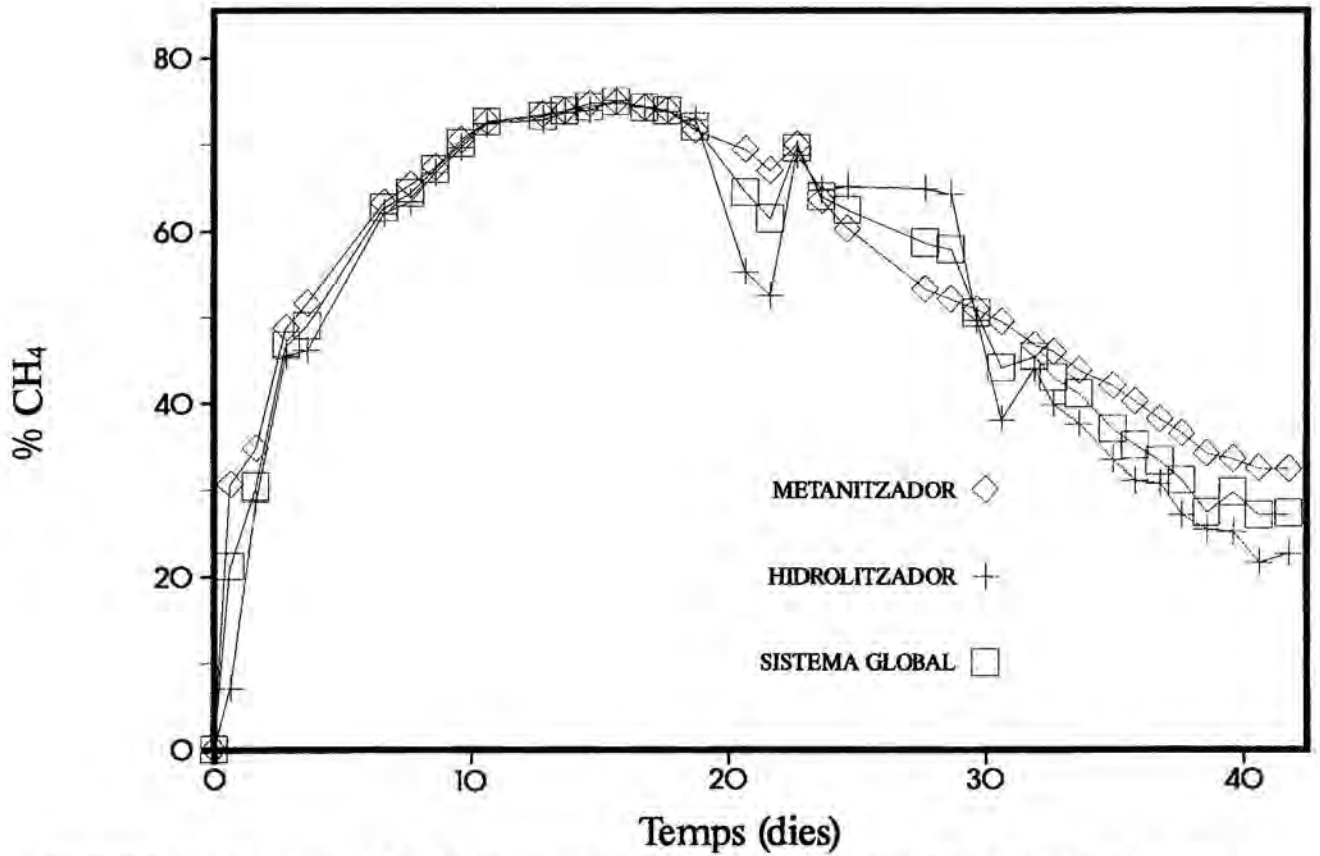


Figura 6.30. Perfil de concentració de CH<sub>4</sub> en el biogàs del S2<sub>IT</sub>.

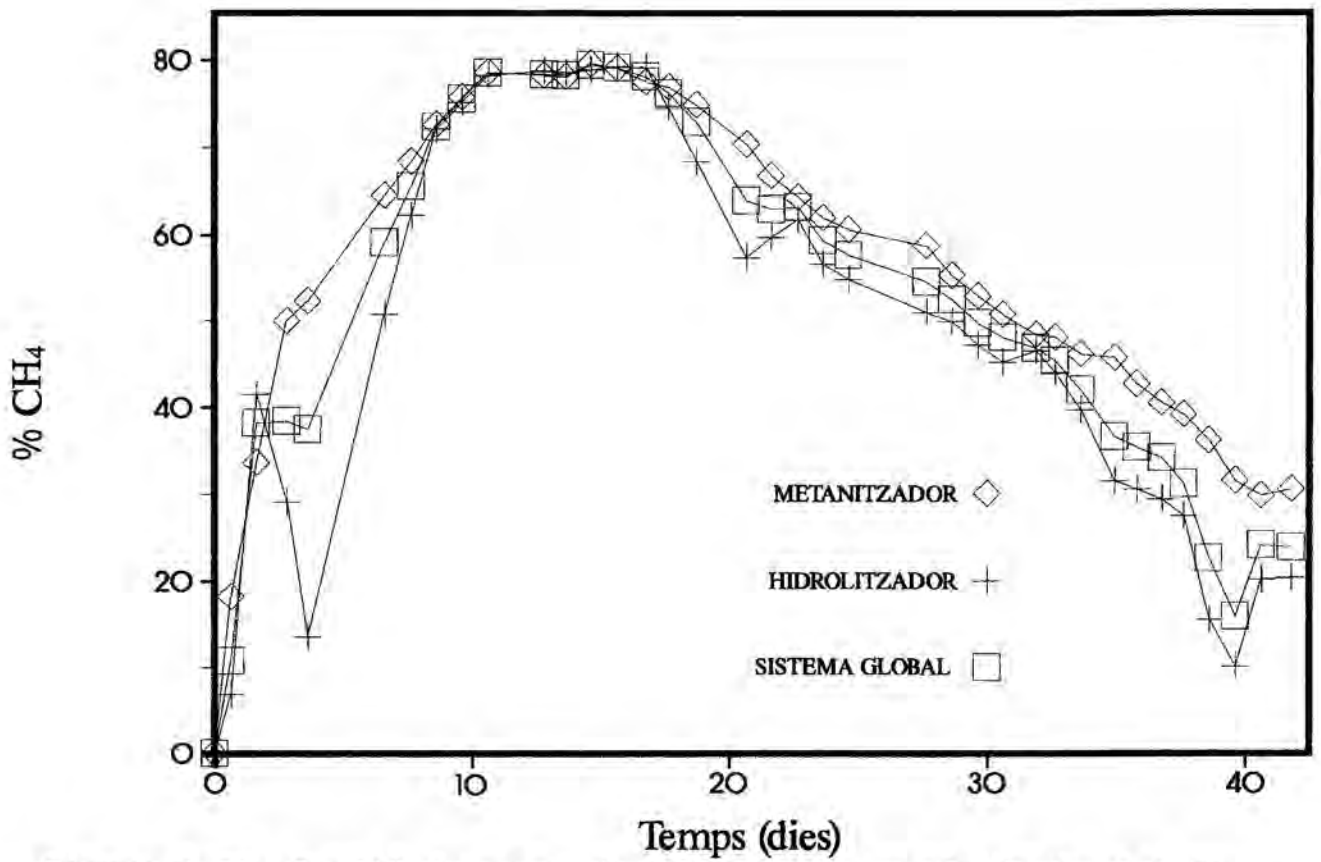


Figura 6.31. Perfil de concentració de CH<sub>4</sub> en el biogàs del S3<sub>IT</sub>.

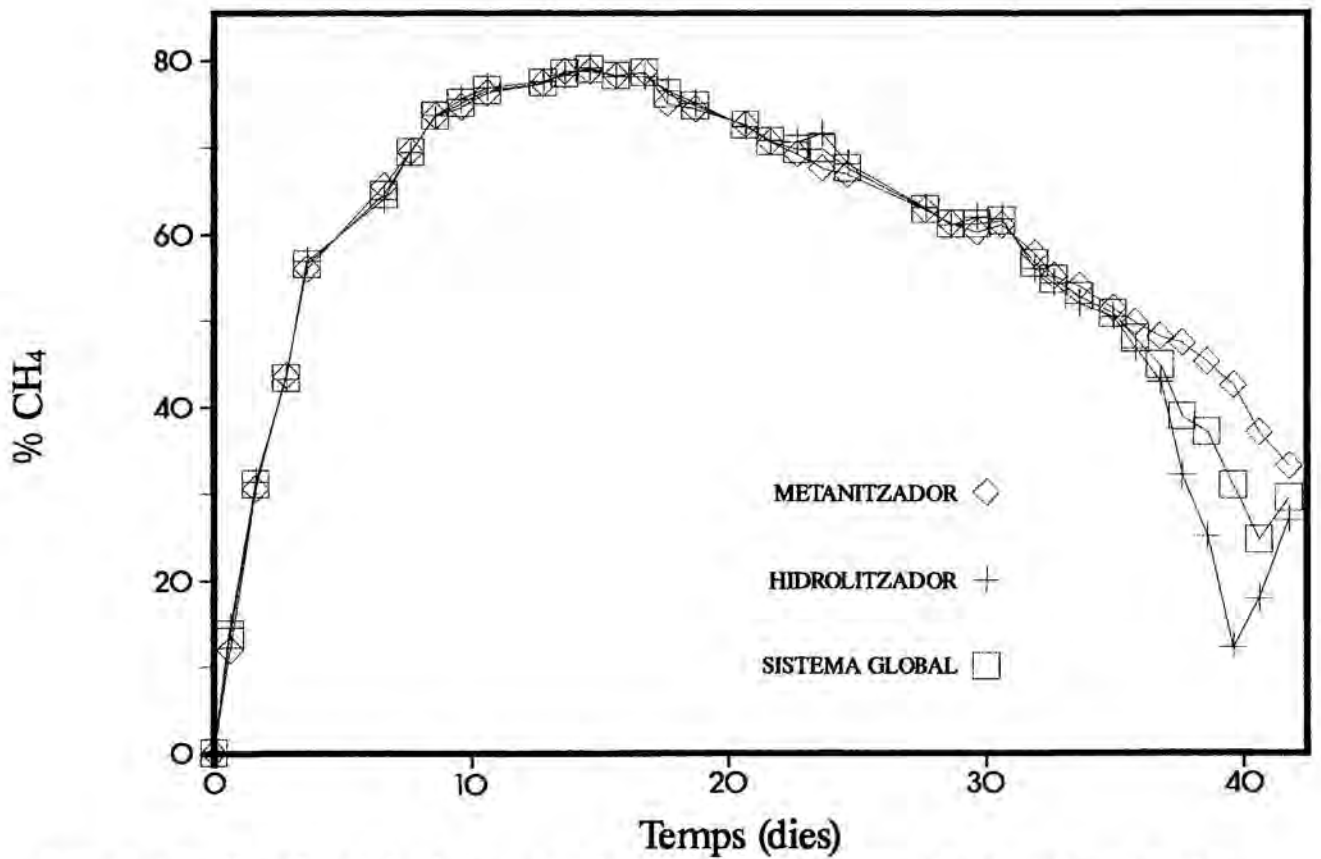


Figura 6.32. Perfil de concentració de CH<sub>4</sub> en el biogàs del S4<sub>IT</sub>.

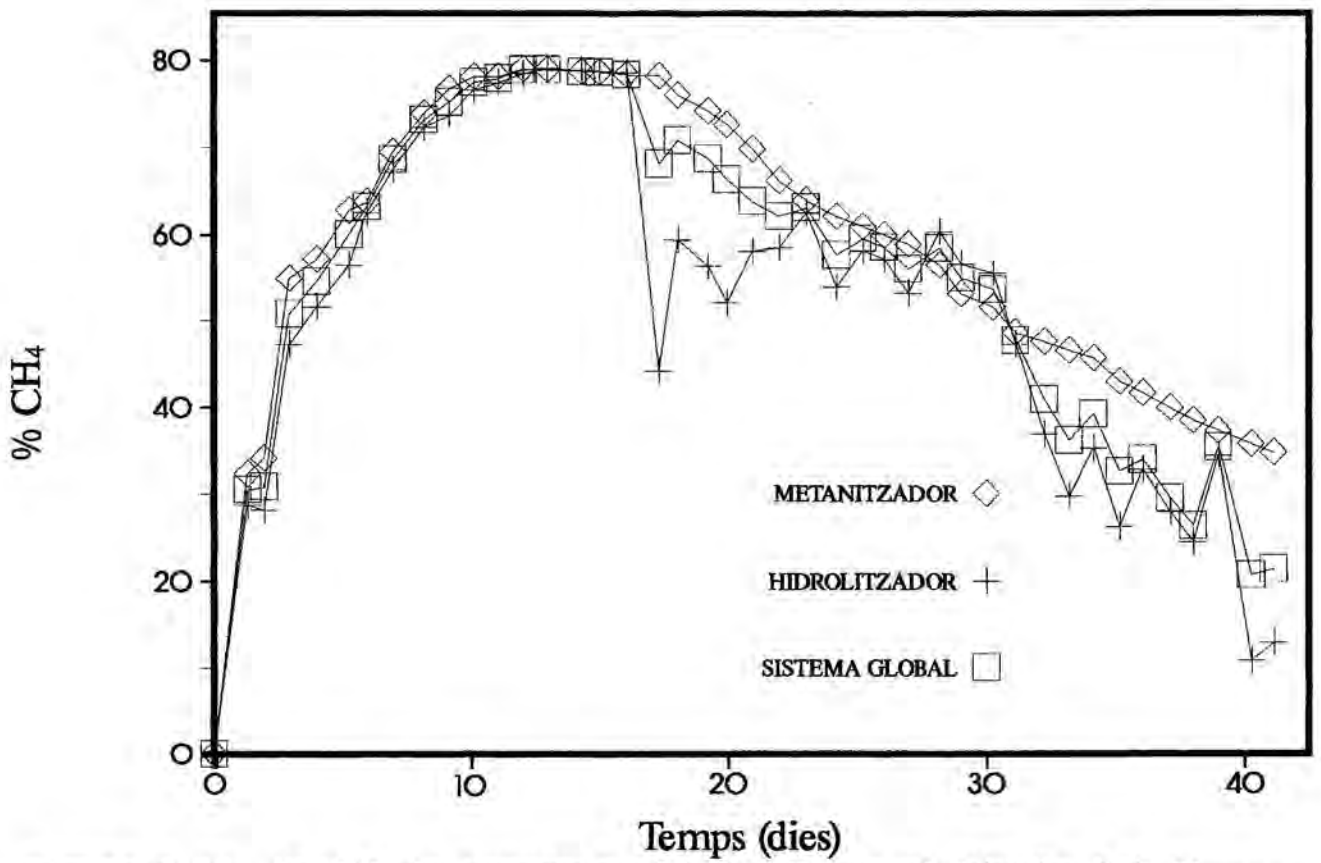


Figura 6.33. Perfil de concentració de CH<sub>4</sub> en el biogàs del S1<sub>III</sub>.

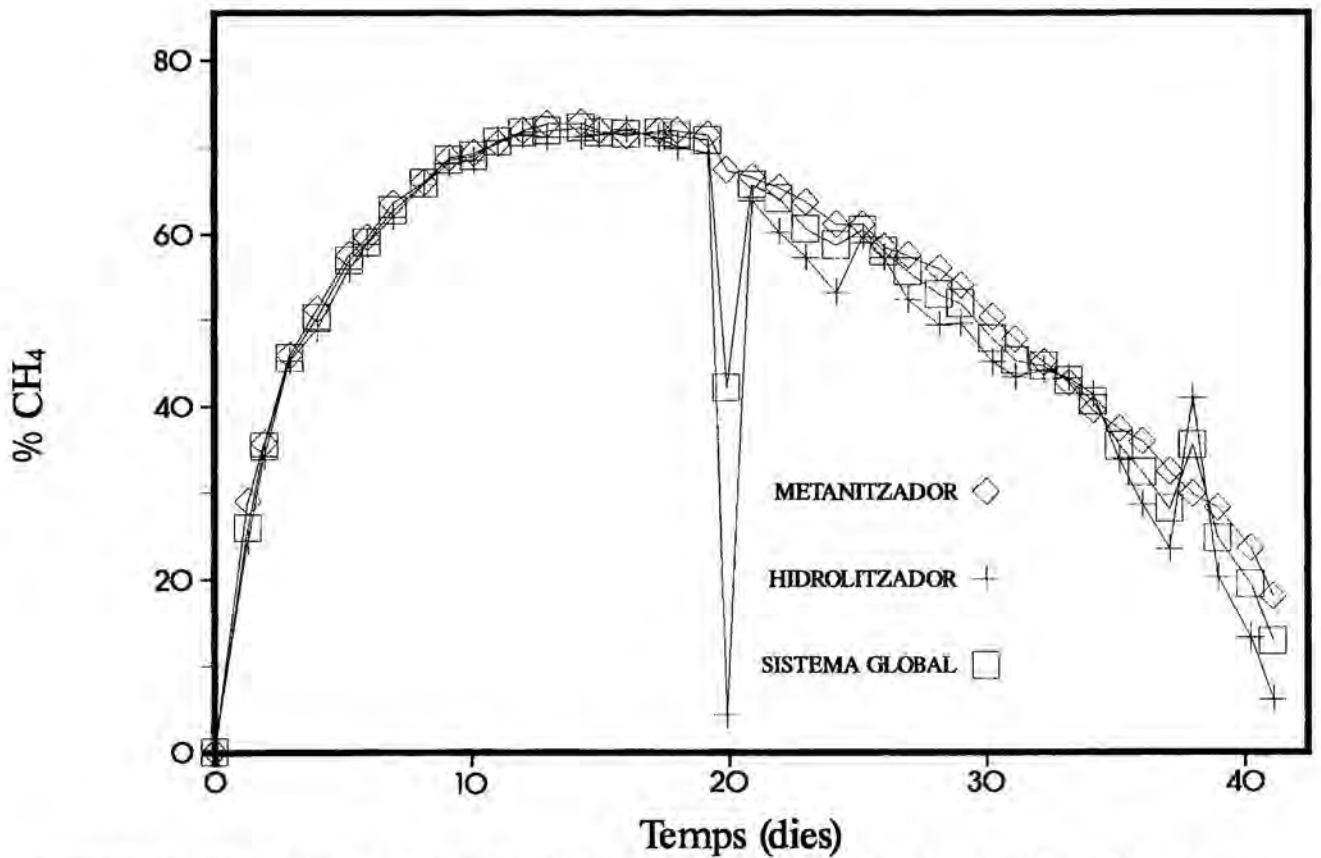


Figura 6.34. Perfil de concentració de CH<sub>4</sub> en el biogàs del S2<sub>III</sub>.

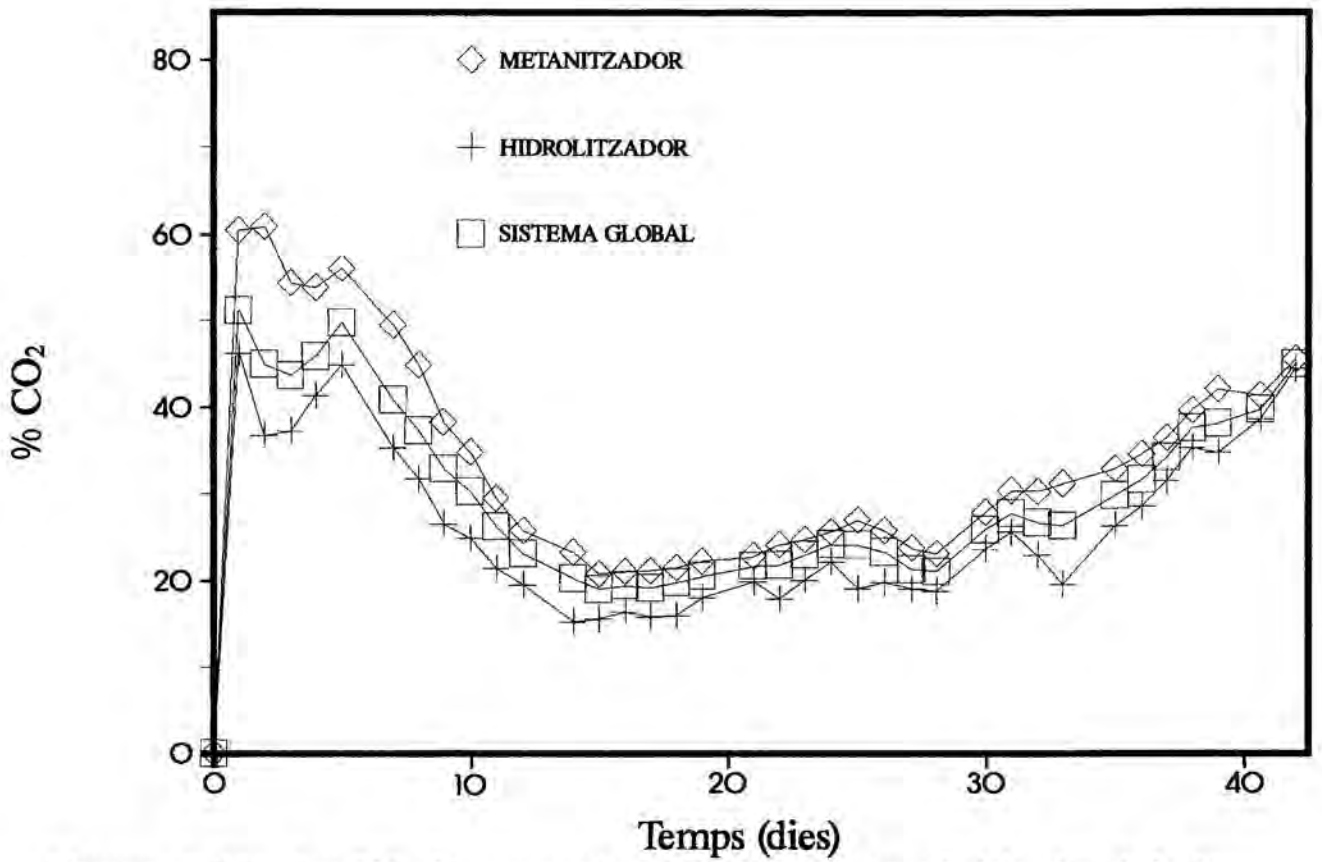


Figura 6.35. Perfil de concentració de CO<sub>2</sub> en el biogàs del S1<sub>r</sub>.

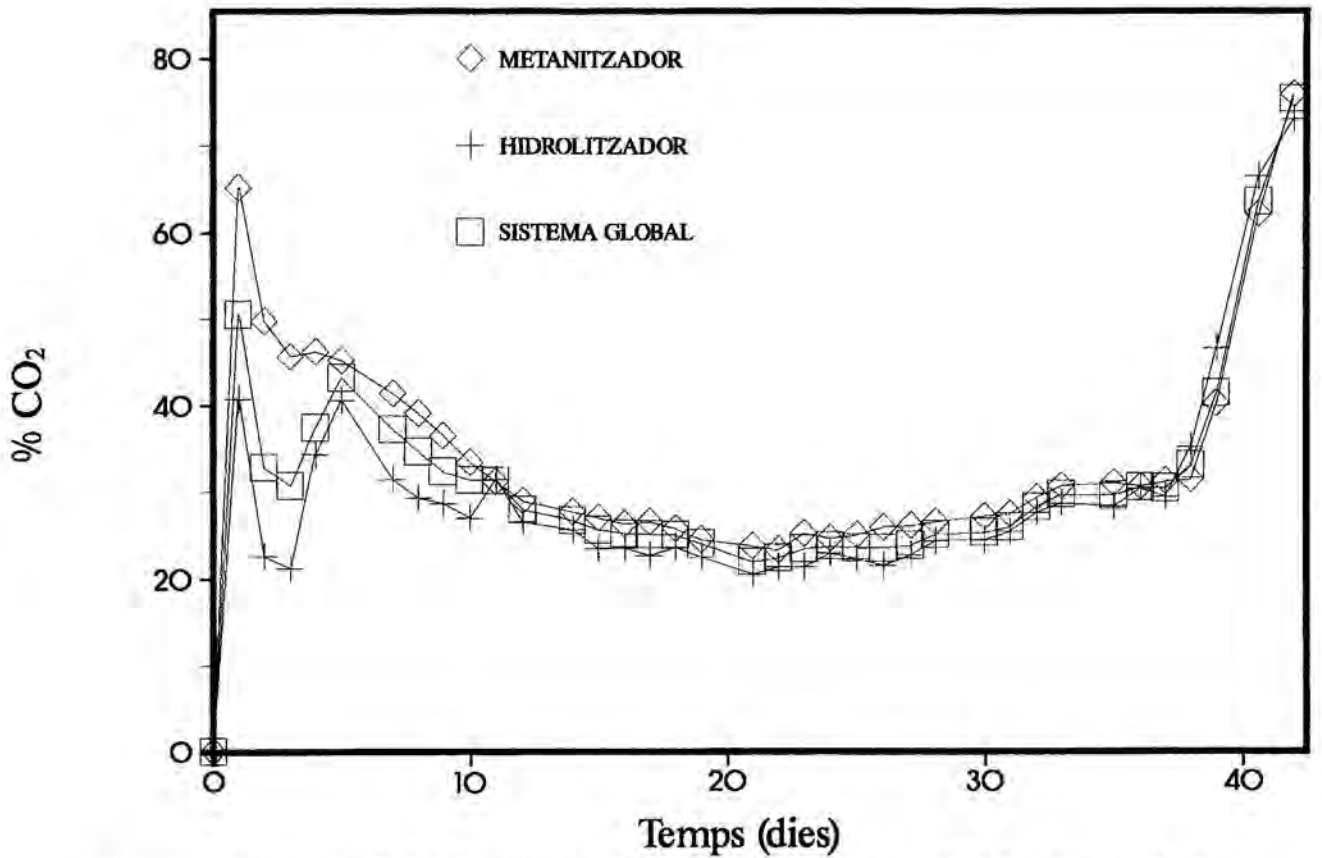


Figura 6.36. Perfil de concentració de CO<sub>2</sub> en el biogàs del S2<sub>r</sub>.

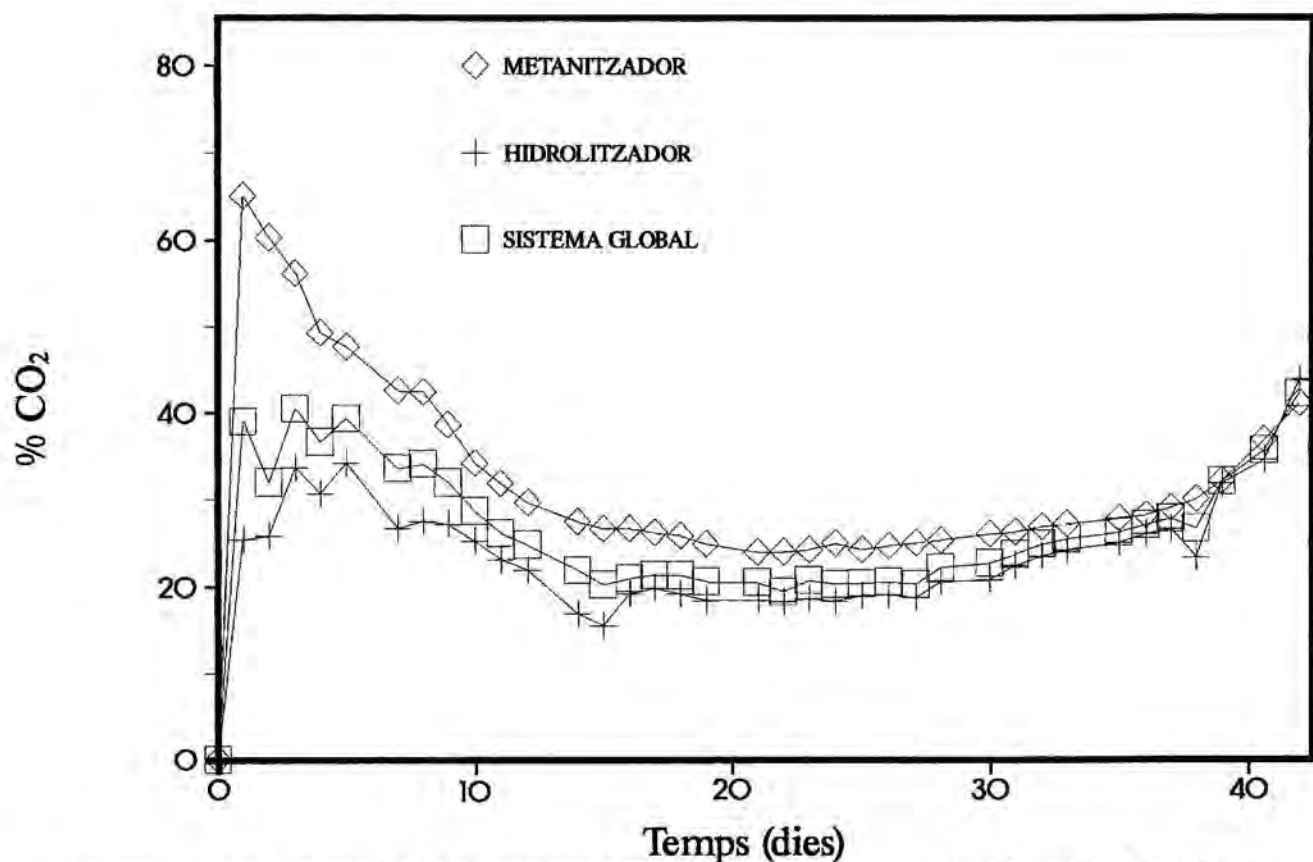


Figura 6.37. Perfil de concentració de CO<sub>2</sub> en el biogàs del S3<sub>I</sub>.

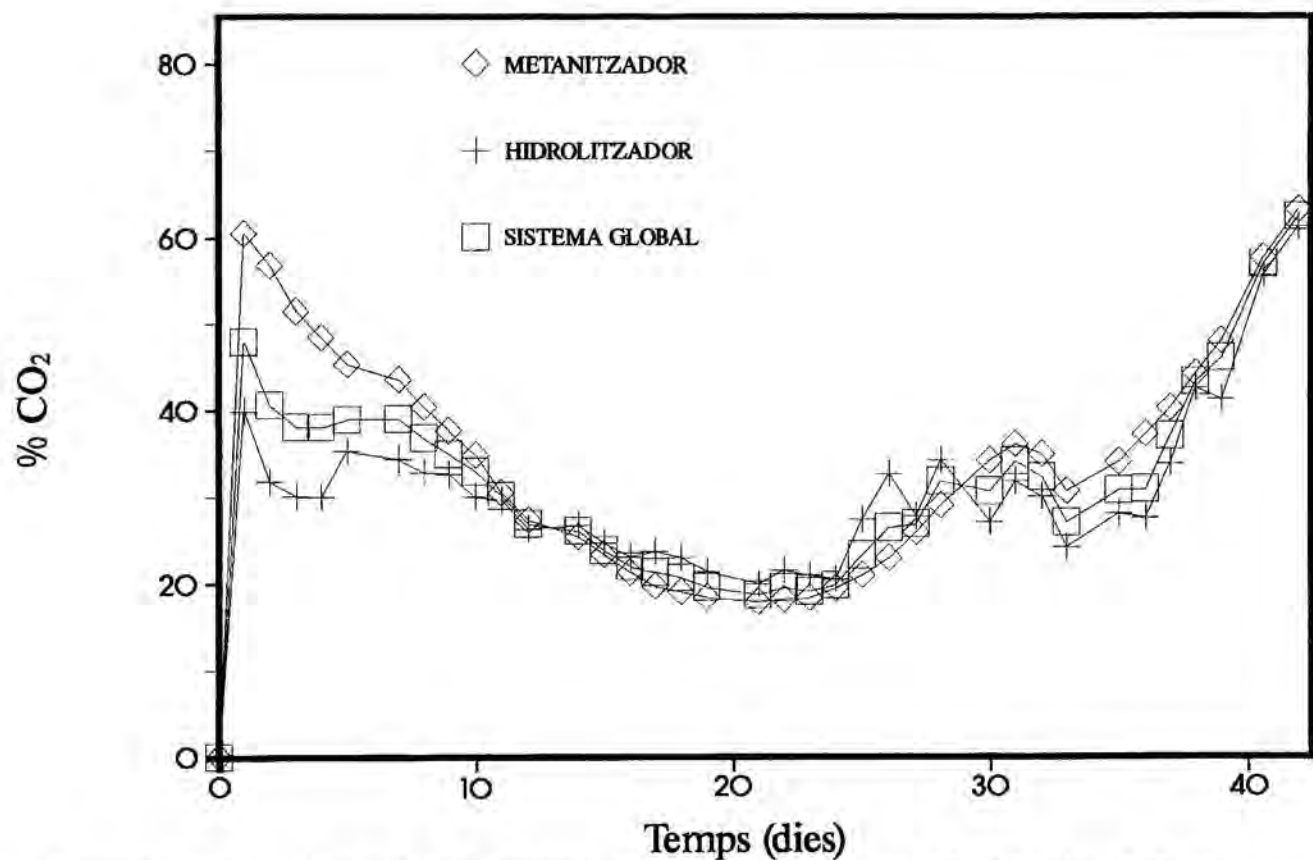


Figura 6.38. Perfil de concentració de CO<sub>2</sub> en el biogàs del S4<sub>I</sub>.

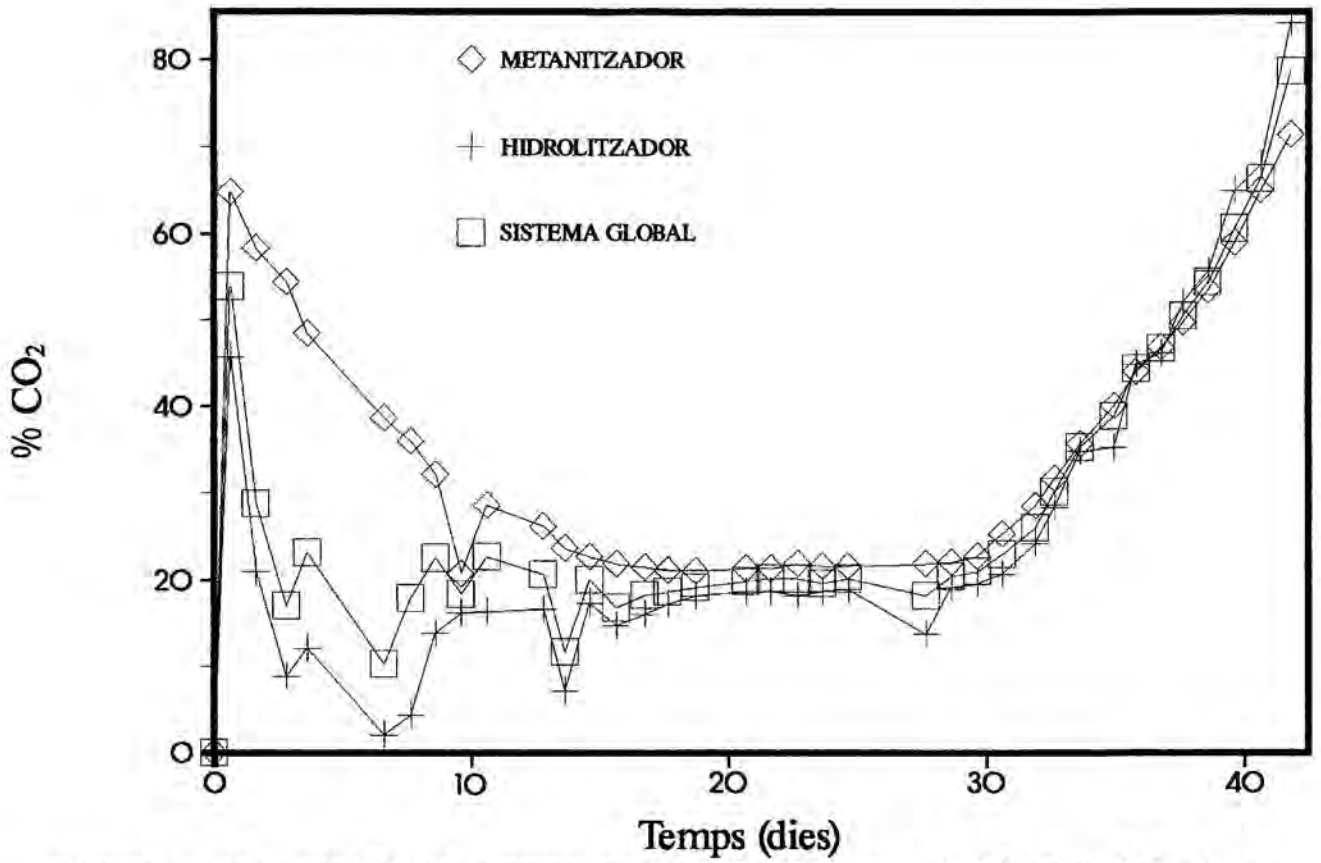


Figura 6.39. Perfil de concentració de CO<sub>2</sub> en el biogàs del S1<sub>II</sub>.

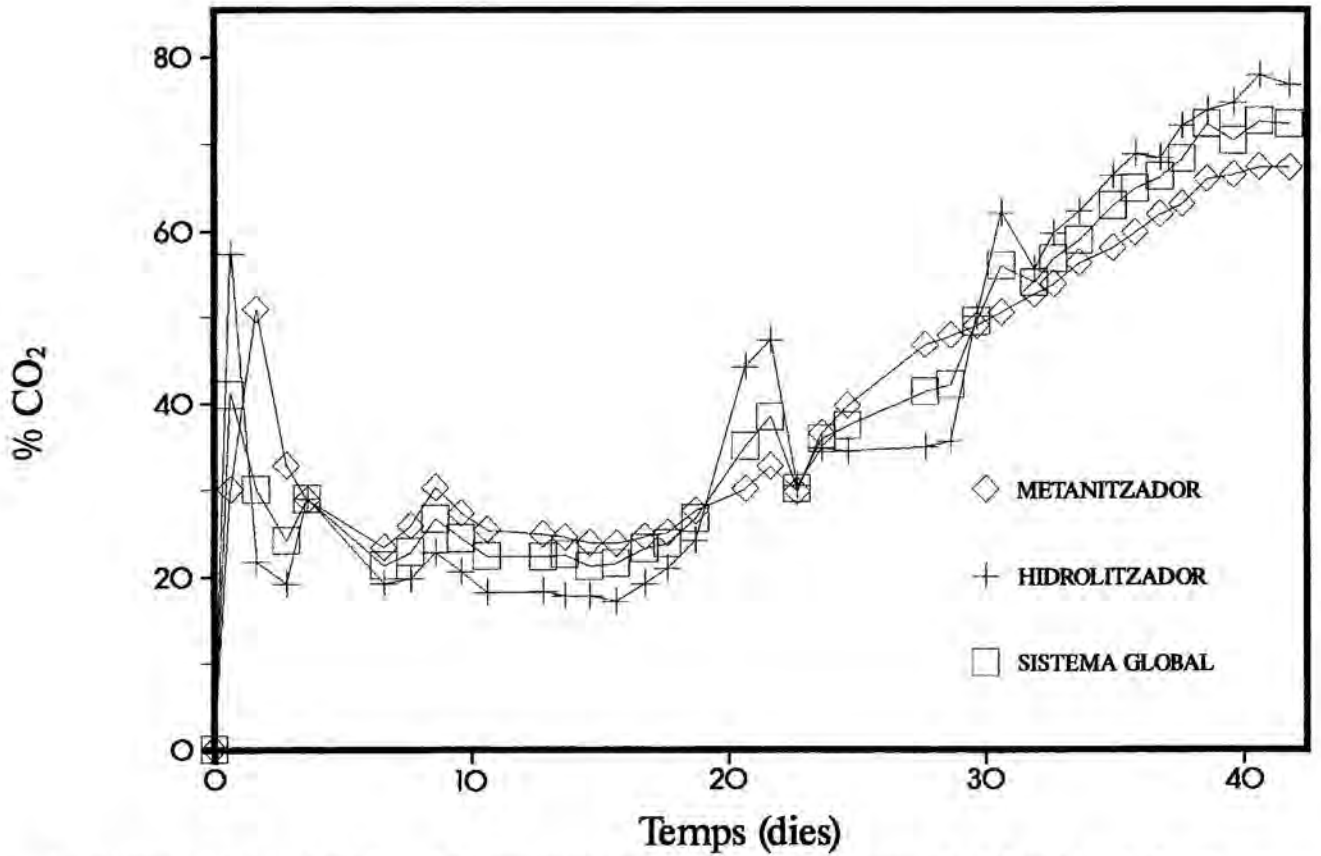


Figura 6.40. Perfil de concentració de CO<sub>2</sub> en el biogàs del S2<sub>II</sub>.

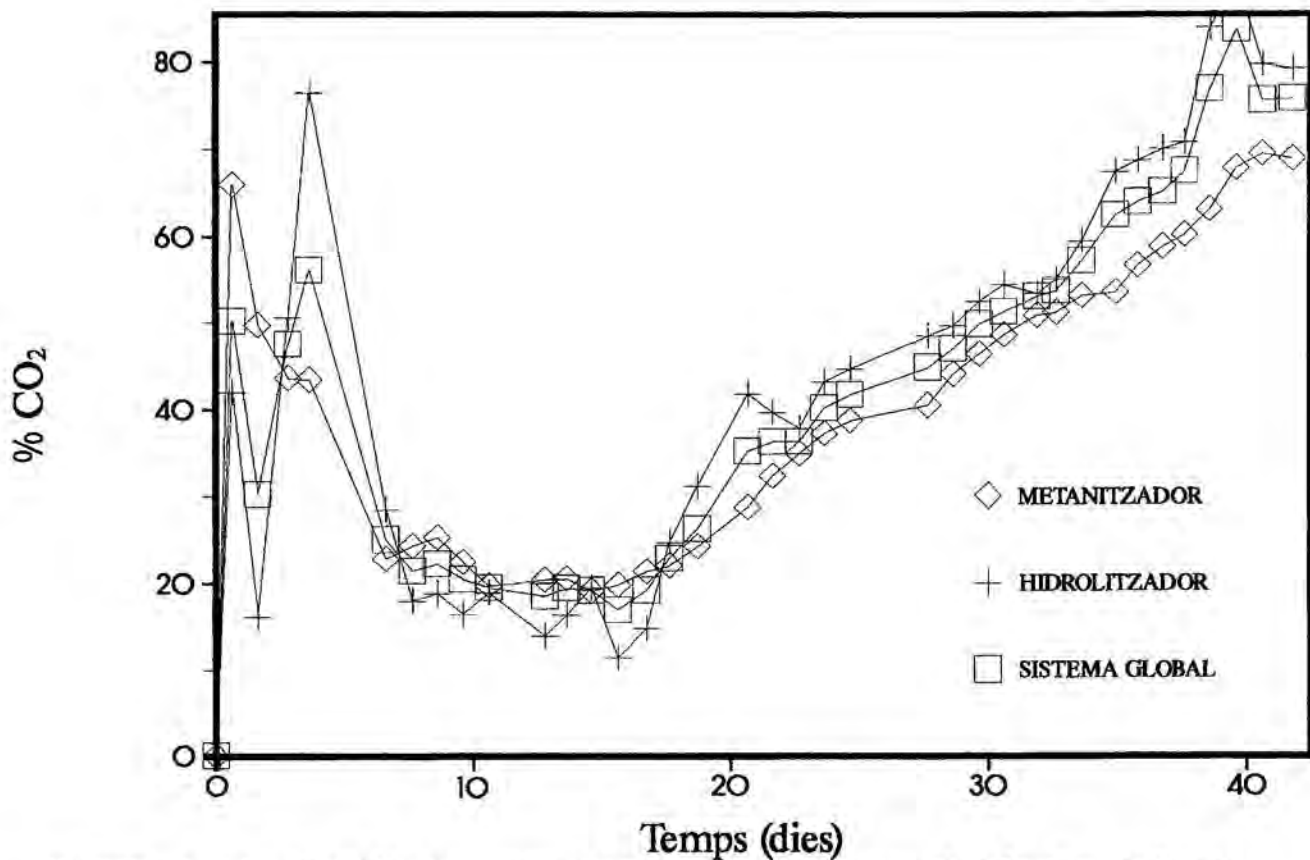


Figura 6.41. Perfil de concentració de CO<sub>2</sub> en el biogàs del S3<sub>IT</sub>.

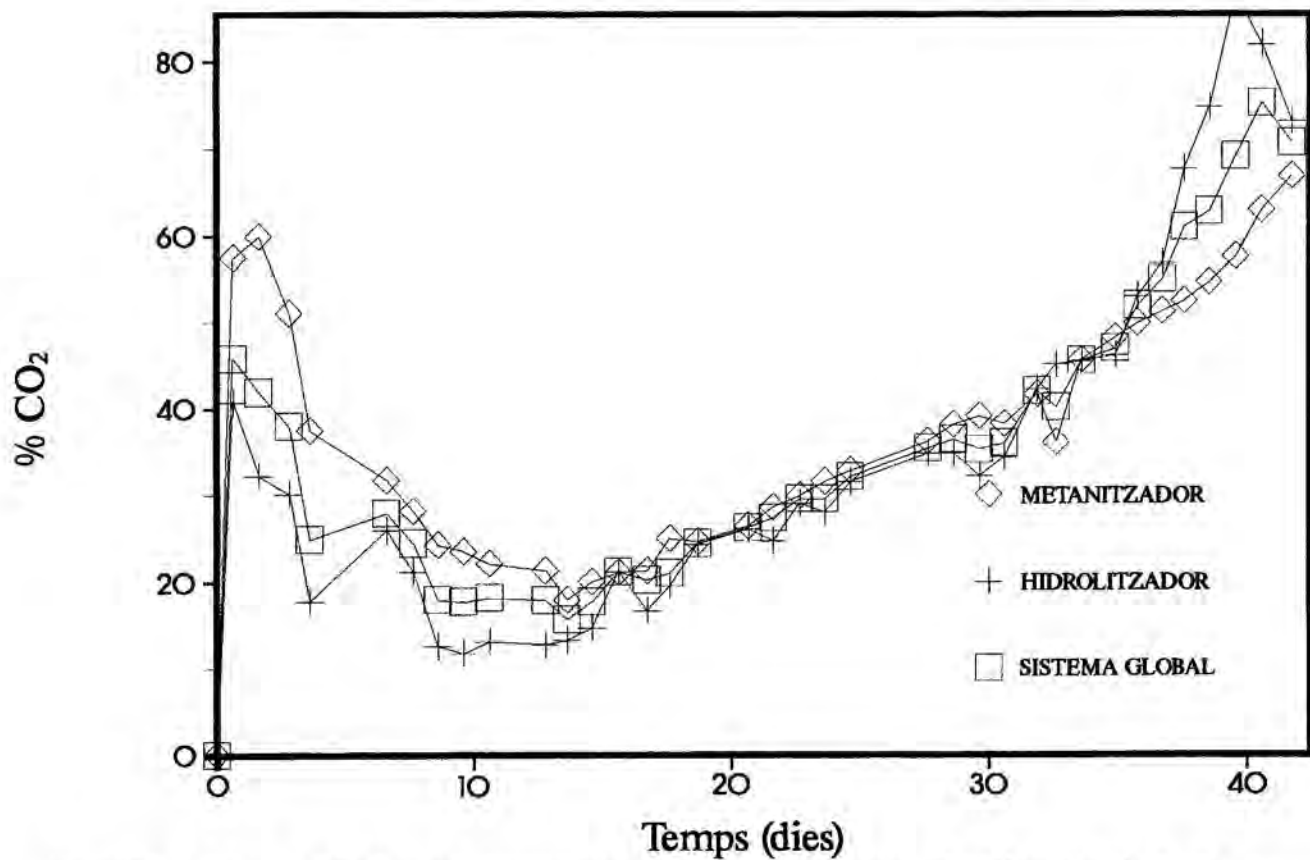


Figura 6.42. Perfil de concentració de CO<sub>2</sub> en el biogàs del S4<sub>IT</sub>.

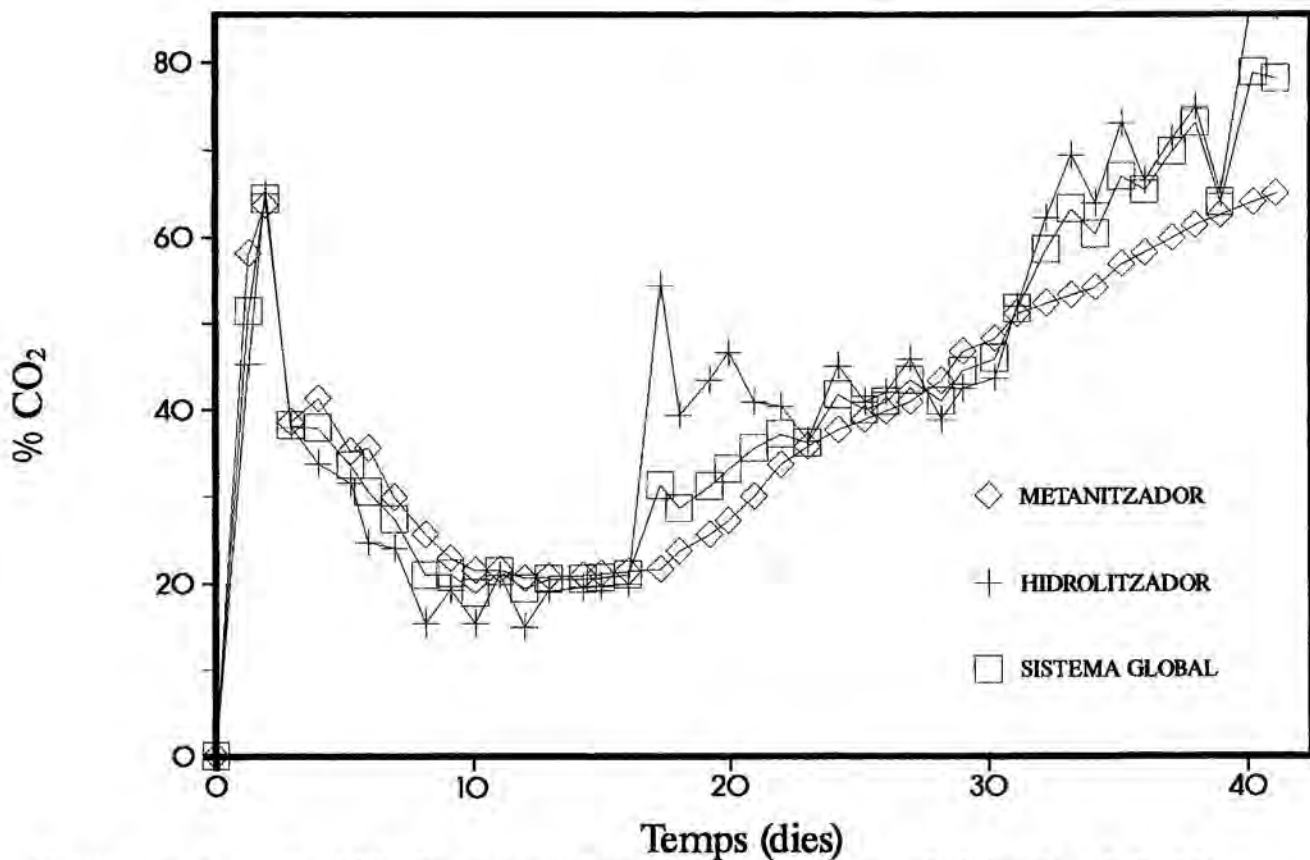


Figura 6.43. Perfil de concentració de CO<sub>2</sub> en el biogàs del S1<sub>III</sub>.

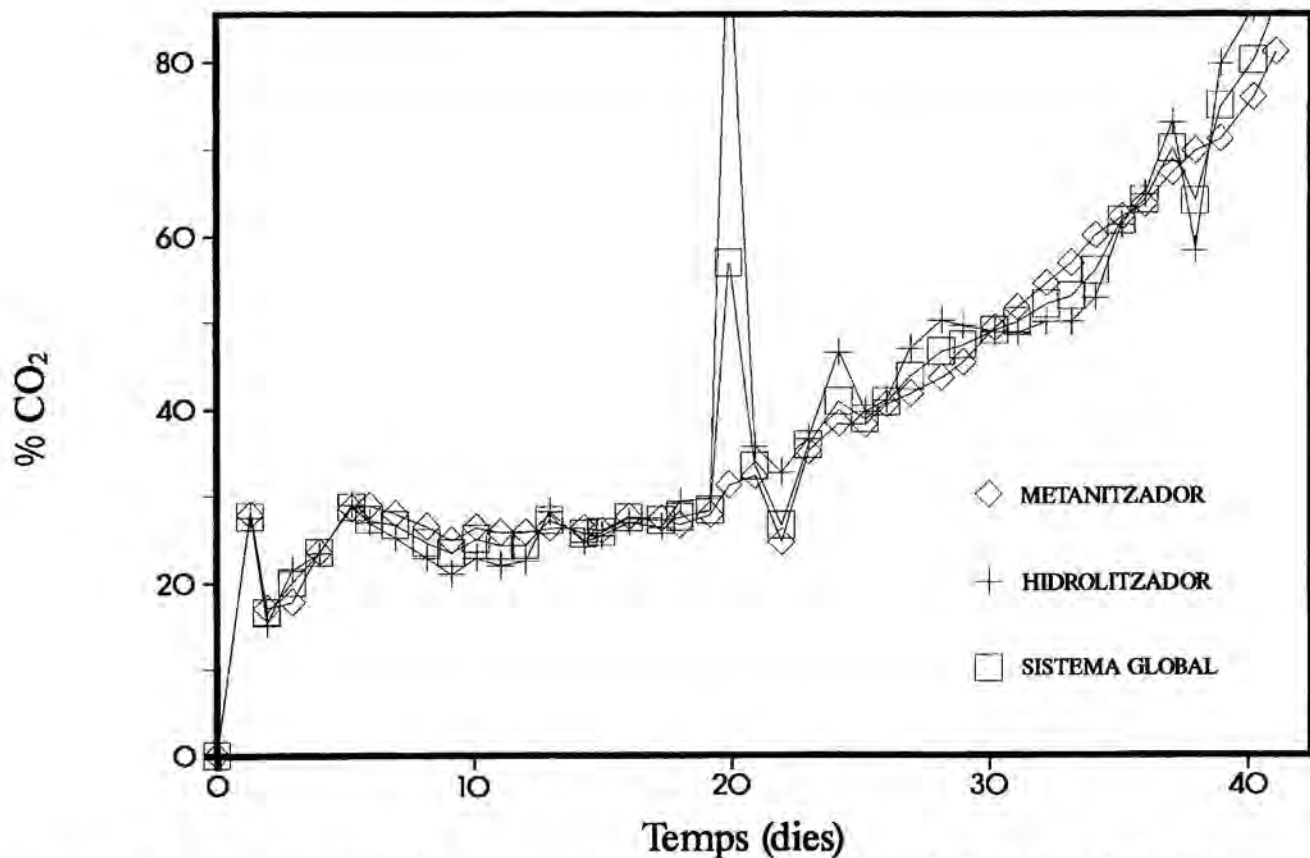


Figura 6.44. Perfil de concentració de CO<sub>2</sub> en el biogàs del S2<sub>III</sub>.



En la sèrie I, s'observa una composició del biogàs similar en hidrolitzadors i metanitzadors, com ho posen de manifest les Figures 6.25 - 6.28 en el cas del  $\text{CH}_4$ , i les Figures 6.35 - 6.38 en el cas del  $\text{CO}_2$ . Tot i això, comparant les corbes del %  $\text{CH}_4$  i  $\text{CO}_2$  per als hidrolitzadors i metanitzadors s'aprecien corbes més uniformes en el cas d'aquests darrers; els hidrolitzadors presenten variacions més sobtades.

TAULA 6.13. Concentracions mitges en el biogàs al final de la digestió discontinua en dues fases.

	$S1_T$	$S2_T$	$S3_T$	$S4_T$	$S1_{TT}$	$S2_{TT}$	$S3_{TT}$	$S4_{TT}$	$S1_{TTT}$	$S2_{TTT}$
$q_T$ (L/dia)	0,80	1,60	3,20	1,07	3,20	1,60	1,07	0,80	1,07	2,00
Hidrolitzador (% $\text{CH}_4$ )	58,58	62,85	66,50	58,85	69,49	56,06	49,39	61,28	52,66	53,66
Metanitzador (% $\text{CH}_4$ )	64,85	64,24	64,81	65,59	66,05	62,70	64,61	65,63	66,20	60,39
Sistema global (% $\text{CH}_4$ )	62,32	63,57	65,89	62,55	68,12	59,70	57,54	63,29	59,94	57,47
Hidrolitzador (% $\text{CO}_2$ )	28,21	27,26	22,68	29,77	15,49	31,41	41,09	28,78	42,39	34,34
Metanitzador (% $\text{CO}_2$ )	32,74	33,49	32,88	31,75	30,77	32,55	31,69	31,99	32,90	31,72
Sistema global (% $\text{CO}_2$ )	30,56	30,50	26,35	30,81	21,57	32,04	36,06	30,27	37,29	32,85
Aire total (L)	3,24	2,78	3,33	3,10	4,78	4,38	3,45	3,07	1,43	5,33

Els percentatges màxims de  $\text{CH}_4$  assolits en els quatre sistemes experimentals de la sèrie I s'inclouen en el rang 75 - 80 %, amb el que es pot considerar que no hi ha diferències apreciables en aquest sentit. On sí es presenten discrepàncies és en el temps d'operació que ha de transcorre per a obtenir-se aquest percentatge màxim. Al voltant dels 14 dies d'operació, ofereix el %  $\text{CH}_4$  màxim el sistema de menor cabal de recirculació,  $S1_T$ . El dia 17 d'operació arriba a una composició similar el sistema de menor cabal de recirculació dels tres restants,  $S4_T$ , el qual a partir del dia 28 d'operació ja ofereix menys d'un 70 % de  $\text{CH}_4$  en el seu biogàs, mentre que el  $S1_T$  no baixa d'aquest valor fins el dia 33 d'operació. El  $S4_T$  és l'únic en la seva sèrie que permet diferenciar les corbes del %  $\text{CH}_4$  de l'hidrolitzador i del metanitzador, especialment en l'interval de temps en que el %  $\text{CH}_4$  és màxim. Al final de la digestió, el biogàs procedent del  $S4_T$  presenta un 36 % en  $\text{CH}_4$ , mentre que el  $S1_T$  encara n'ofereix

un 53 %: probablement la digestió ha estat més completa en el S4<sub>r</sub>. Els altres dos sistemes d'aquesta sèrie presenten una composició en el biogàs força similar entre sí i no ultrapassen el 75 % CH<sub>4</sub> fins el dia 19, però no arriba cap d'ells als valors màxims dels sistemes anteriorment comentats. Cal destacar però, que el S3<sub>r</sub>, que proporciona la menor quantitat de biogàs de tots els sistemes assajats, és també el que manté una concentració més elevada de CH<sub>4</sub> en el biogàs al final de l'experimentació, amb un 56 %. Això junt al cas contrari, és a dir el sistema que més biogàs ha proporcionat en aquesta sèrie i amb la menor concentració de metà, S2<sub>r</sub>, fa pensar que el cabal de recirculació òptim per a la humitat emprada en la sèrie I és d'un valor proper a 1,6 L/dia; probablement menor, si es té en compte que el S4<sub>r</sub>, que opera a 1,07 L/dia per a aquest paràmetre hidràulic, proporciona un biogàs similar al del S2<sub>r</sub>, en quantitat final i composició.

En el cas de la concentració de CO<sub>2</sub> en el biogàs por apreciar-se en les Figures 6.35 - 6.38 un comportament semblant en línies generals per als quatre sistemes de la sèrie I. Es produeix un ràpid augment inicial de la concentració de CO<sub>2</sub> fins a un valor superior al 60 %, per anar baixant més lentament fins el dia 15 - 22 d'operació en que arriba al seu mínim. A partir d'aquest temps d'operació la corba torna a pujar poc a poc. Cal observar que, així com les corbes de CH<sub>4</sub> eren pràcticament idèntiques per la situació hidrolítica i metanogènica, en les corbes de CO<sub>2</sub> s'aprecia una concentració més elevada en la fase metanogènica, especialment en els primers 10 dies d'experimentació. Això és lògic si es té en compte que el major volum mort (d'aire) correspon a l'hidrolitzador, i per tant és la fase sobre la que es recull més aire. En les Figures 6.35 - 6.38 també s'aprecia un comportament més erràtic en el cas dels hidrolitzadors que en el dels metanitzadors.

En la Taula 6.13 pot observar-se que l'aire obtingut en aquesta primera sèrie experimental és del mateix ordre per als quatre sistemes de digestió i inferior al volum inicial d'aire, que era d'uns 4 L. Aquest volum inicial d'aire era diferent per a cada digestor, donat que els mesuradors de gas es trobaven agrupats en una zona del laboratori, i la distància digestor-mesurador no era igual per a cap digestor.

Pel que fa a la resta de sèries, també s'observa una composició semblant en el biogàs de les dues fases, però no tant com en la sèrie I (veure Figures 6.29 - 6.34 i Figures 6.39 - 6.44).

També s'observa una uniformitat superior en la composició del biogàs procedent del metanitzador. En aquest cas, els màxims de concentració de  $\text{CH}_4$  s'assoleixen amb antelació respecte dels de la sèrie experimental I, i poden incloure's en el mateix rang d'aquella sèrie. Així, per al menor cabal de recirculació emprat, 0,80 L/dia, el  $\text{S1}_I$  (TRHH = 1,40 dies, TRHM = 0,98 dies) necessita 12 dies per a arribar a un 72 % en  $\text{CH}_4$ , mentre que el  $\text{S4}_{II}$  (TRHH = 2,78 dies, TRHM = 0,98 dies) en té prou amb 8 dies. En ambdues sèries aquest valor del cabal de recirculació és el que permet assolir abans aquesta concentració de  $\text{CH}_4$  en el biogàs. També en ambdós casos, el sistema que menys triga en arribar a elevats continguts de  $\text{CH}_4$  en el biogàs resulta ésser el que opera al següent cabal de recirculació en ordre creixent, 1,07 L/dia. Mentre el  $\text{S4}_I$  (TRHH = 1,05 dies, TRHM = 0,73 dies) necessita 13 dies d'operació per a arribar a contenir un 70 % de  $\text{CH}_4$  en el biogàs, els sistemes  $\text{S3}_{II}$  i  $\text{S1}_{III}$ , que operen al mateix cabal de recirculació (TRHH = 2,08 dies, TRHM = 0,73 dies) només en requereixen 8.

Tret dels digestors que operen a 1,60 L/dia de cabal de recirculació (TRHM = 0,98 dies), tots ells presenten una concentració de  $\text{CH}_4$  en el biogàs, el darrer dia d'operació, força menor en el cas de les sèries que treballen amb més contingut d'aigua, com pot veure's a la Taula C.21. En aquestes sèries II i III no existeix tanta diferència en la concentració de  $\text{CH}_4$  entre uns i altres sistemes el darrer dia d'operació, però cal remarcar que el  $\text{S2}_{III}$  és el que presenta una concentració menor en aquest moment, amb un 13 %. Així mateix, és el  $\text{S4}_{II}$  el que presenta la concentració més elevada, amb un 29 % en  $\text{CH}_4$ . La comparació d'aquestes dades per als dos valors d'humitat emprats, fa pensar que l'operació a nivells d'humitat elevats està afavorida a cabals de recirculació elevats, però no al menor cabal de recirculació emprat. Aquesta idea també sembla recolzada pel fet que en  $\text{S4}_{II}$  la major part de la producció té lloc a l'hidrolitzador (veure Taula 6.12), mentre que en  $\text{S1}_I$  és al metanitzador on es produeix més biogàs. La idea però, es veu contrariada pel fet que el  $\text{S4}_{II}$  presenta una producció superior a la del  $\text{S1}_I$ .

Aquests fets, associats a una major concentració de metà mitja en el biogàs produït en la sèrie I podria fer pensar que la humitat a emprar estaria en funció de la finalitat de la digestió. És a dir; quan prima la depuració del substrat, s'hauria d'emprar una humitat elevada (s'obté més quantitat de biogàs) i quan es fa més importat la qualitat d'aquest biogàs (alt contingut en  $\text{CH}_4$ ) caldria emprar un menor contingut d'aigua.

En les sèries experimentals II i III pot observar-se també una menor concentració de  $\text{CH}_4$  en el biogàs obtingut en l'hidrolitzador respecte de l'obtingut en el metanitzador (veure Figures 6.29 - 6.34) i aquest mateix fenomen es repeteix en el cas de la concentració de  $\text{CO}_2$  (Figures 6.39 - 6.44).

L'interval de màxima concentració de  $\text{CH}_4$ , pel general, s'allarga més quan s'opera a valors d'humitats més baixos, de manera que en les sèries II i III té lloc abans la davallada del percentatge en  $\text{CH}_4$  al biogàs que en la sèrie I. Lògicament, el procés invers, però en la zona mínima és aplicable a les corbes de concentració de  $\text{CO}_2$ .

En la sèrie II, la quantitat d'aire recollit és de l'ordre del de la sèrie I, per bé que en els dos primers digestors és una mica superior. En el cas de la sèrie III, el segon sistema és el que presenta la major quantitat d'aire recollit, però tampoc és una quantitat excessiva si es té en compte que era el sistema més llunyà als mesuradors de cabals de gasos.

Segons que es desprèn de les Figures 6.25 - 6.44, els primers 10 dies de digestió, aproximadament, l'hidrolitzador té per missió efectuar la hidròlisi de la matèria orgànica, produint menys biogàs que el metanitzador. Després la metanogènesi és practicament present per igual en ambdues fases. Aquesta separació inicial de fases s'observa clarament en les corbes de concentració de  $\text{CO}_2$  i també és evident en la corba de concentració de  $\text{CH}_4$  de  $S_{3\text{II}}$ .

Respecte del contingut d'aire cal dir que aquest bàsicament s'ha eliminat els primers dies d'operació. Així, mentre el primer dia la concentració d'aire està al voltant d'un 40 % per als hidrolitzadors, i al voltant d'un 20 % per als metanitzadors, el dia 10 d'operació aquesta concentració és inferior al 8 % en els hidrolitzadors i

al 2 % en els metanitzadors. Els darrers dies d'operació el contingut d'aire és inferior al 1 % en ambdues fases.

#### 6.2.1.1.2. Producció de metà.

Operant amb les Taules C.13 - C.15 i C.19 - C.21 pot trobar-se la quantitat de CH<sub>4</sub> produïda diàriament en cada hidrolitzador, metanitzador, i sistema global. Aquesta producció diària de CH<sub>4</sub>, en litres mesurats a CN, es presenta en les Taules C.25 per al primer subsistema, C.26 per al segon, i C.27 per al sistema global. Amb aquestes taules pot obtenir-se la producció acumulada de CH<sub>4</sub> en L a CN, que es presenta en la Taula C.28 per als hidrolitzadors, en la Taula C.29 per als metanitzadors, i en la Taula C.30 per als sistemes globals. De la mateixa manera pot obtenir-se la producció acumulada de CO<sub>2</sub> mesurada en L a CN dels hidrolitzadors (Taula C.31), dels metanitzadors (Taula C.32), i del conjunt de les dues fases (Taula C.33).

La forma corrent d'expressar la producció de CH<sub>4</sub> és fer-ho per unitat de substrat inicial. Assimilant el substrat inicial susceptible d'ésser degradat als SV afegits a temps igual a 0, que venen reflectits en la Taula 5.8 per a cada sistema, poden conformar-se les Taules C.34 - C.36, on apareix la producció de CH<sub>4</sub> en L CN/kg SV<sub>0</sub> (B) per als hidrolitzadors, metanitzadors, i sistemes globals. Aquestes dades, agrupades per sistemes digestors, són les que gràficament es presenten en les Figures 6.45 - 6.54.

**TAULA 6.14. B (L CH<sub>4</sub>/kg SV<sub>0</sub>) finalitzat el procés de digestió.**

	S1 <sub>r</sub>	S2 <sub>r</sub>	S3 <sub>r</sub>	S4 <sub>r</sub>	S1 <sub>II</sub>	S2 <sub>II</sub>	S3 <sub>II</sub>	S4 <sub>II</sub>	S1 <sub>III</sub>	S2 <sub>III</sub>
q <sub>r</sub> (L/dia)	0,80	1,60	3,20	1,07	3,20	1,60	1,07	0,80	1,07	2,00
Hidrolitzador	148,85	161,54	208,52	148,31	220,51	152,71	140,66	178,58	143,13	145,97
Metanitzador	175,16	178,72	114,25	184,82	138,65	206,48	212,08	164,45	209,12	213,92
Sistema global	324,01	340,25	322,77	333,13	359,16	359,19	352,74	343,03	352,25	359,90

La Taula 6.14 resumeix les produccions acumulades de  $\text{CH}_4$ , B, al final de la digestió per a tots els sistemes i subsistemes experimentats. Pot observar-se que el valor de B al final de la digestió queda dins del rang descrit en la bibliografia, 70 - 410 L  $\text{CH}_4/\text{kg SV}_0$  (D. C. Augenstein et al., 1977; P. Llabrés-Luengo i J. Mata-Àlvarez, 1987; R. Torres i J. Mata-Àlvarez, 1988), per bé que amb residus de fruites i verdures A. Martínez-Viturtia (1989) obté 512 L  $\text{CH}_4/\text{kg SV}_0$ .

D'aquesta Taula 6.14 pot apreciar-se la major producció de  $\text{CH}_4$  en els sistemes que operen al valor d'humitat més elevat. Cal observar que, com succeïa amb el biogàs total produït al final de la digestió (veure Taula 6.12), els digestors que operen al cabal de recirculació superior, 3,20 L/dia (TRHM = 0,25 dies), ofereixen més  $\text{CH}_4$  en l'hidrolitzador que en el metanitzador al final de la digestió, tant a un valor d'humitat com a l'altre. Aquest fet confirma el ja comentat anteriorment, que aquest valor proporciona uns TRHM massa baixos. El mateix s'esdevé en el  $\text{S4}_{\text{IX}}$ , que opera a 0,80 L/dia (TRHH = 2,78 dies, TRHM = 0,98 dies), tant en el cas del biogàs final com en el de la quantitat final de  $\text{CH}_4$  obtinguda; però aquest fet no es repeteix en el cas del  $\text{S1}_\text{I}$  que opera al mateix cabal de recirculació, amb menor contingut d'aigua. Tot això fa pensar que el  $\text{M4}_{\text{IX}}$  no ha estat ben aclimatat abans de començar l'experimentació, o bé que el biogàs ha estat arrossegat pel corrent de recirculació del  $\text{M4}_{\text{IX}}$  al  $\text{H4}_{\text{IX}}$  o del  $\text{H1}_\text{I}$  al  $\text{M1}_\text{I}$  (fet que sembla menys probable, donada la ubicació de les entrades i sortides de recirculació).

En la sèrie experimental I els sistemes que proporcionen la quantitat més elevada de  $\text{CH}_4$  són el  $\text{S2}_\text{I}$  i el  $\text{S4}_\text{I}$ , que també són els que faciliten més quantitat de biogàs (veure Taula 6.12). Paral·lelament a la producció de biogàs el  $\text{M4}_\text{I}$  genera més  $\text{CH}_4$  que el  $\text{M2}_\text{I}$ , mentre que tant el  $\text{H2}_\text{I}$  com globalment el  $\text{S2}_\text{I}$  produeixen més que el  $\text{H4}_\text{I}$  i que el  $\text{S4}_\text{I}$  respectivament. Tot això podria indicar l'existència d'un valor del cabal de recirculació que maximitzaria la producció de biogàs i de  $\text{CH}_4$ , que es situaria entre els valors d'aquest dos darrers sistemes comentats.

Com ja s'ha exposat anteriorment, en les sèries de major contingut d'aigua, el  $\text{S4}_{\text{IX}}$  és el sistema de menor producció tant en biogàs com en  $\text{CH}_4$ . La resta de sistemes d'aquestes sèries

proporcionen una quantitat total de  $\text{CH}_4$  similar al final de la digestió. La rèplica al  $\text{S3}_{\text{II}}$ , és a dir el  $\text{S1}_{\text{III}}$ , ha resultat força coincident pel que fa a la quantitat total de  $\text{CH}_4$  produït, per bé que hi ha lleugeres discrepàncies en la quantitat de  $\text{CH}_4$  que s'ha obtingut a cadascuna de les dues fases. Acabat el procés de digestió, els  $\text{S1}_{\text{II}}$ ,  $\text{S2}_{\text{II}}$ , i  $\text{S2}_{\text{III}}$  proporcionen una quantitat total de  $\text{CH}_4$  gairebé idèntica; però, com ja s'ha comentat anteriorment en el primer d'aquests la major producció correspon a l'hidrolitzador. El  $\text{S1}_{\text{II}}$  ofereix una quantitat final de biogàs sensiblement inferior a la dels altres dos sistemes, pel que pot afirmar-se que si bé el biogàs serà més ric en  $\text{CH}_4$ , la degradació del residu haurà estat inferior. Respecte del dos sistemes restants pot apreciar-se un desplaçament en la producció de l'hidrolitzador vers al metanitzador, en favor de  $\text{S2}_{\text{III}}$ . Això recolza la idea de l'existència d'un valor òptim per al cabal de recirculació quan es treballa a aquest contingut húmich, que estaria al voltant dels 2,00 L/dia.

En les Figures 6.45 - 6.54 pot apreciar-se una producció més uniforme en els metanitzadors que en els hidrolitzadors, extensiva també al cas del  $\text{CH}_4$ .

#### 6.2.1.2. Nitrogen amoniacal ( $\text{N}_{\text{am}}$ ).

La concentració de  $\text{N}_{\text{am}}$  a diferents temps d'operació queda reflectida en la Taula C.37 per al cas dels diferents hidrolitzadors, i en la Taula C.38 per al dels metanitzadors. L'escàs nombre de punts existents aconsella no representar gràficament aquestes taules.

En la Taula C.37 pot observar-se el mateix fenomen que en els experiments realitzats en una fase (veure Figura 6.5) per a la mateixa temperatura de treball. La concentració de  $\text{N}_{\text{am}}$  en els hidrolitzadors pateix una lleugera davallada fins que al voltant dels dies 20 - 25 d'operació augmenta de manera considerable. En el cas de l'experimentació en dues fases aquest augment en la concentració de  $\text{N}_{\text{am}}$  és força més acusat per l'entrada de l'efluent del metanitzador que és ric en  $\text{N}_{\text{am}}$ . Així, mentre aquest augment en la concentració de  $\text{N}_{\text{am}}$  en el cas dels sistemes en una fase era degut principalment a la degradació de la matèria orgànica nitrogenada, en el cas dels sistemes en dues fases és degut a la suma dels dos factors, i per

tant la pujada de  $N_{am}$  arriba a valors més elevats. Cap al final de la digestió, com ja passava en els sistemes en una fase, aquest paràmetre queda força estabilitzat i, fruit de la recirculació, baixa en el metanitzador fins aconseguir una concentració homogènia en tot el sistema.

La davallada de  $N_{am}$  que es produeix a l'hidrolitzador, probablement, indica el creixement de metanògens, doncs el nitrogen forma part de la massa bacteriana metanogènica.

Com succeïa en els sistemes en una fase, els valors del paràmetre en qüestió són sensiblement inferiors als considerats com a tòxics (veure secció 2.2.3.7.1.).

#### 6.2.1.3. pH.

En les Taules C.39 i C.40 de l'Apèndix C es mostren els valors de les mesures del pH en els lixiviats dels hidrolitzadors i metanitzadors respectivament. L'evolució del pH amb el temps també pot veure's en les Figures 6.55 - 6.64.

Tant en les taules com en les figures esmentades pot apreciar-se com el pH inicial dels hidrolitzadors està al voltant de 7, mentre que el dels metanitzadors està en un valor proper a 7,7. Aquesta diferència en el pH inicial de cada fase ve provocada per la posada en marxa dels respectius digestors. El pH final, en canvi, és força diferent en uns sistemes i en altres. Entre el punt inicial i el punt final tots els digestors presenten un valor mínim del pH, lògicament menor en el cas de l'hidrolitzador donat que és el digestor encarregat de produir AGV. Com ja s'ha comentat en el punt 6.1.1.3. aquesta diferència en el valor del pH final entre uns i altres digestors hauria d'ésser pràcticament inexistent, però el diferent grau de digestió en el moment de posar punt i final al procés fa que uns sistemes tinguin un pH més alt que d'altres.

Com en els anteriors paràmetres estudiats, el perfil del pH amb el temps també és més suau en el cas del metanitzador.



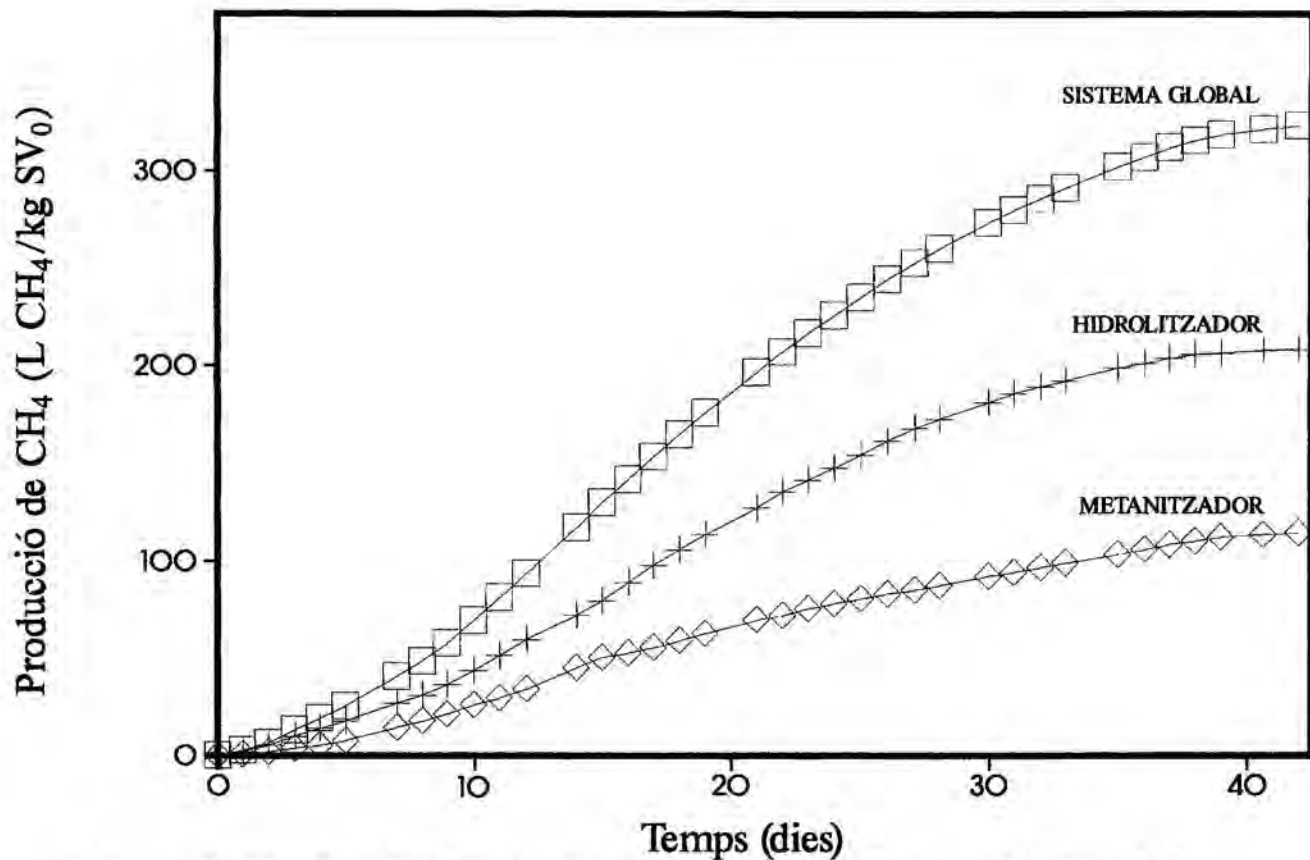


Figura 6.45. Producció de CH<sub>4</sub> per unitat de SV<sub>0</sub> (B) en el S1<sub>r</sub>.

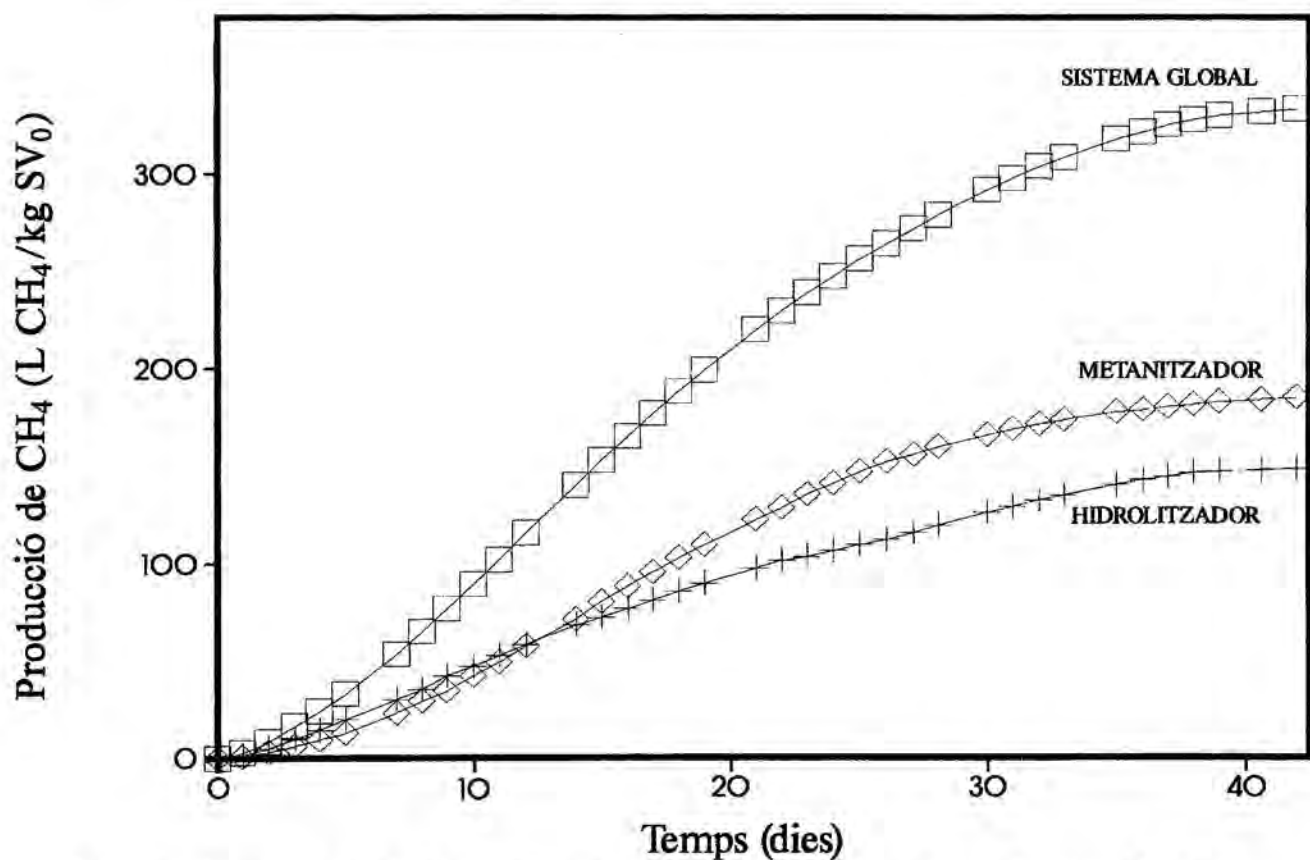


Figura 6.46. Producció de CH<sub>4</sub> per unitat de SV<sub>0</sub> (B) en el S2<sub>r</sub>.

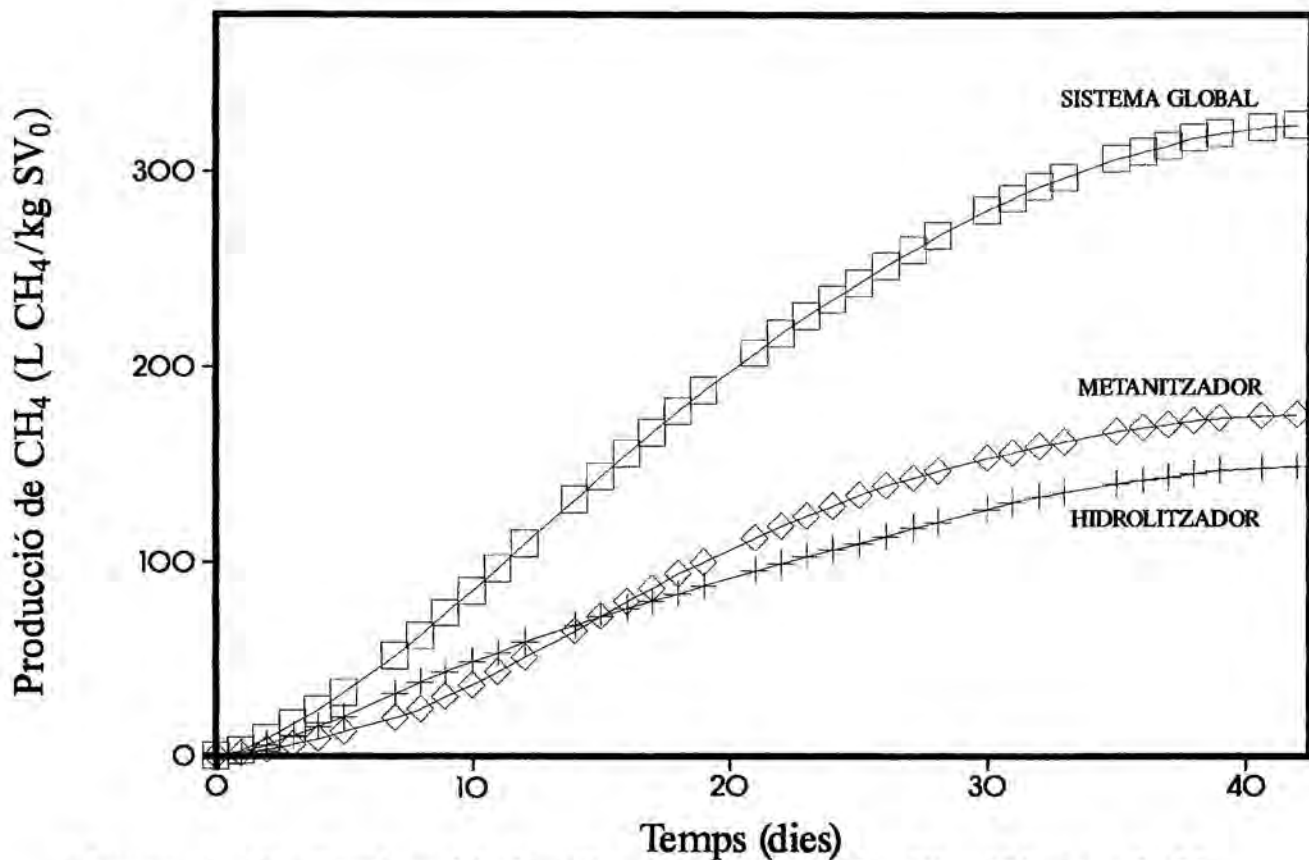


Figura 6.47. Producció de CH<sub>4</sub> per unitat de SV<sub>0</sub> (B) en el S3<sub>r</sub>.

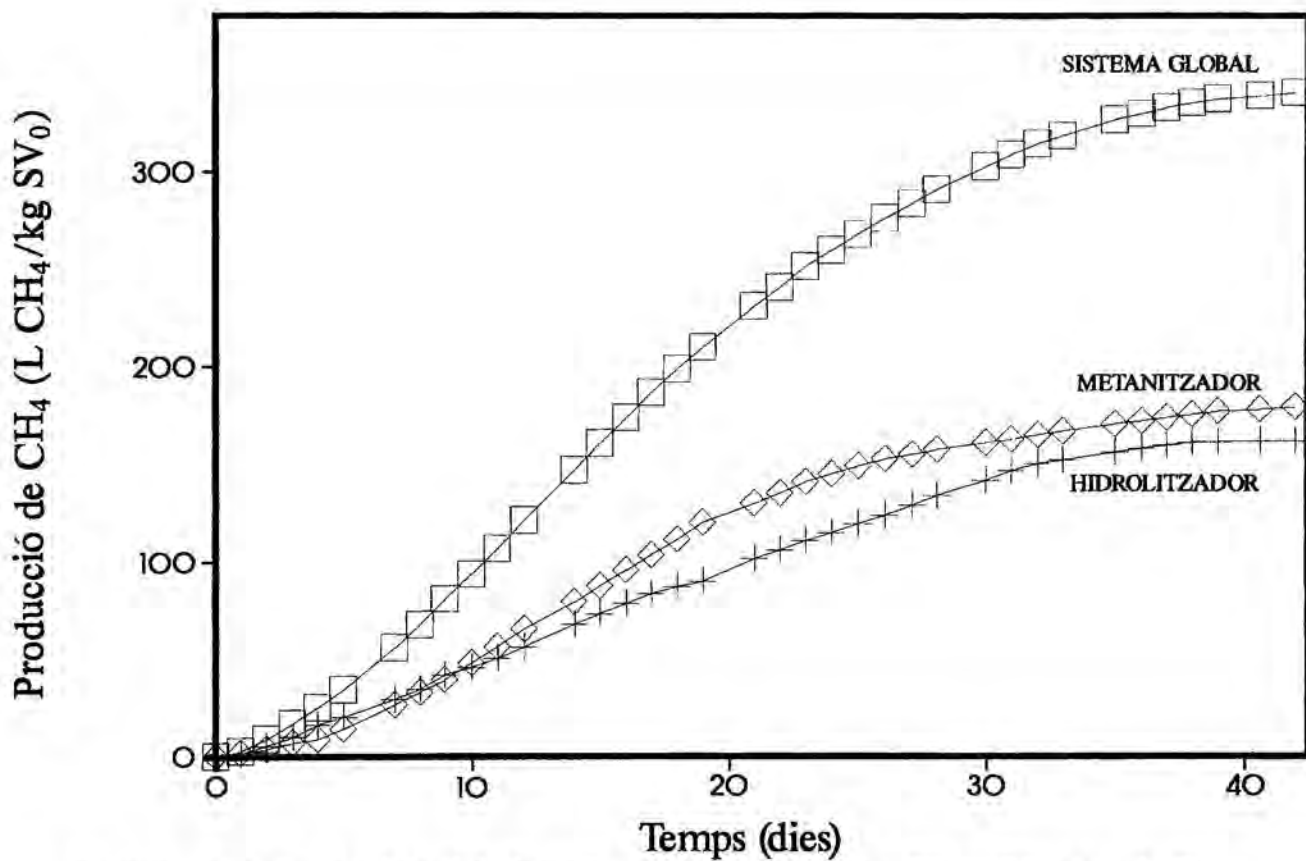


Figura 6.48. Producció de CH<sub>4</sub> per unitat de SV<sub>0</sub> (B) en el S4<sub>r</sub>.

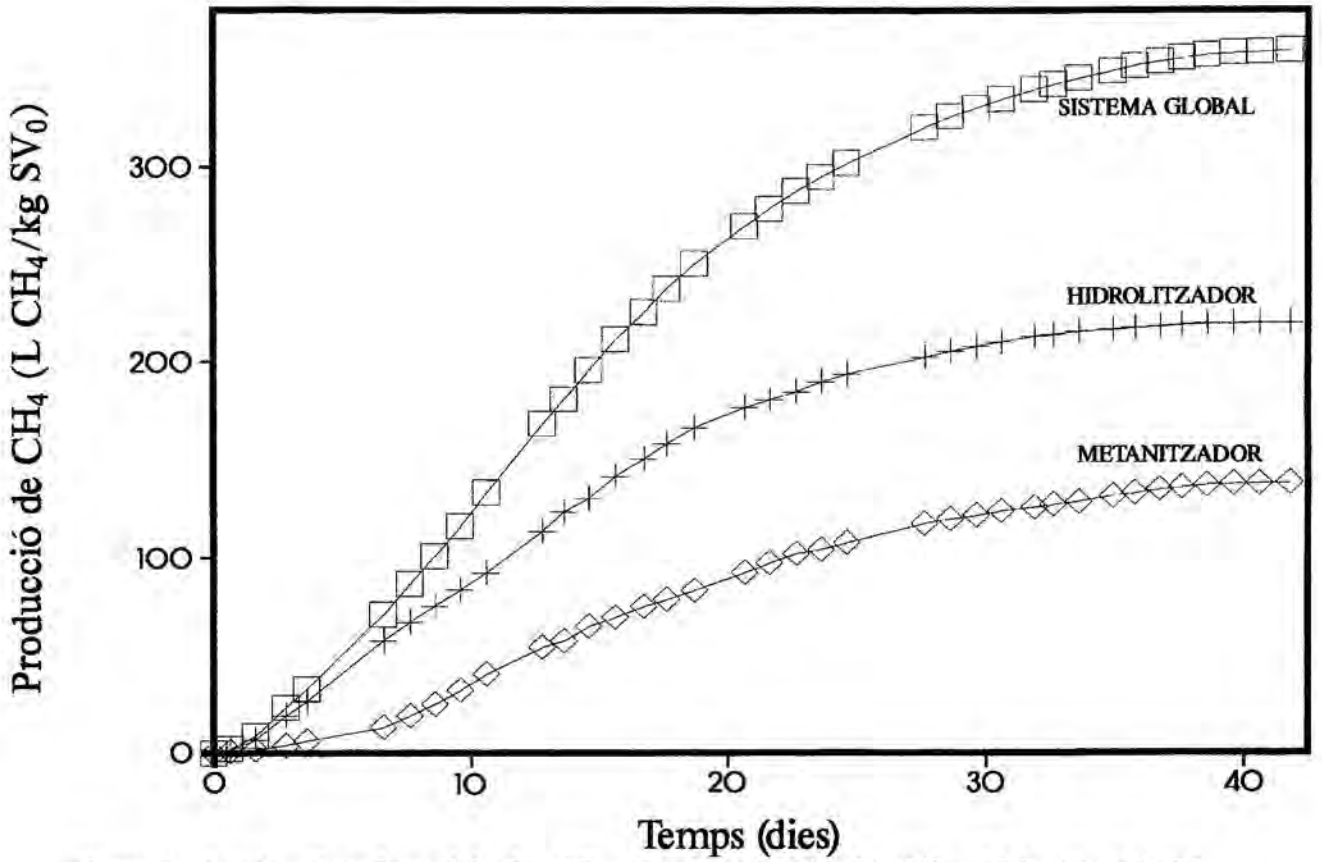


Figura 6.49. Producció de CH<sub>4</sub> per unitat de SV<sub>0</sub> (B) en el S1<sub>II</sub>.

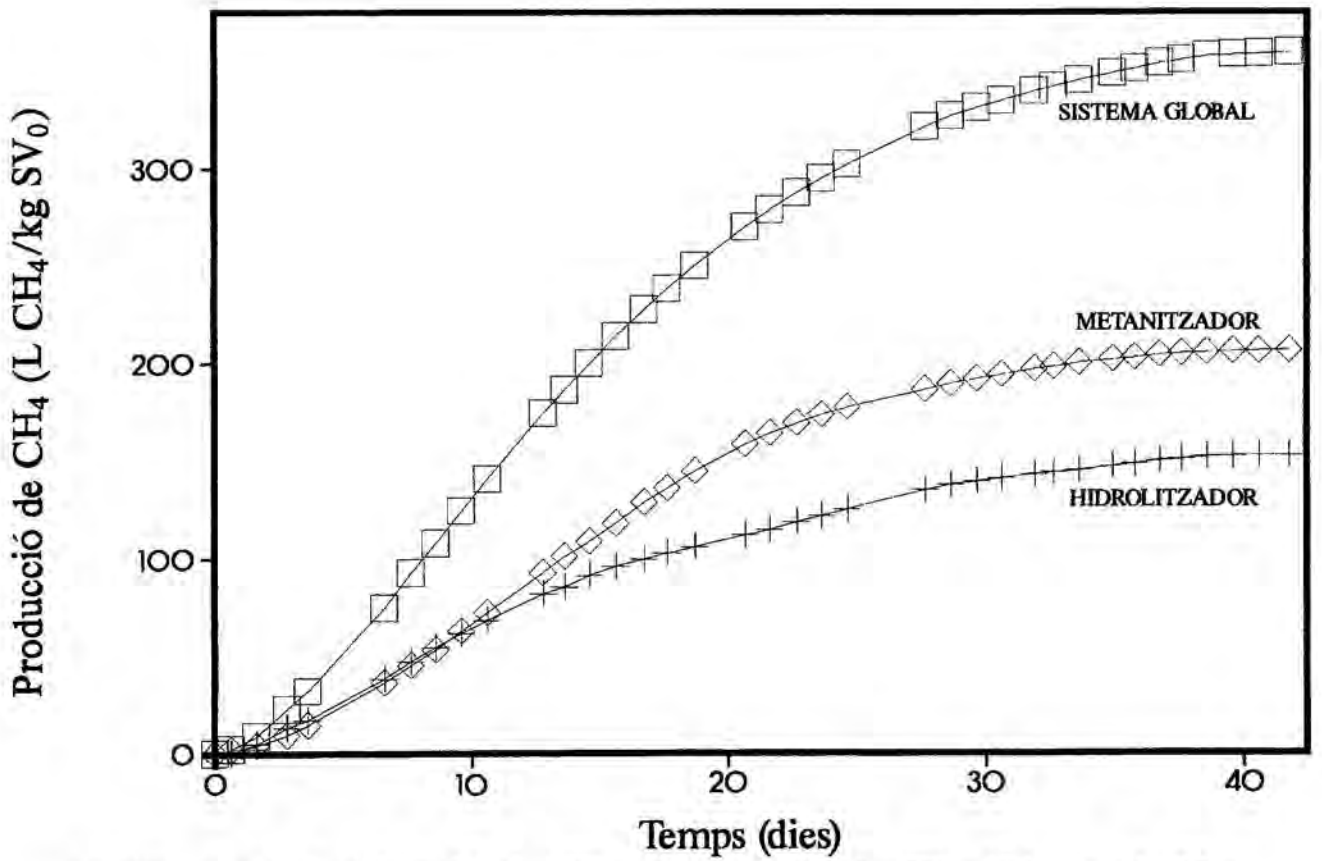


Figura 6.50. Producció de CH<sub>4</sub> per unitat de SV<sub>0</sub> (B) en el S2<sub>II</sub>.

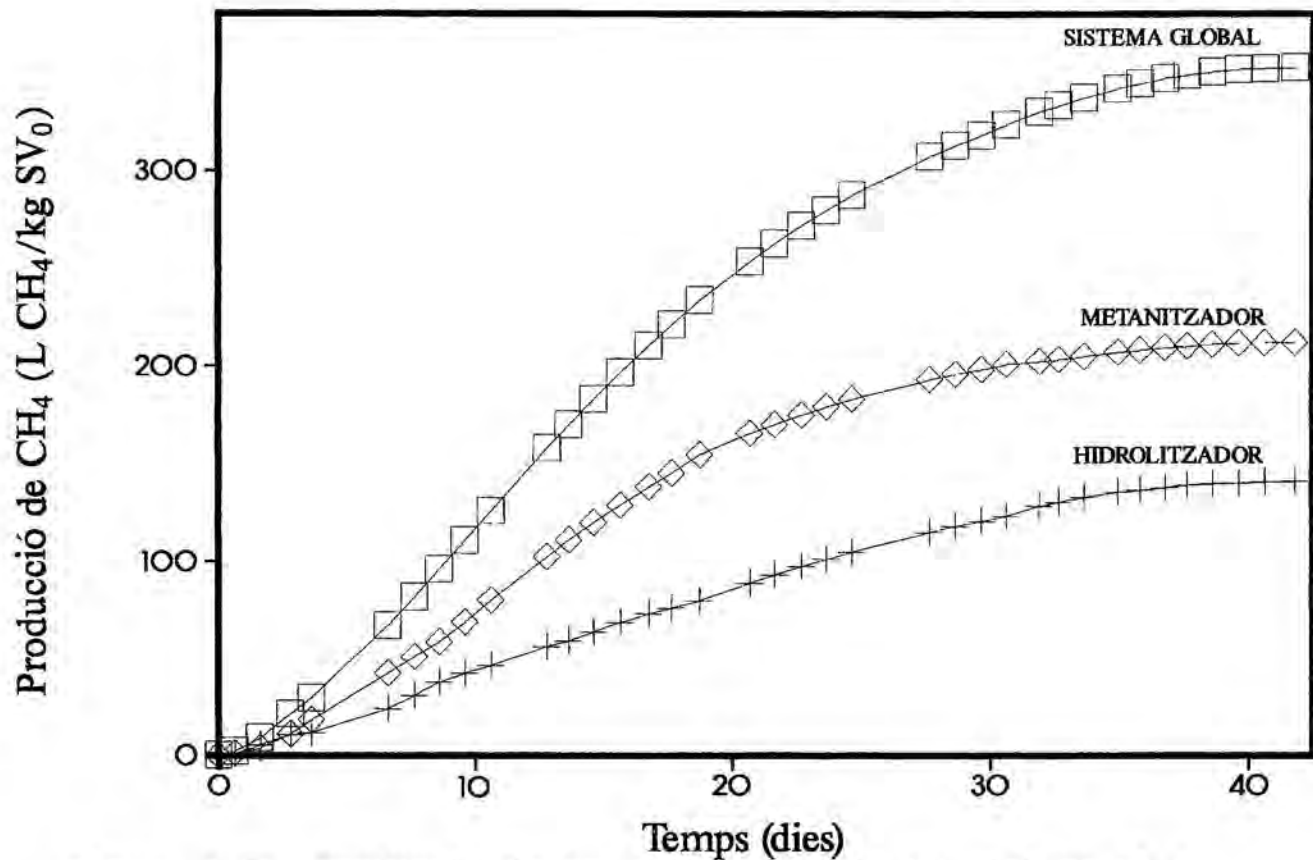


Figura 6.51. Producció de CH<sub>4</sub> per unitat de SV<sub>0</sub> (B) en el S3<sub>rr</sub>.

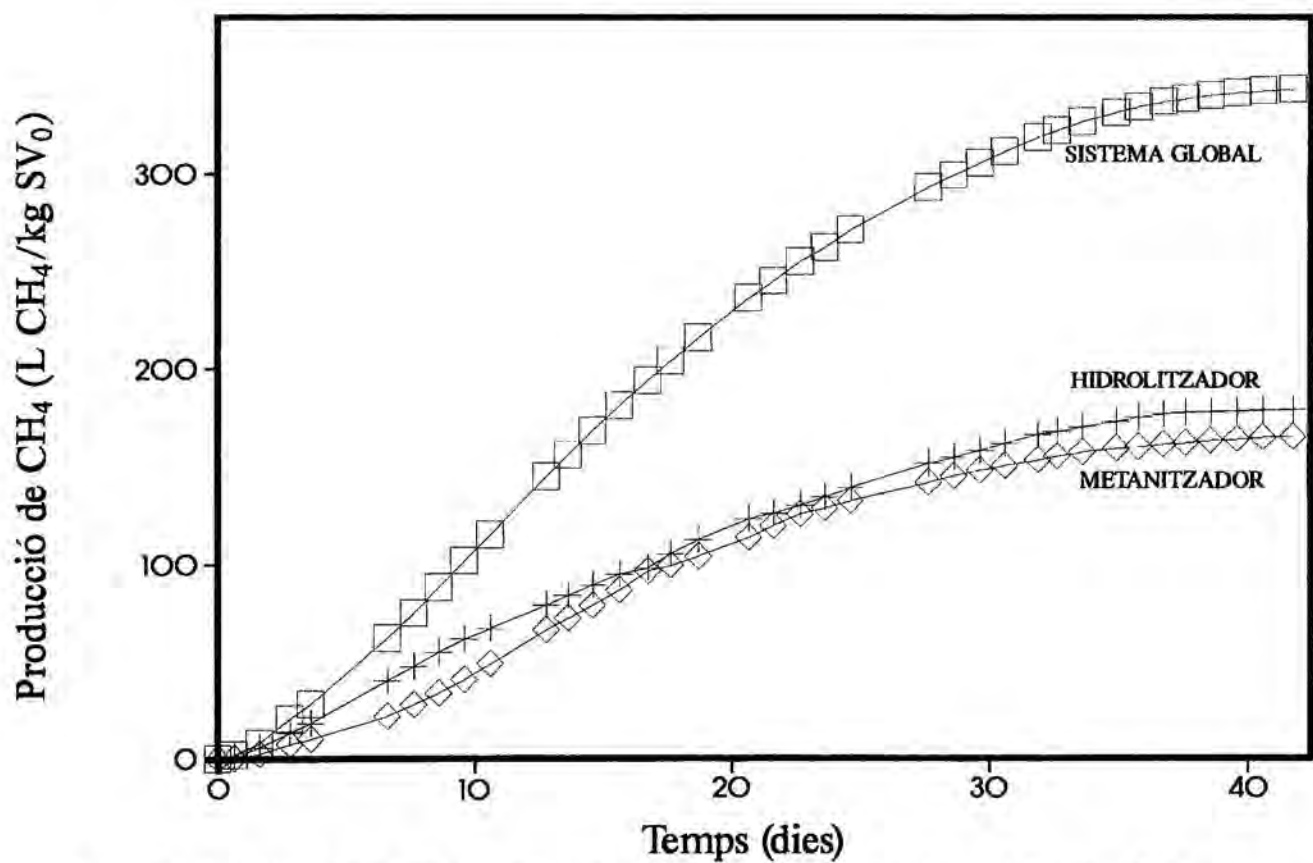


Figura 6.52. Producció de CH<sub>4</sub> per unitat de SV<sub>0</sub> (B) en el S4<sub>rr</sub>.

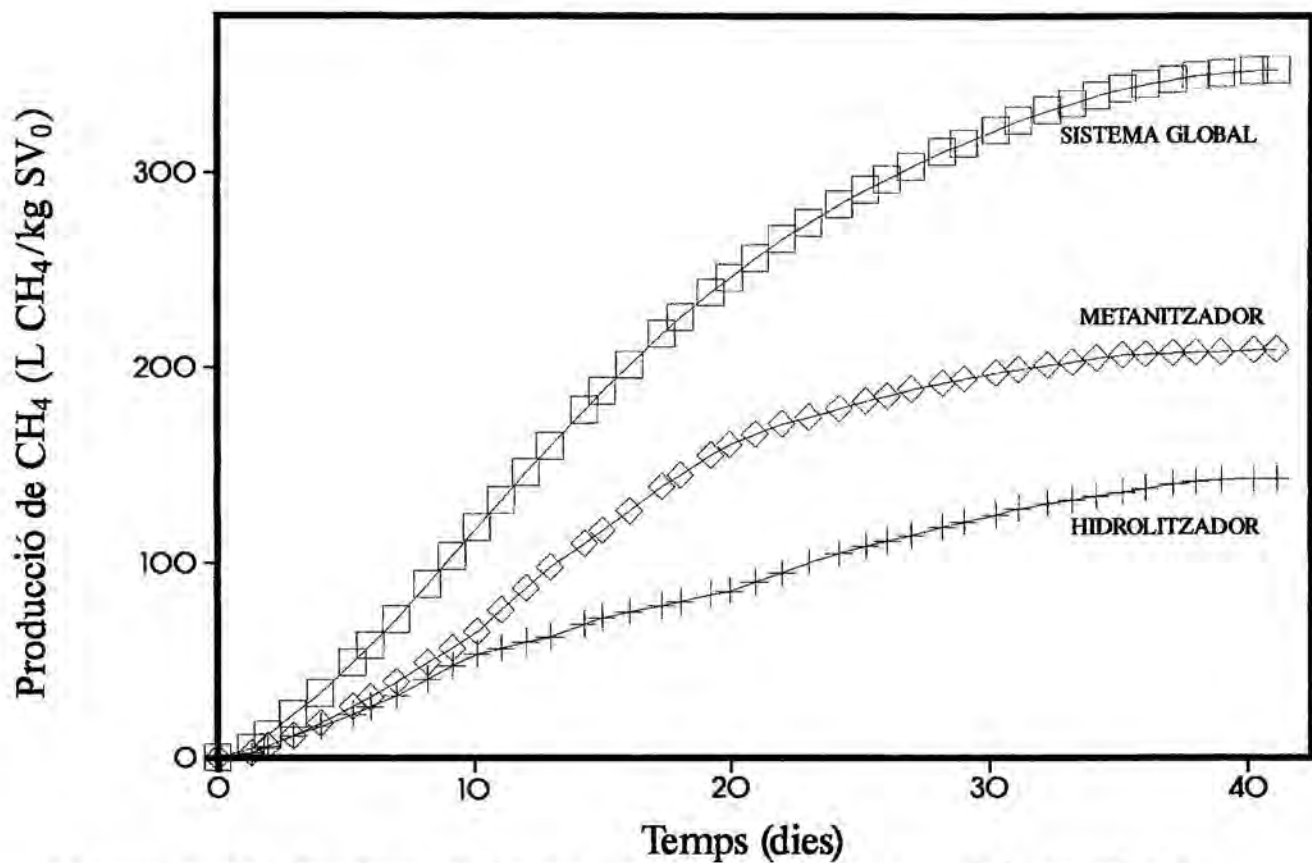


Figura 6.53. Producció de CH<sub>4</sub> per unitat de SV<sub>0</sub> (B) en el S1<sub>III</sub>.

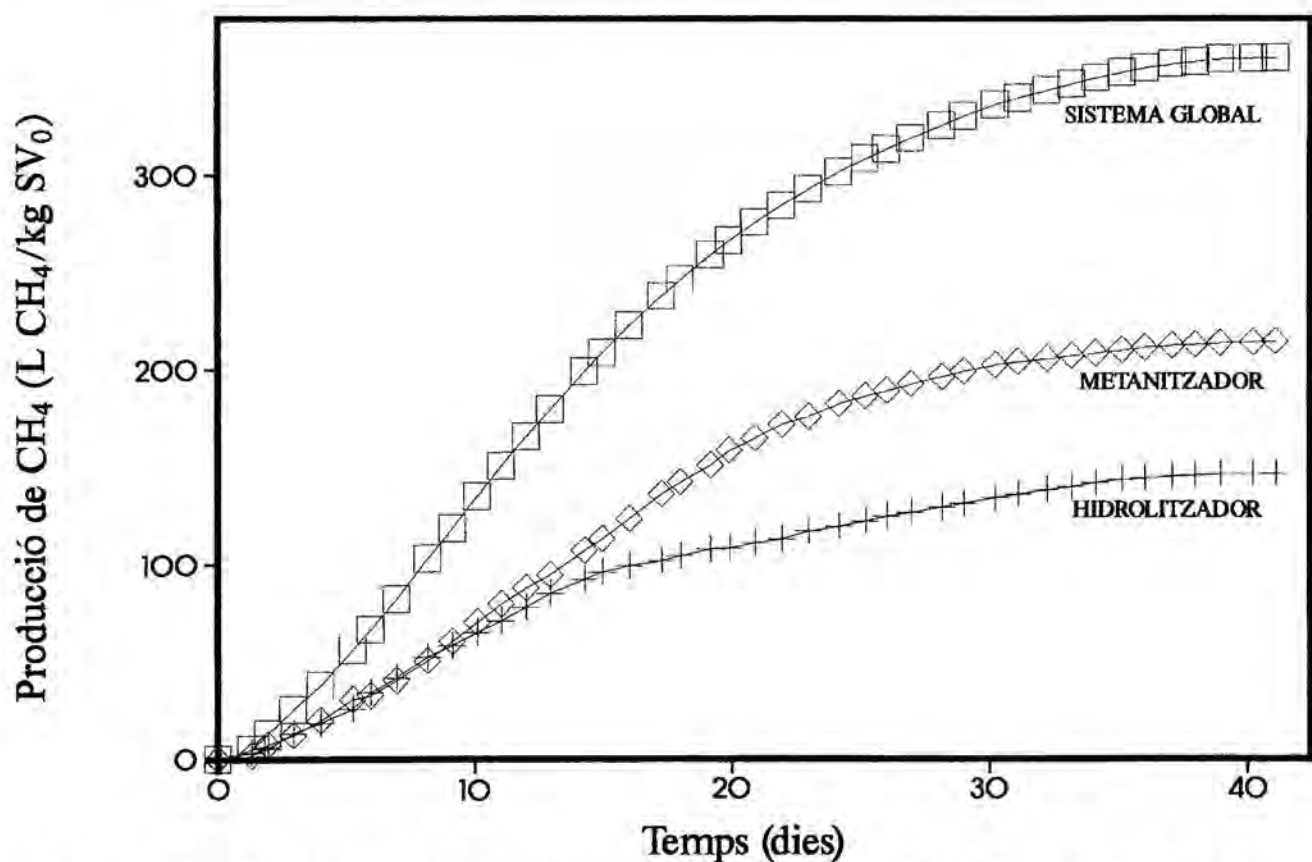


Figura 6.54. Producció de CH<sub>4</sub> per unitat de SV<sub>0</sub> (B) en el S2<sub>III</sub>.

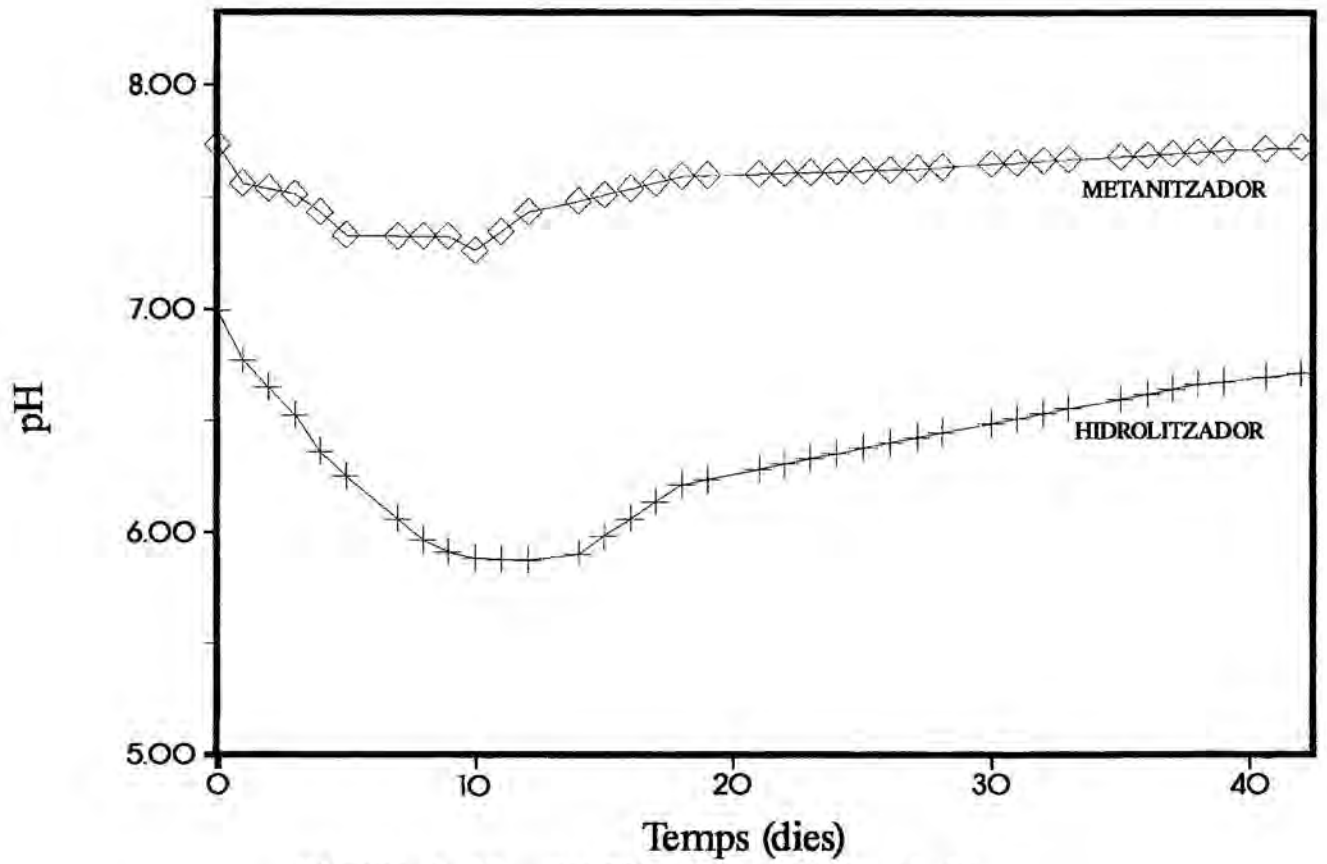


Figura 6.55. Perfil dels pH en el S1<sub>r</sub>.

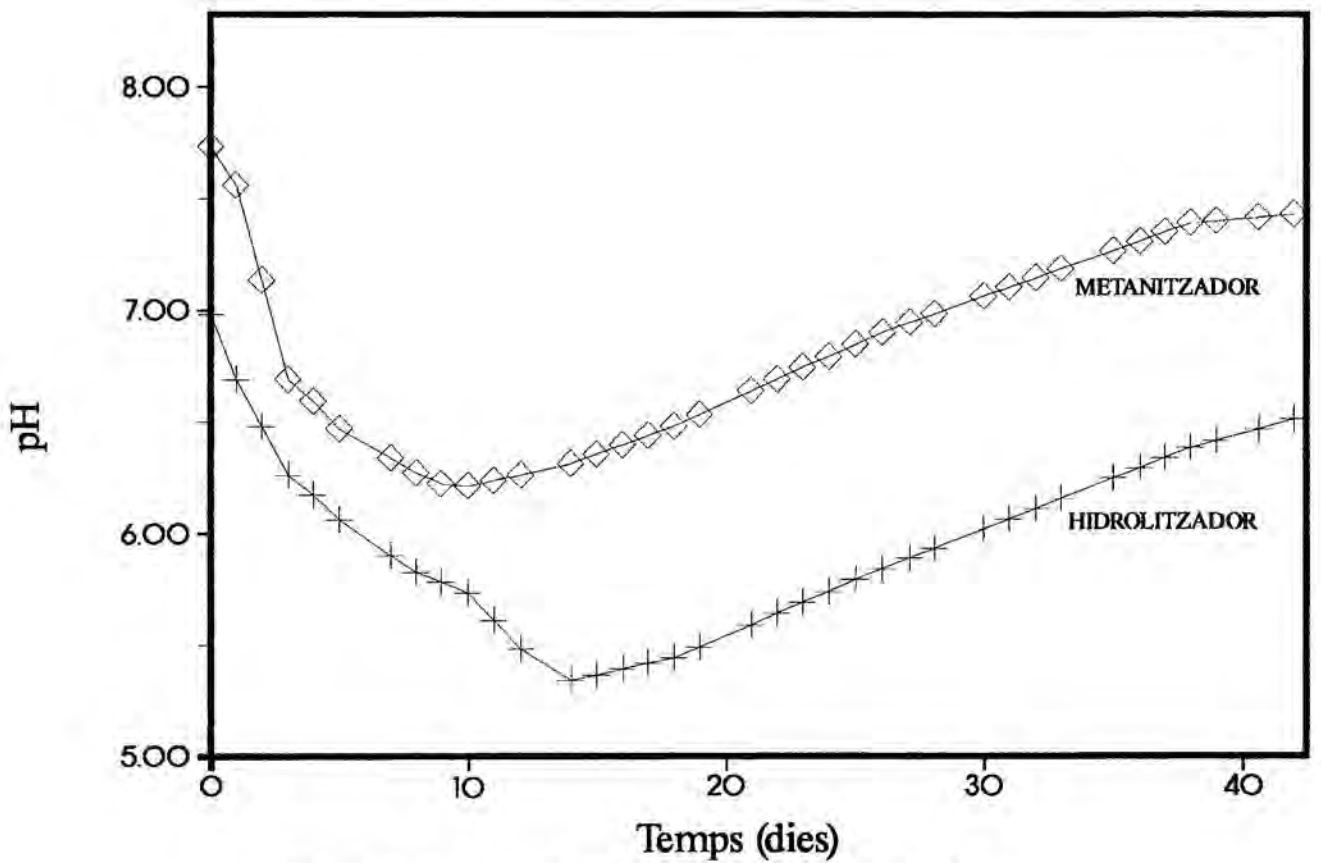


Figura 6.56. Perfil dels pH en el S2<sub>r</sub>.

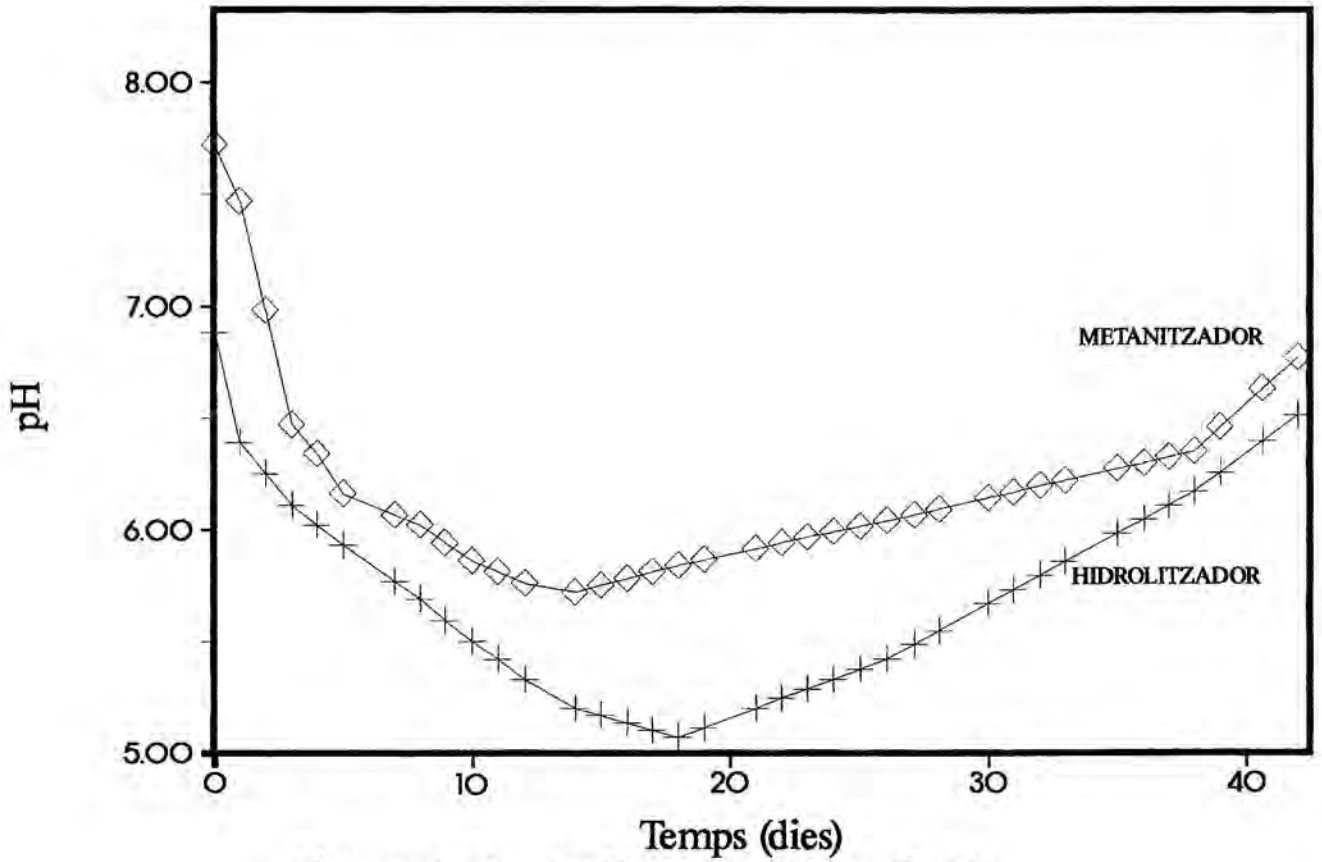


Figura 6.57. Perfil dels pH en el S3<sub>T</sub>.

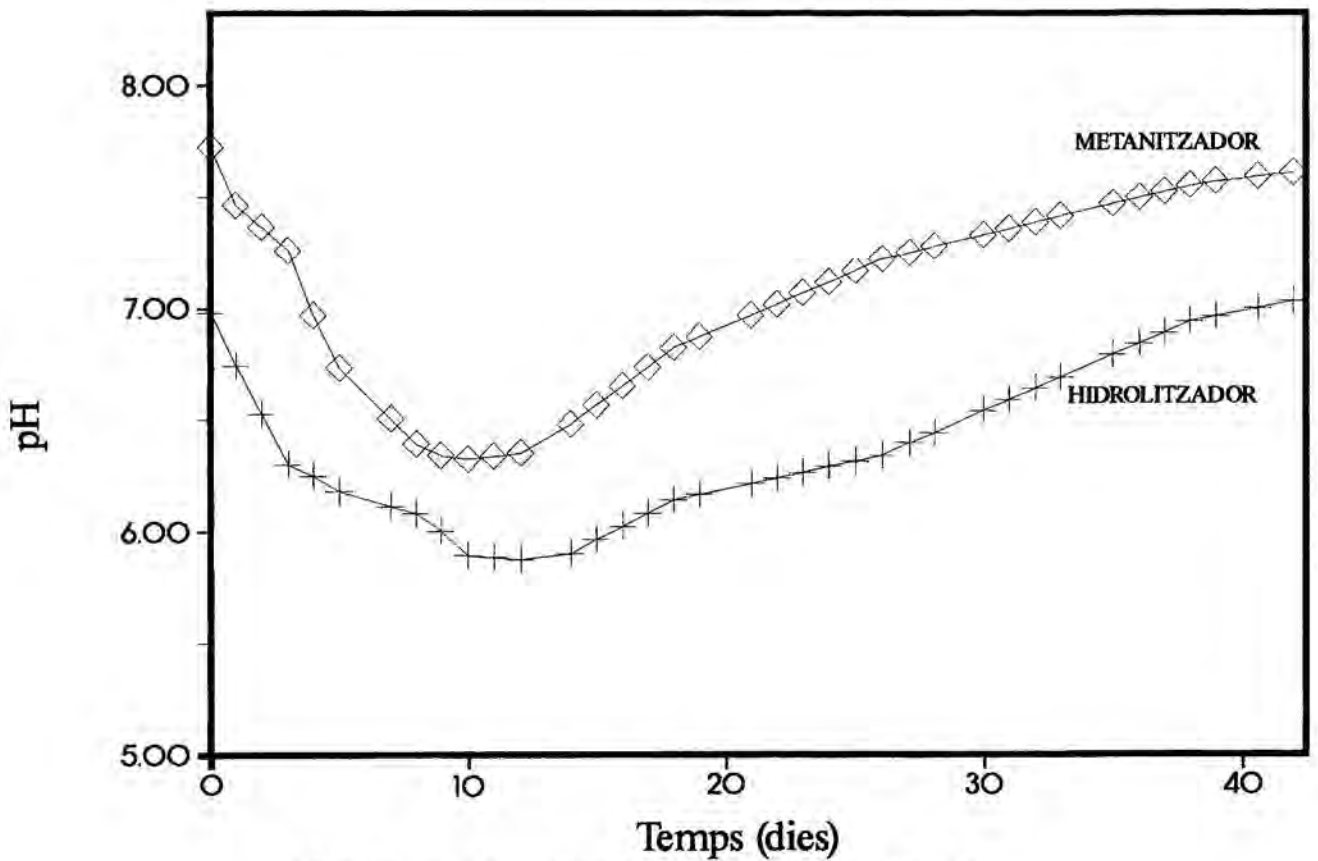


Figura 6.58. Perfil dels pH en el S4<sub>T</sub>.

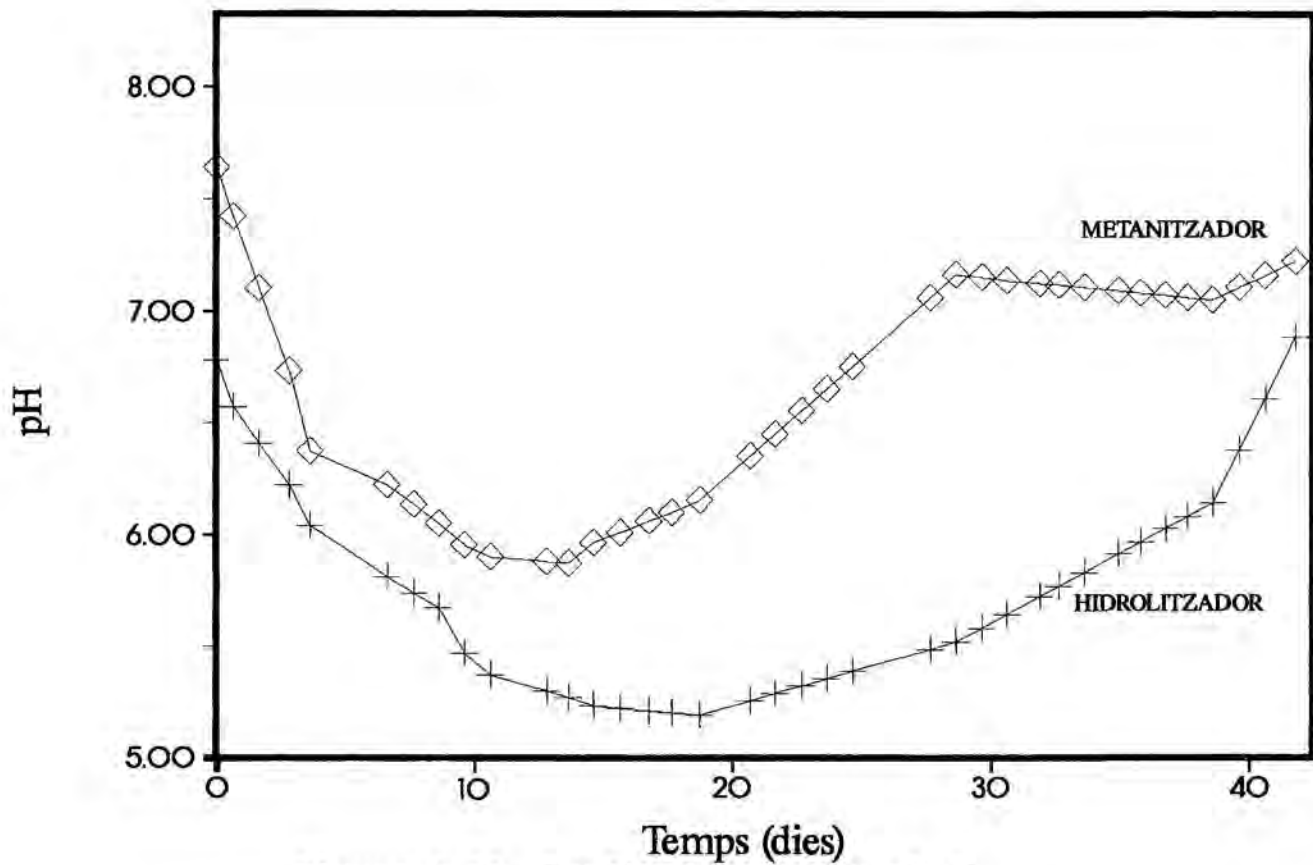


Figura 6.59. Perfil dels pH en el S1<sub>rr</sub>.

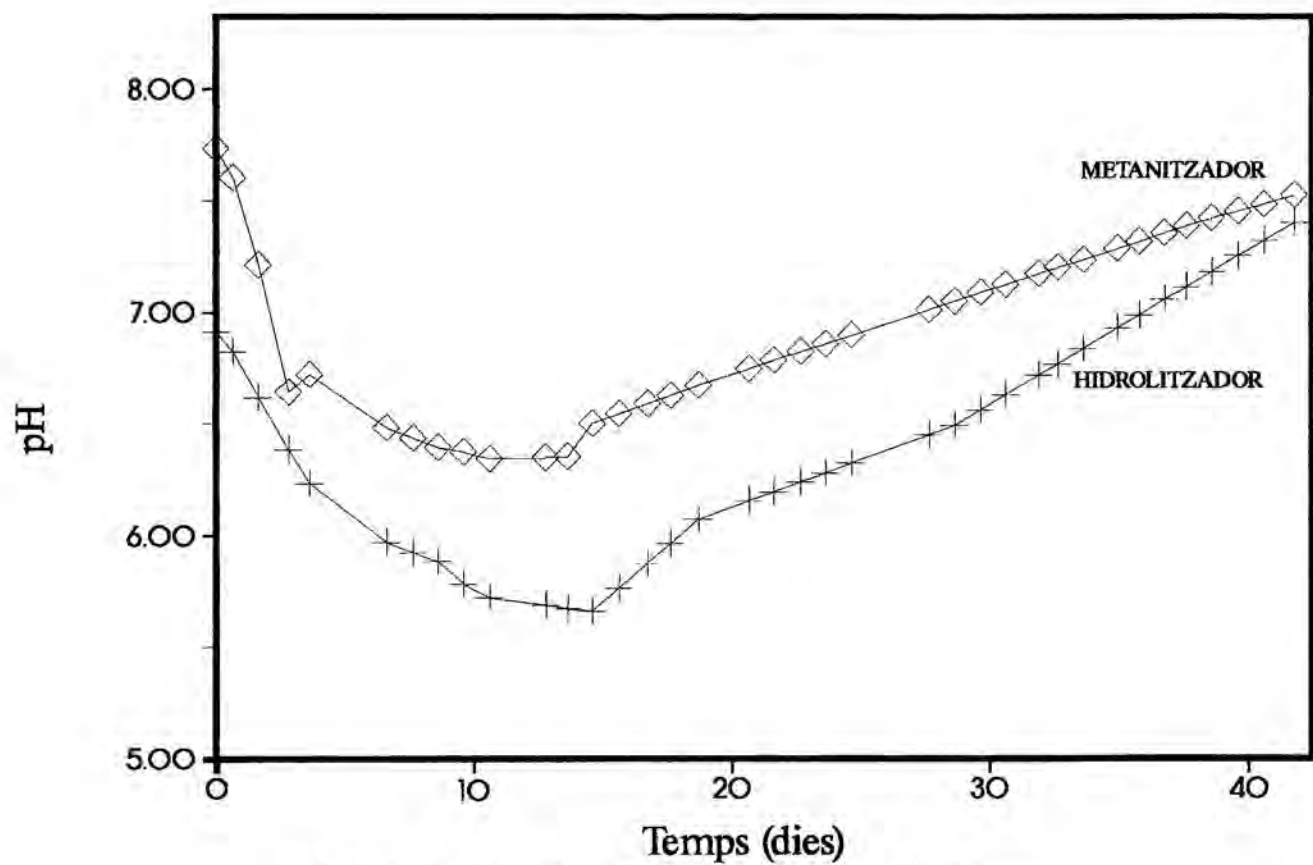


Figura 6.60. Perfil dels pH en el S2<sub>rr</sub>.



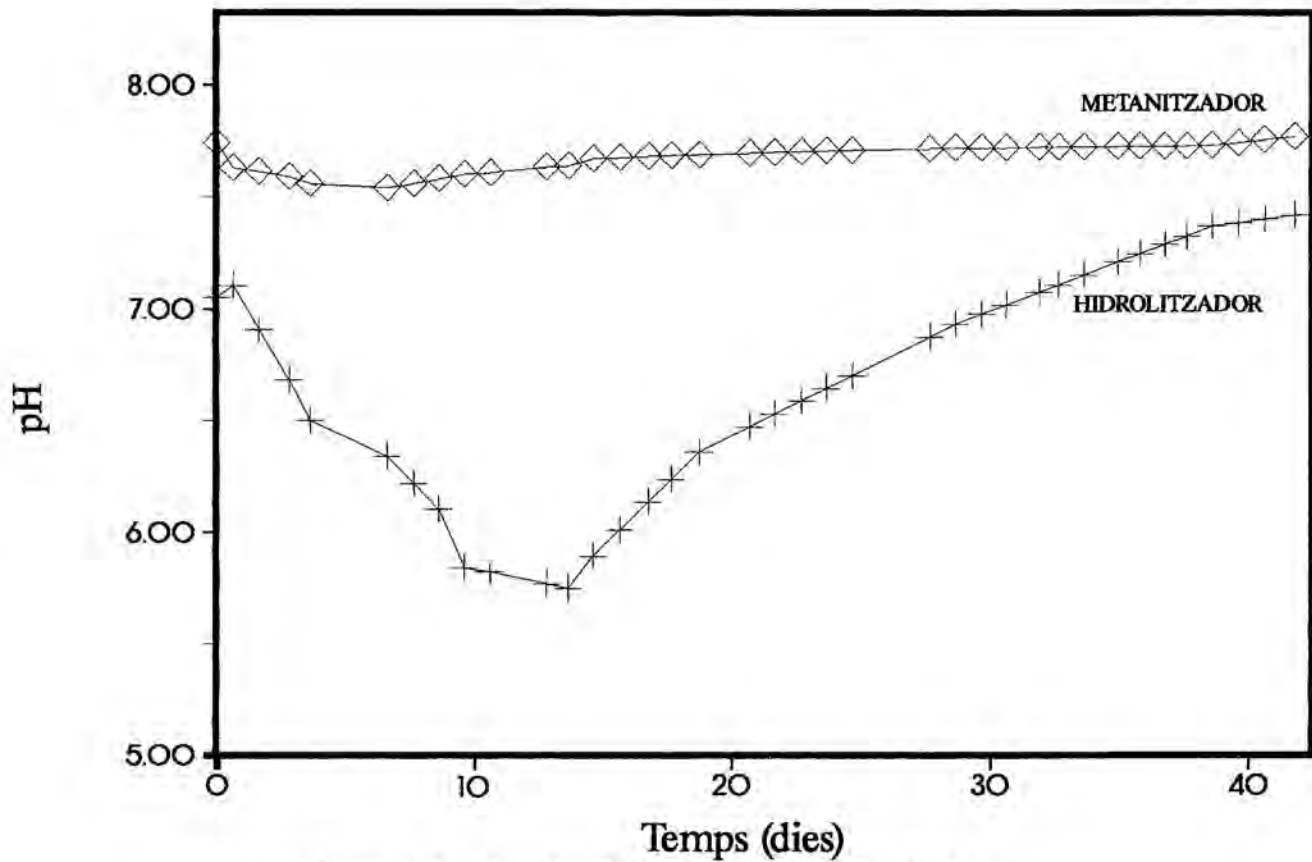


Figura 6.61. Perfil dels pH en el S3<sub>II</sub>.

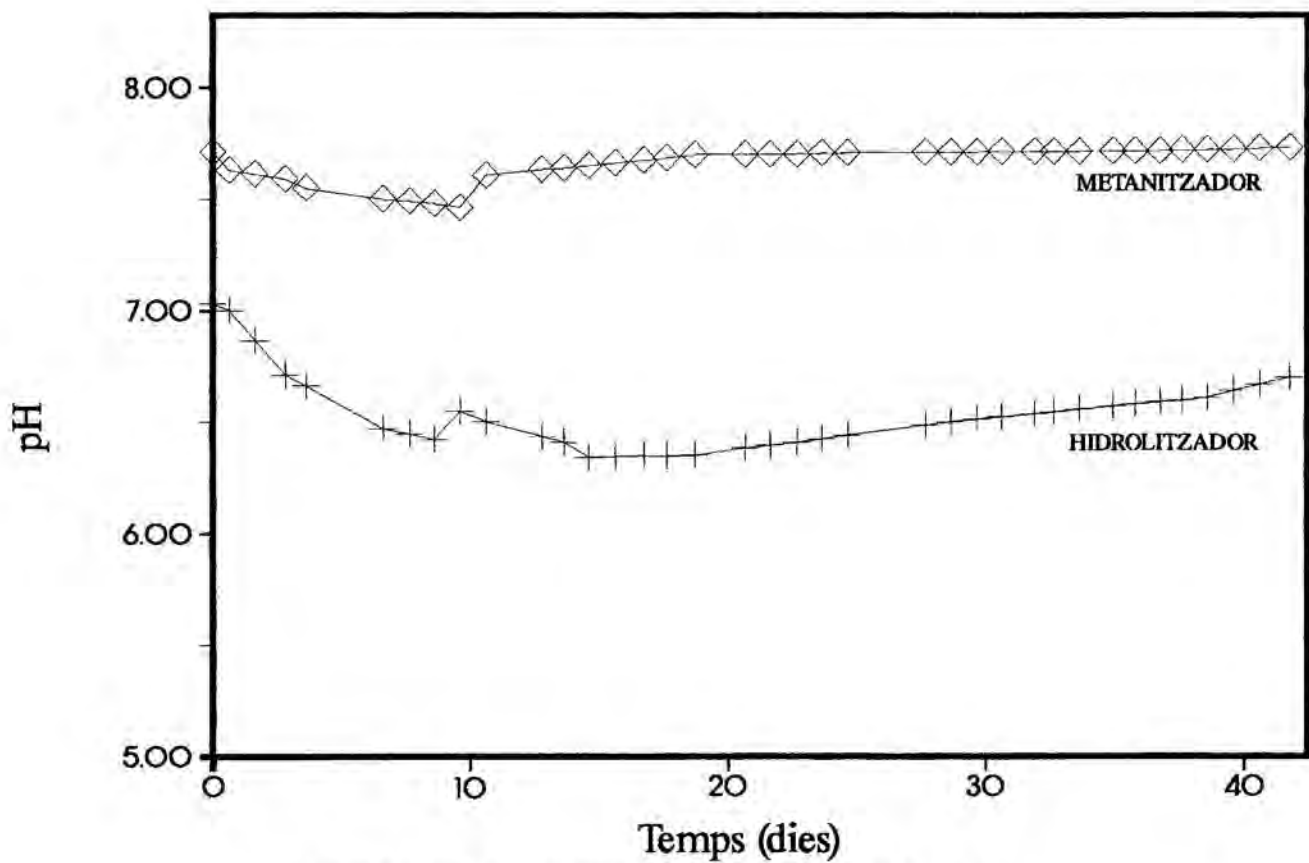


Figura 6.62. Perfil dels pH en el S4<sub>II</sub>.

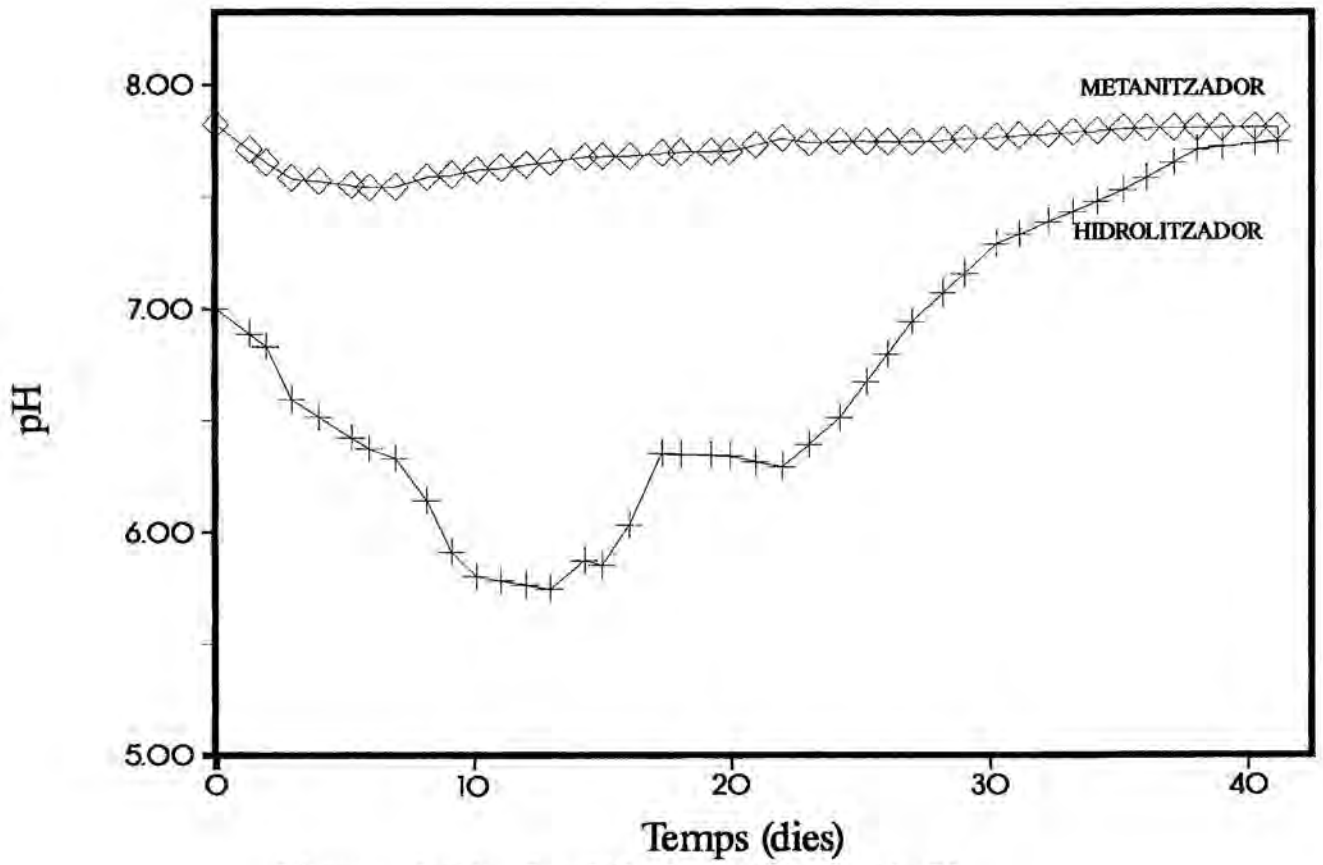


Figura 6.63. Perfil dels pH en el S1<sub>III</sub>.

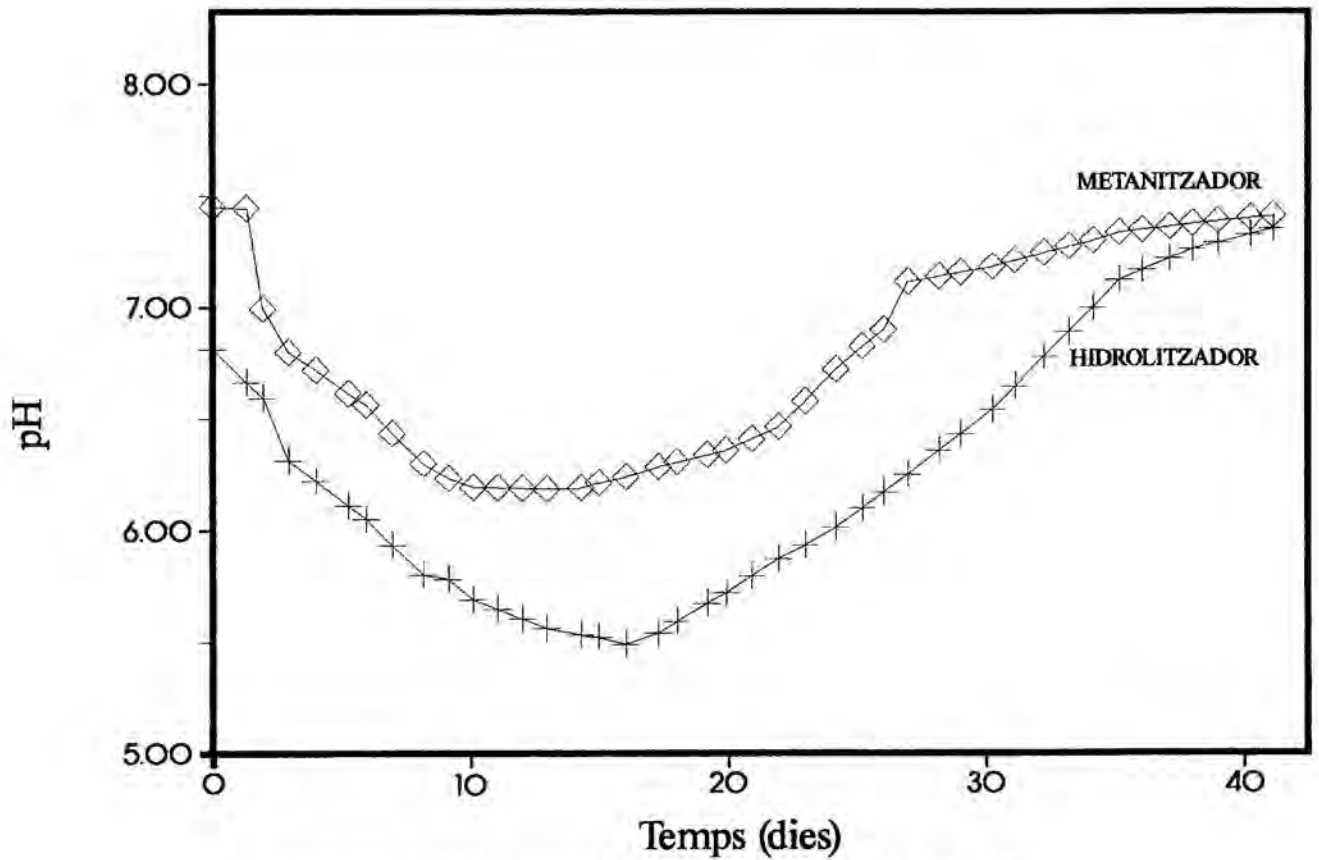


Figura 6.64. Perfil dels pH en el S2<sub>III</sub>.

En la Taula C.39 pot apreciar-se que els valors finals del pH en els hidrolitzadors de les sèries amb més contingut d'aigua són sensiblement superiors als de la sèrie I, el que pot indicar una millor degradació del substrat en aquestes sèries (coincidint amb les dades de producció de biogàs) i una millor tolerància al contingut d'AGV en un hidrolitzador de més dilució.

En la Taula 6.15 es presenten les dades relatives al punt mínim de pH en cada digestor. Així, pot observar-se que en els hidrolitzadors aquest valor és més baix en el cas de la sèrie I si es comparen els respectius cabals de recirculació; i aquesta diferència entre les dues dilucions es fa més gran en disminuir el cabal de recirculació. En canvi, la diferència entre els temps en que s'assoleix el valor mínim de pH oscil·la sempre entre 1 - 2 dies. S'adverteix, en aquesta mateixa taula, que el valor mínim del pH d'hidròlisi segueix una relació inversa amb el cabal de recirculació. En la primera de les sèries, els S1<sub>r</sub> i S4<sub>r</sub> arriben al mateix valor mínim de pH coincidint en el mateix temps d'operació; ara bé, com s'aprecia en les Figures 6.55 i 6.58 el H4<sub>r</sub> recupera força millor el nivell de pH, donat que l'augment en el cabal de recirculació permet al metanitzador degradar més AGV.

En la mateixa Taula 6.15 s'hi exposen els valors mínims de pH en el metanitzador, que com es pot veure s'assoleixen sempre abans que en els hidrolitzadors gràcies a la capacitat per a tamponar el medi que posseeix el metanitzador. En els metanitzadors el pH mínim segueix la mateixa pauta que en els hidrolitzadors; és a dir, aquest augmenta en disminuir al cabal de recirculació.

#### 6.2.1.4. Sòlids.

En les Taules C - 41 i C - 42 s'assenyala la concentració de sòlids totals (ST) en el lixiviat dels hidrolitzadors i metanitzadors respectivament; mentre que en les Taules C - 43 i C - 44 es presenta la concentració de sòlids volàtils (SV) en els respectius lixiviats. En les Figures 6.65 - 6.74 es representen les mateixes dades separades per sistemes digestors. Tant en les taules com en les figures referides s'aprecia una evolució sempre decreixent dels sòlids, llevat d'algun punt on l'error analític pot haver estat gran.

També s'adverteix un comportament similar en ST i SV a cada fase, la qual cosa és lògica si es té en compte que els ST estan formats pels SV i la matèria inert, motiu pel qual aquí es comentaran bàsicament els SV.

En la sèrie experimental I, els hidrolitzadors presenten una concentració superior en sòlids al de la resta de sèries, al llarg dels primers dies d'operació, a causa del menor contingut d'aigua, i en conseqüència una agitació superior. Aquest fet és més evident quan més gran és el cabal de recirculació emprat. En la sèrie II només s'observa aquest fenomen en el H1<sub>II</sub> que treballa al cabal de recirculació més elevat; en disminuir l'agitació també es rebaixa la concentració de ST i SV. En el cas dels metanitzadors, aquest fenomen queda força mitigat pel llit de sòlids format a la base d'aquests i per el filtre situat a la seva part superior. Per aquests dos motius existeix, en tots els sistemes assajats, una gran diferència en la concentració de sòlids del lixiviat de cada fase. A més a més, en l'hidrolitzador van passant al lixiviat els sòlids, mentre que en el metanitzador aquests són retinguts. Així, s'ha observat en tots el metanitzadors un augment en l'alçada del llit de fangs al llarg de la fase experimental.

En les sèries II i III el contingut de sòlids és més o menys constant al llarg dels primers dies d'operació, el que indica que el metanitzador opera en bones condicions i en l'hidrolitzador té lloc, fonamentalment, el procés d'hidròlisi. Això no és així en la sèrie I, sinó que aquest perfil és força més decreixent donant a entendre que si bé la fase primordial de l'hidrolitzador segueix essent la

TAULA 6.15. Dades dels valors mínims de pH per als diferents sistemes experimentals.

	S1 <sub>I</sub>	S2 <sub>I</sub>	S3 <sub>I</sub>	S4 <sub>I</sub>	S1 <sub>II</sub>	S2 <sub>II</sub>	S3 <sub>II</sub>	S4 <sub>II</sub>	S1 <sub>III</sub>	S2 <sub>III</sub>
Q <sub>r</sub> (L/dia)	0,80	1,60	3,20	1,07	3,20	1,60	1,07	0,80	1,07	2,00
pH <sub>min</sub> (Hidrolitzador)	5,87	5,34	5,07	5,87	5,19	5,66	5,75	6,34	5,74	5,49
pH <sub>min</sub> (Metanitzador)	7,32	6,21	5,72	6,32	5,87	6,34	7,54	7,46	7,54	6,18
t pH <sub>min</sub> -H (dies)	12,03	13,95	17,98	12,03	18,71	14,58	13,63	15,00	12,92	16,00
t pH <sub>min</sub> -M (dies)	8,00	9,97	13,95	9,97	13,63	10,61	6,61	9,60	6,50	12,92

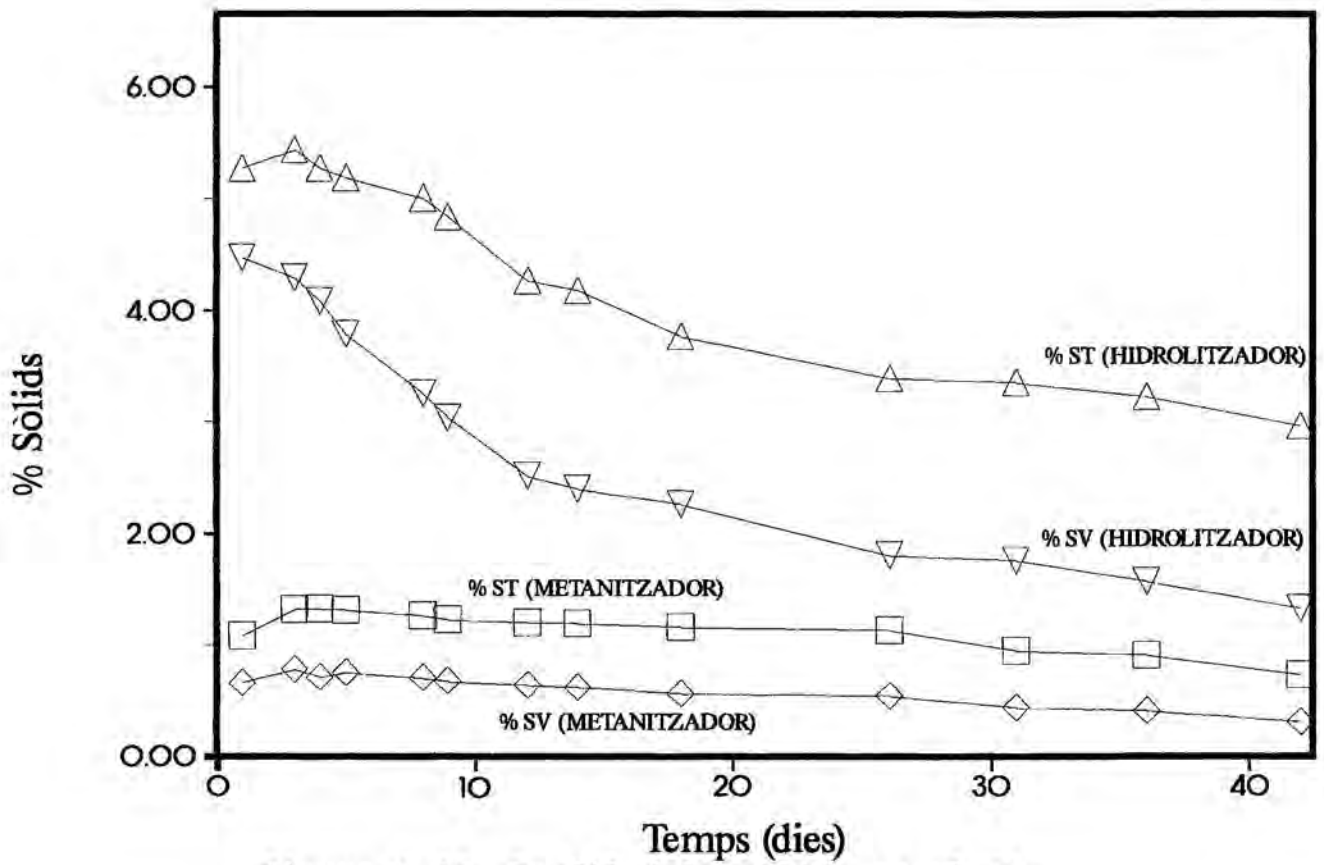


Figura 6.65. Perfil dels sòlids en el S1<sub>T</sub>.

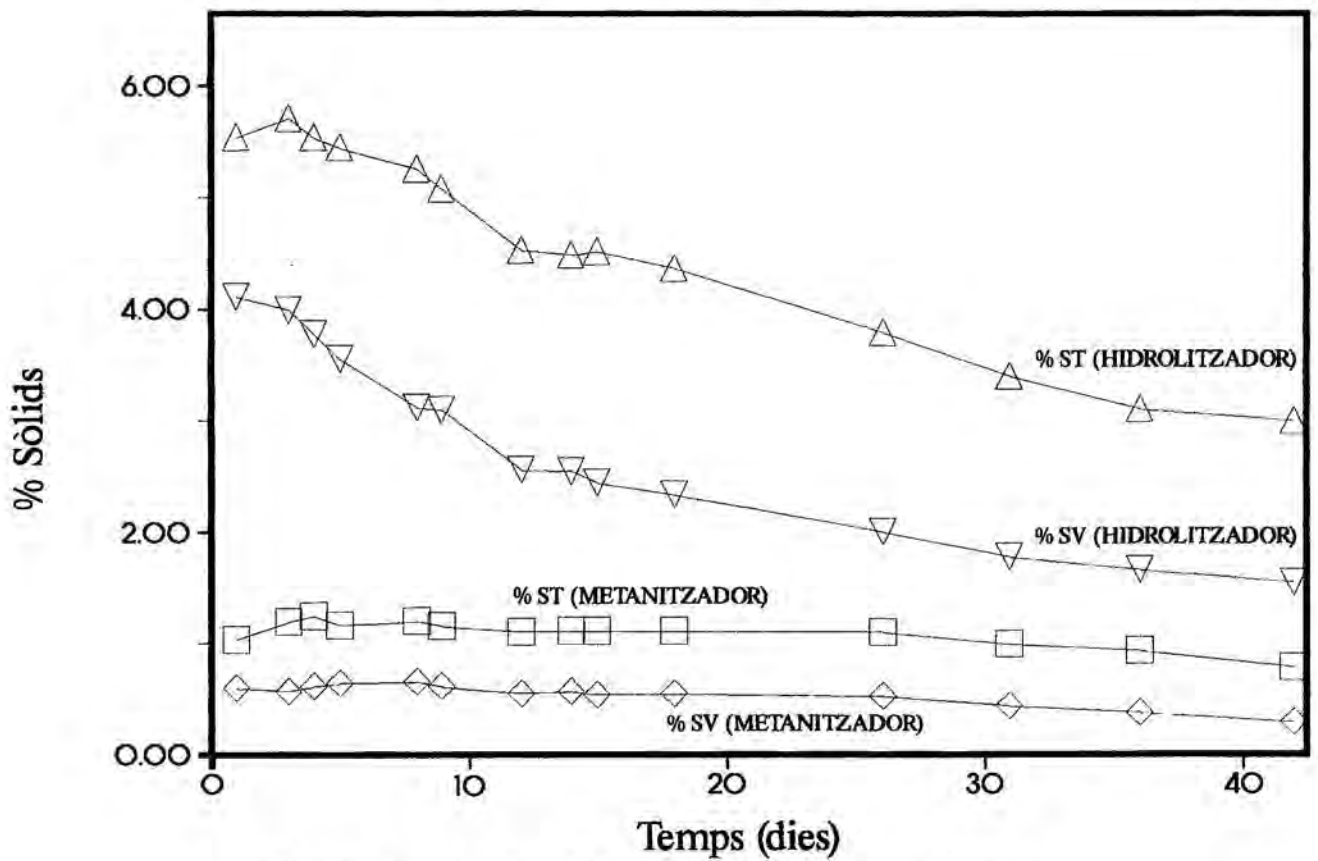


Figura 6.66. Perfil dels sòlids en el S2<sub>T</sub>.

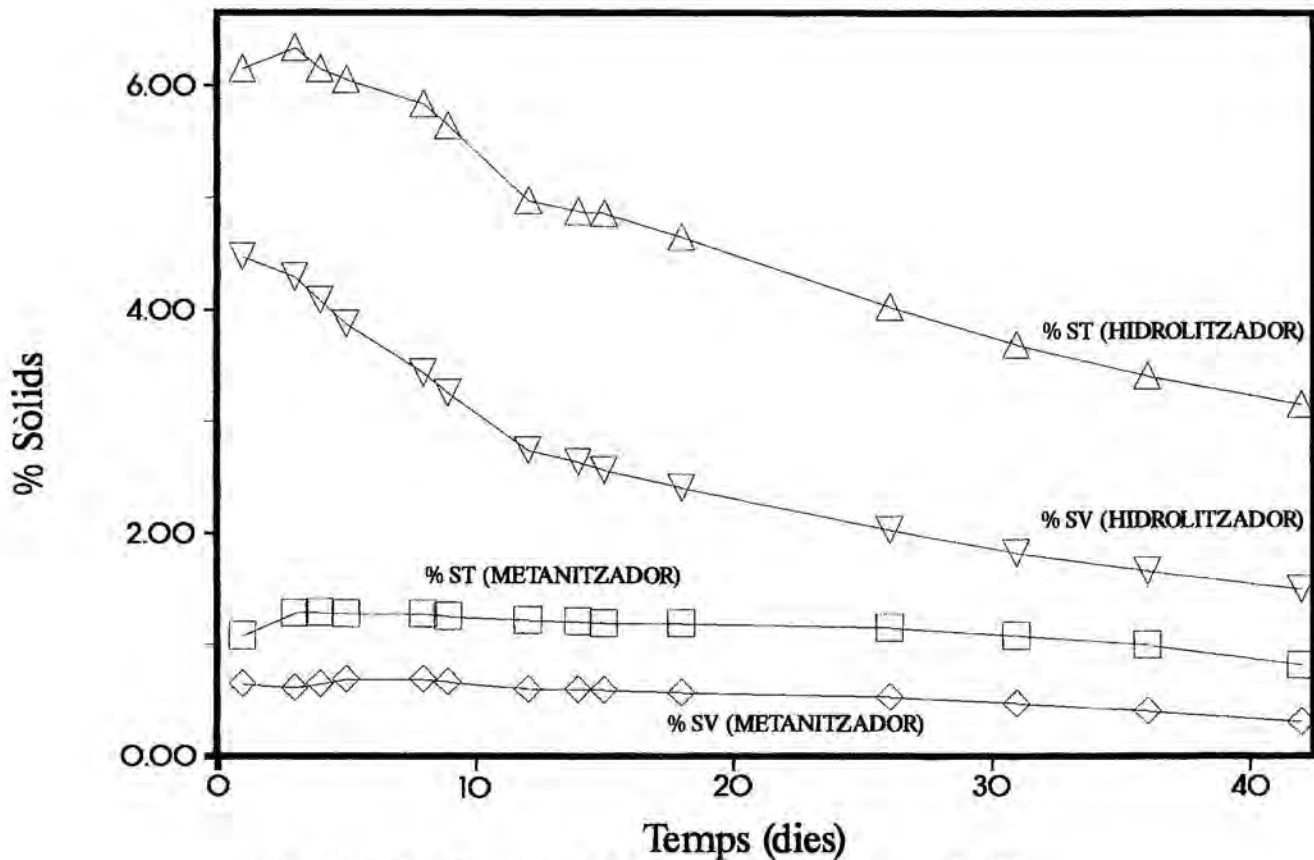


Figura 6.67. Perfil dels sòlids en el S3<sub>r</sub>.

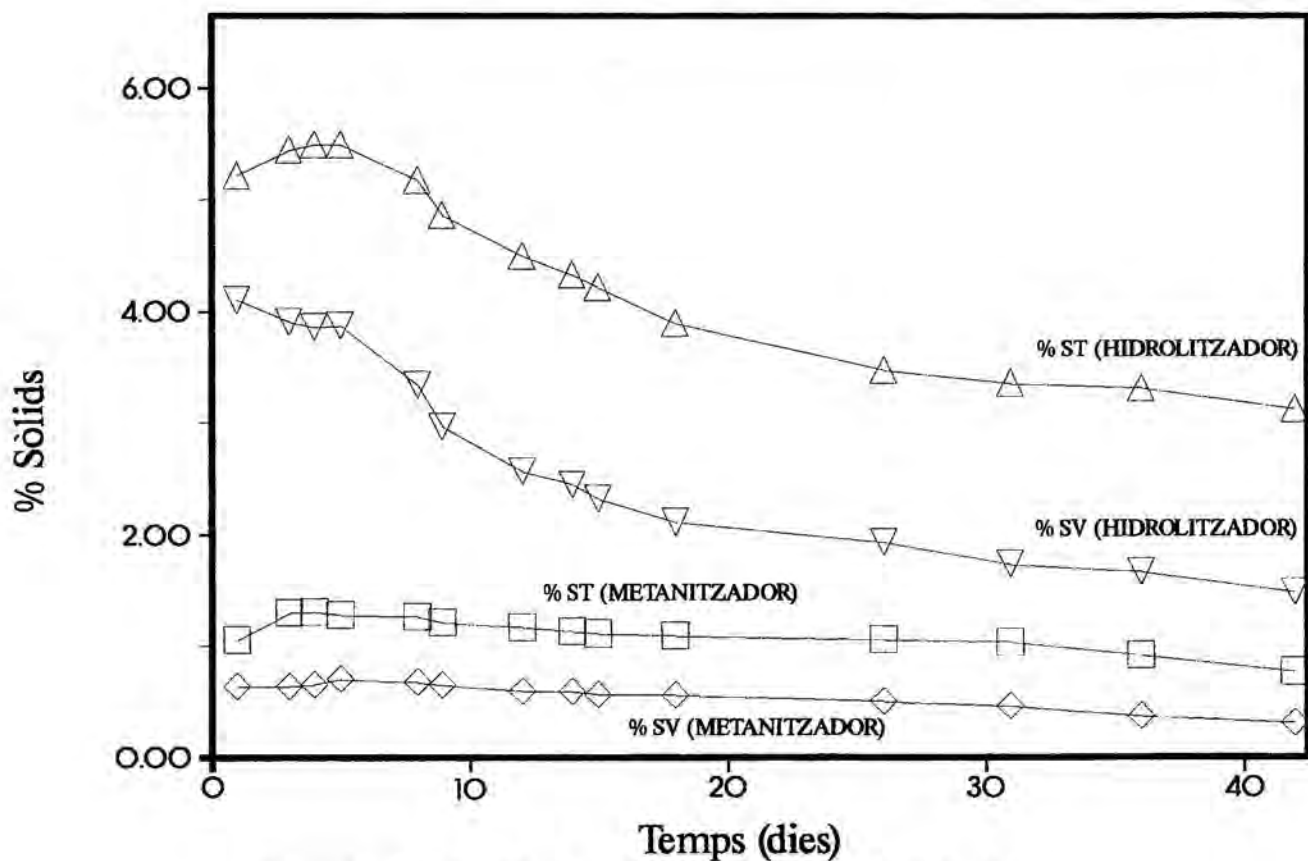


Figura 6.68. Perfil dels sòlids en el S4<sub>r</sub>.

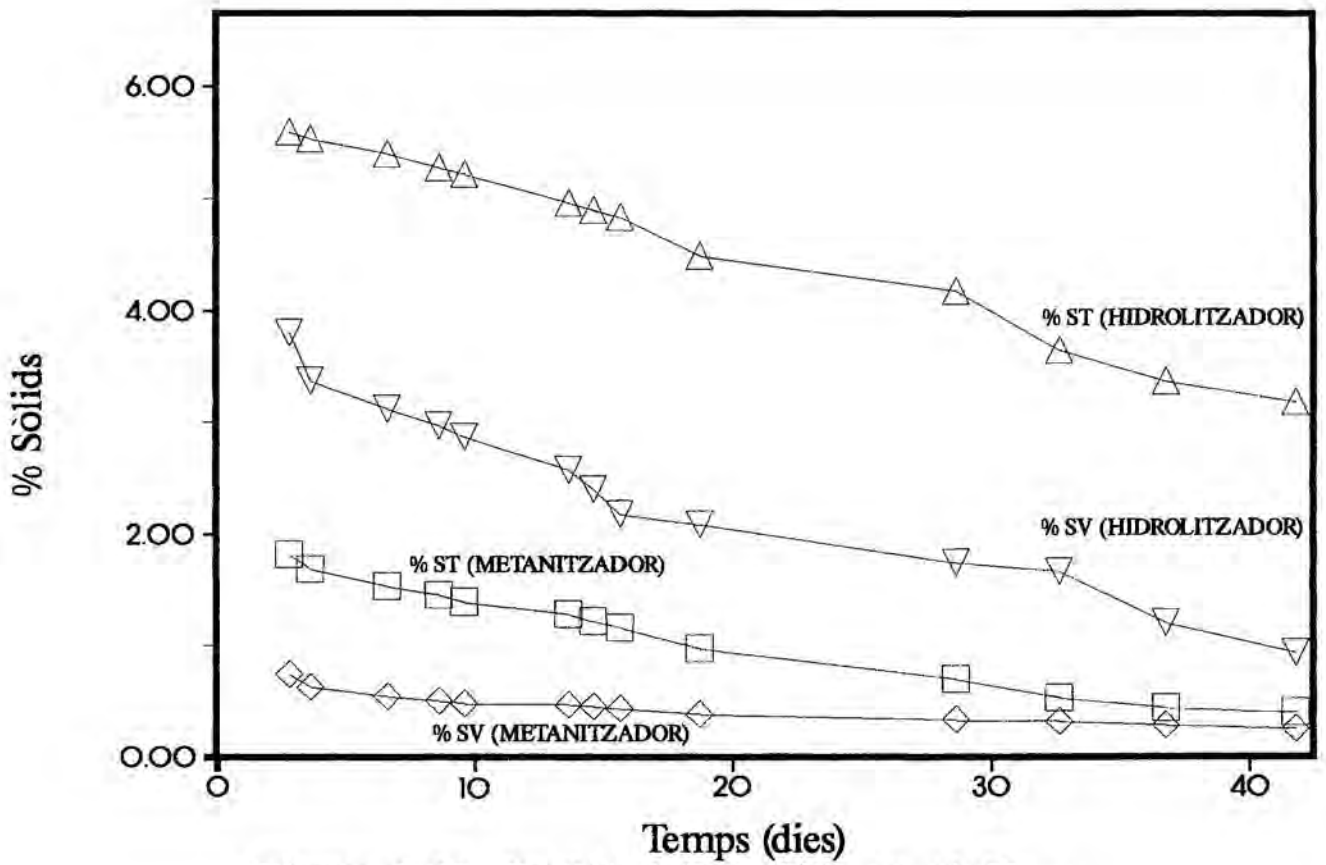


Figura 6.69. Perfil dels sòlids en el S1<sub>II</sub>.

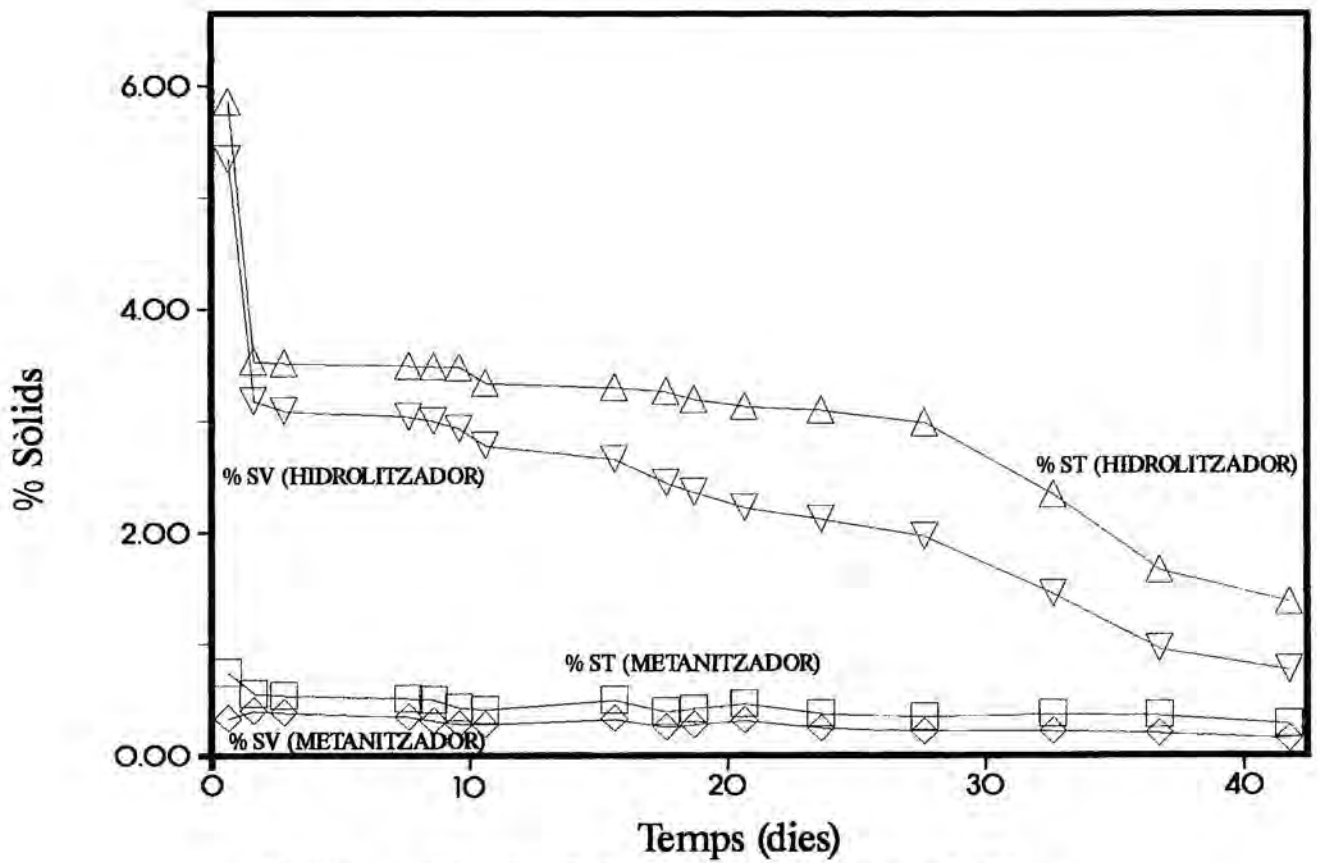


Figura 6.70. Perfil dels sòlids en el S2<sub>II</sub>.

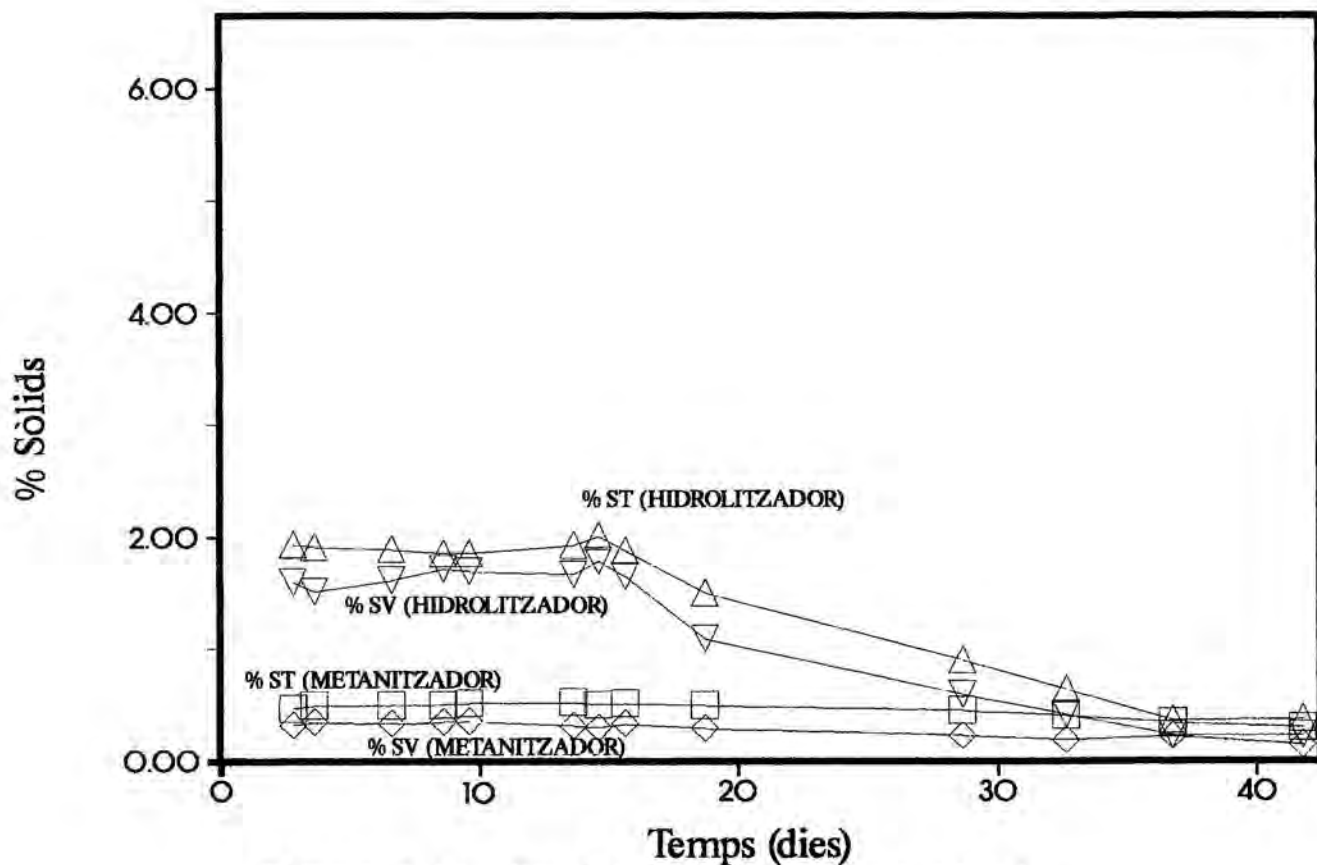


Figura 6.71. Perfil dels sòlids en el S3<sub>rr</sub>.

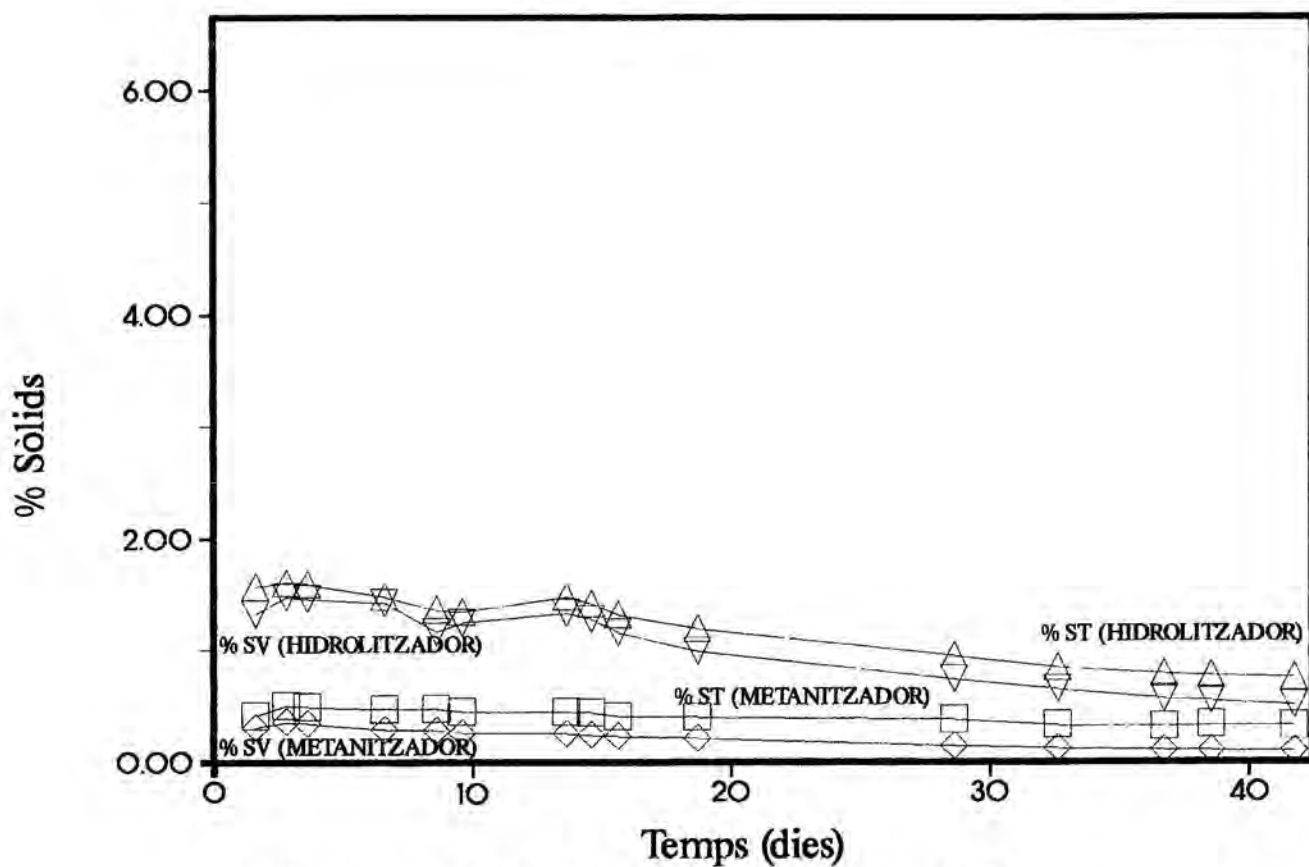


Figura 6.72. Perfil dels sòlids en el S4<sub>rr</sub>.



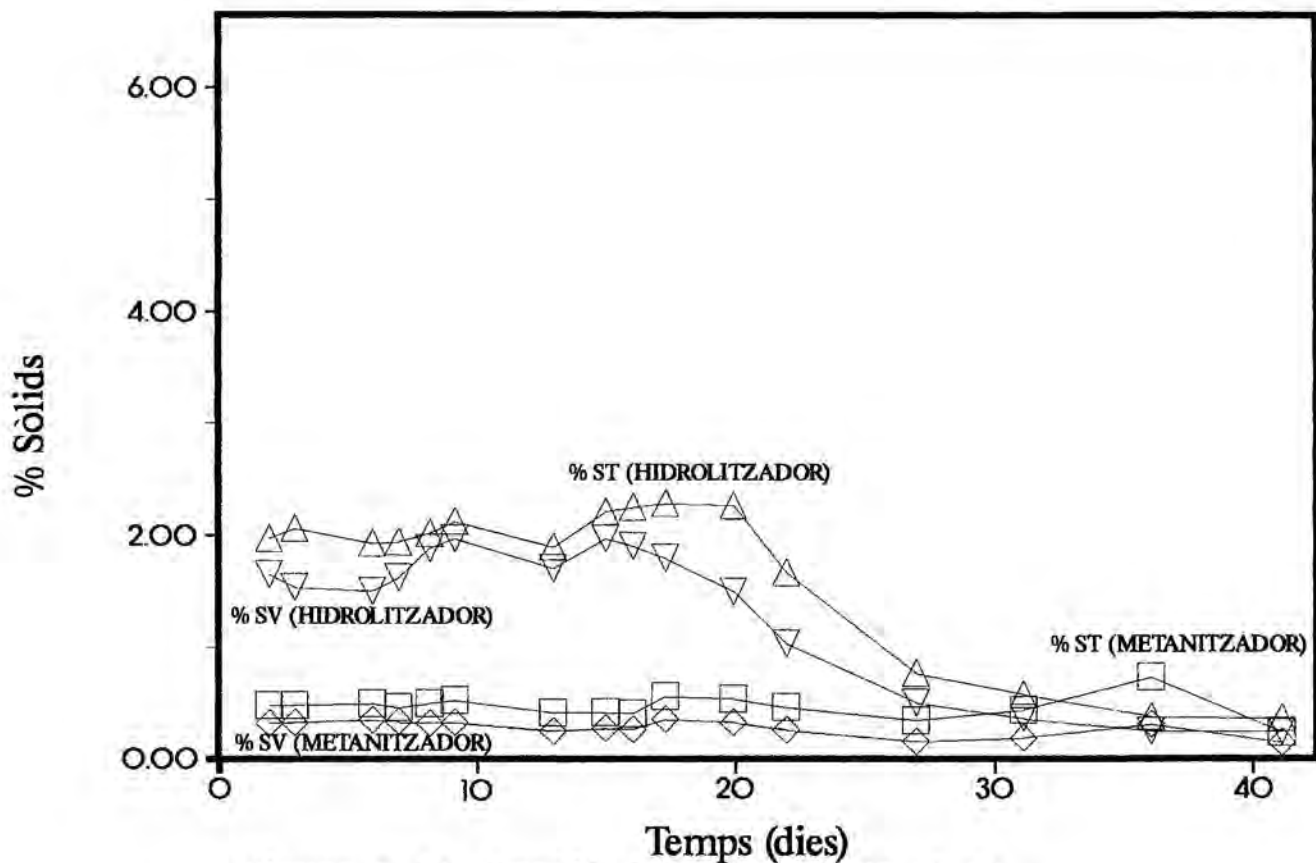


Figura 6.73. Perfil dels sòlids en el S1<sub>III</sub>.

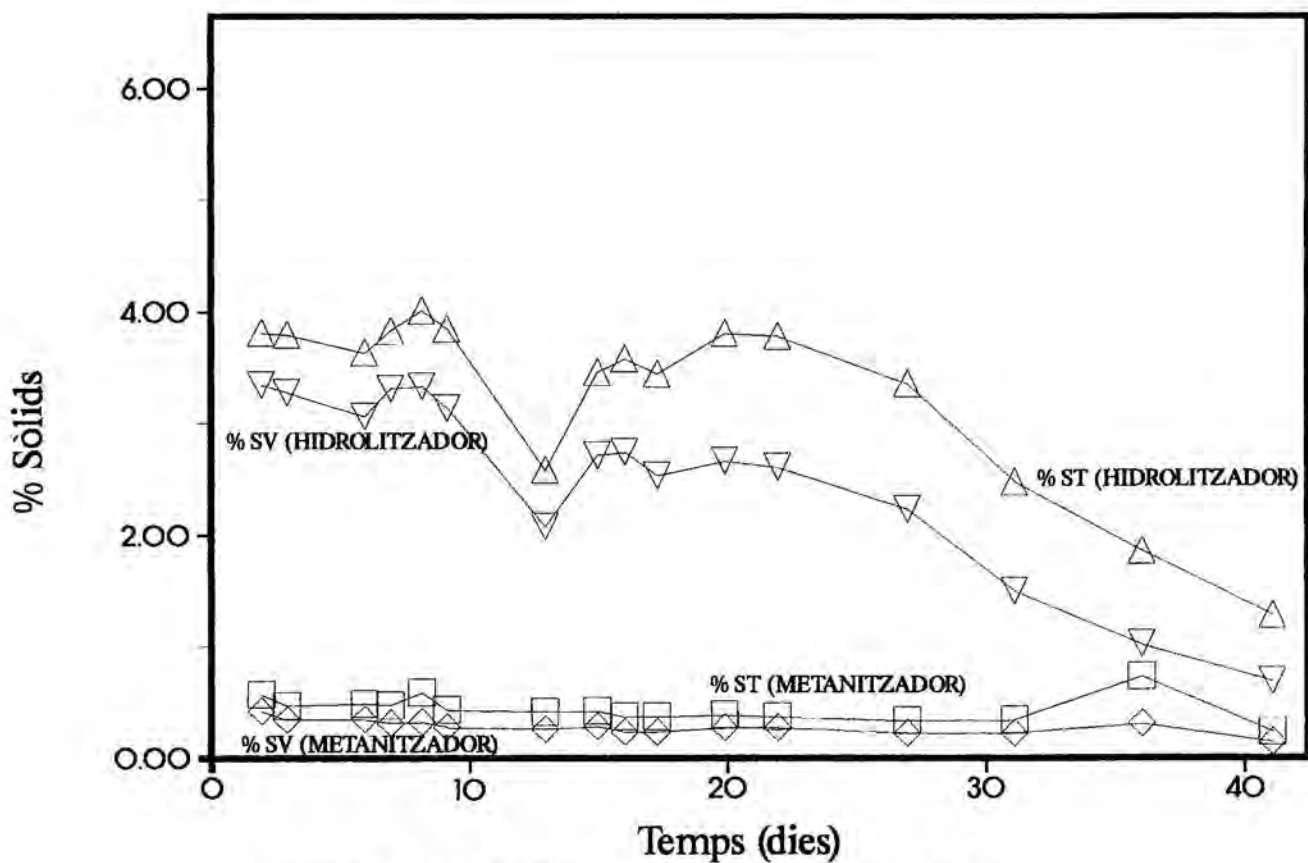


Figura 6.74. Perfil dels sòlids en el S2<sub>III</sub>.

d'hidròlisi, també hi ha metanogènesi, probablement provocada per l'arrossegament de microorganismes del metanitzador en el lixiviat.

Els valors finals del contingut de sòlids en el lixiviat de l'hidrolitzador són més elevats en la sèrie I que en la resta de sèries, el que indica, a l'igual del cas dels anteriors paràmetres comentats, un menor grau de degradació en la primera sèrie. En el cas dels metanitzadors aquesta diferència entre les sèries és menys evident i menys indicativa. Cap al final de la digestió es contempla una concentració de SV més semblant en els lixiviats d'hidrolitzadors i metanitzadors per a les dues darreres sèries que no pas per a la primera, el que indica també un grau de degradació més elevat.

En les sèries amb més contingut d'aigua es poden apreciar uns valors per al % ST i % SV força similars als obtinguts en els experiments realitzats en una fase (veure secció 6.1.1.4).

La darrera sèrie experimental també ha estat objecte d'un estudi de sòlids solubles, tant de sòlids totals solubles (STS) com de sòlids volàtils solubles (SVS). Les dades obtingudes es recullen en la Taula C.45 i es representen en les Figures 6.75 - 6.76. Aquestes dades segueixen un comportament gairebé idèntic a les del % ST i % SV, per bé que són sensiblement menors i la davallada és força més ràpida. Així, en el H1<sub>III</sub>, els primers dies d'operació, al voltant d'un 75 % dels ST són solubles mentre que el darrer dia aquesta xifra es redueix a un 41 %. En el cas del H2<sub>III</sub> aquest valor passa d'un 73 %, en els primers dies, a un 35 % el darrer dia d'operació, el que indica que hi ha hagut més degradació que en el cas anterior. Aquest fet pot apreciar-se igualment en els SVS que inicialment constitueixen al voltant del 80 % dels SV en ambdós hidrolitzadors, mentre que el valor final és del 30 % i 25 % dels SV per al H1<sub>III</sub> i H2<sub>III</sub> respectivament. Aquesta diferència ja era apreciable en els SV, ja que mentre en H1<sub>III</sub> al final de la digestió s'arriba a un 67 % de SV respecte dels ST, en H2<sub>III</sub> aquest valor baixa fins a un 53 %.

La situació és diferent en els metanitzadors. Així, si els valors de partida ( $t = 0$  dies) per al percentatge de SVS respecte dels STS són de 28,46 i 31,94 per a M1<sub>III</sub> i M2<sub>III</sub> respectivament, ambdós proporcionen un valor final del 29 % en aquesta magnitud. La màxima concentració de SVS respecte dels STS que s'ha assolit ha

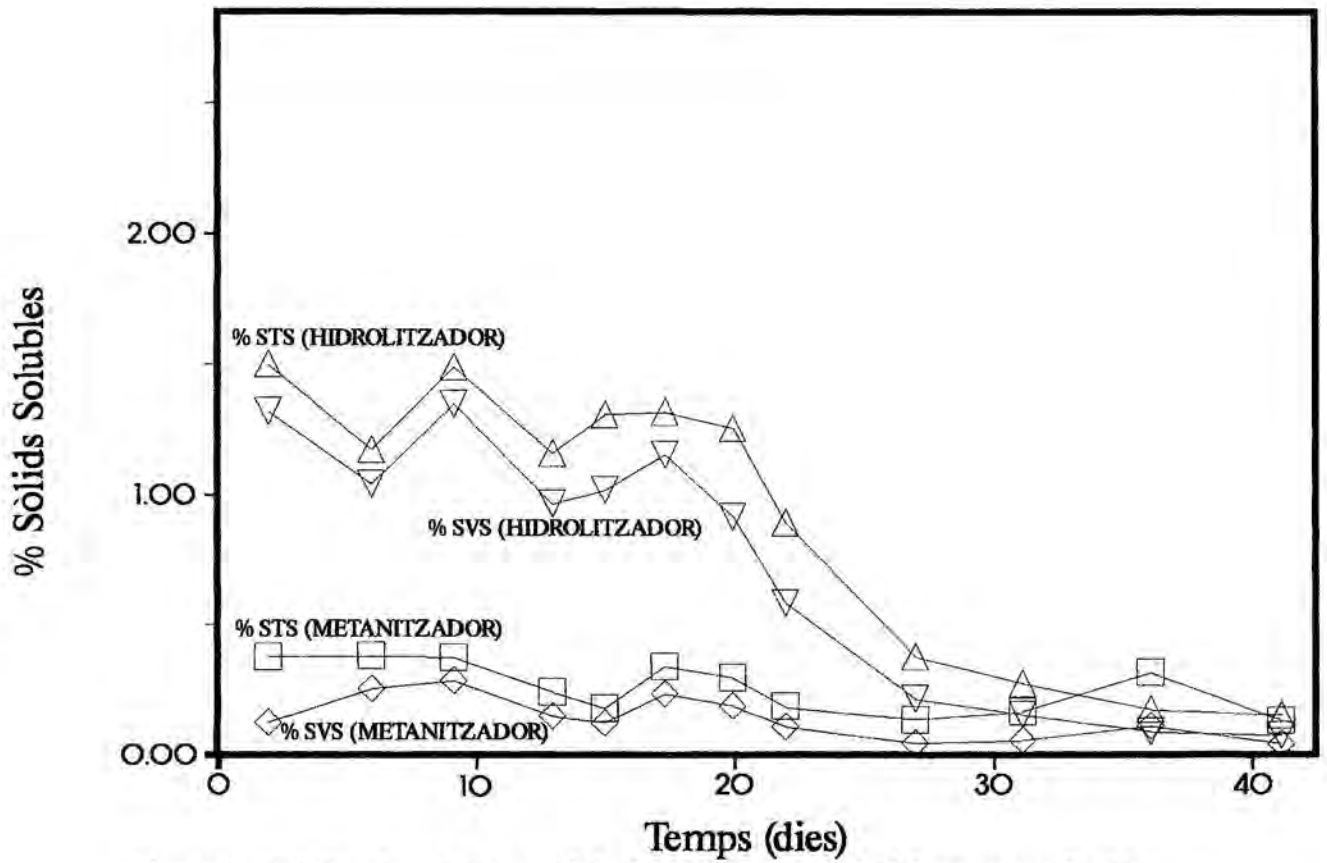


Figura 6.75. Concentració de sòlids solubles en el S1<sub>III</sub>.

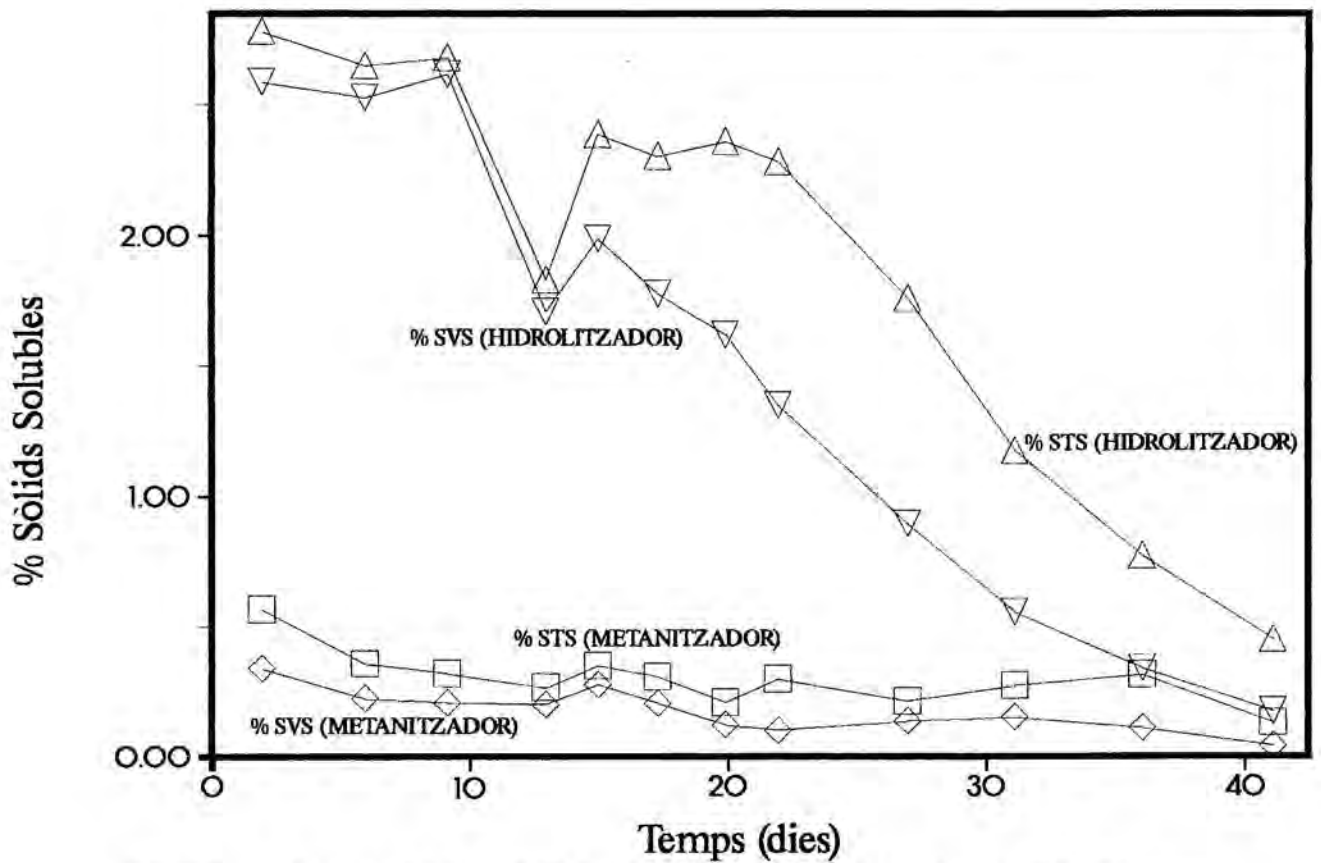


Figura 6.76. Concentració de sòlids solubles en el S2<sub>III</sub>.

estat de 76,84 % ( $t = 9,13$  dies) en M1<sub>III</sub> i del 79,49 % ( $t = 14,96$  dies) en M2<sub>III</sub>. Els mateixos valors de temps són els que proporcionen un major contingut soluble en els SV amb un 87,92 % i 96,49 % respectivament. La diferència en la concentració de components volàtils solubles en l'efluent del metanitzador al llarg de la digestió ve justificada per l'increment del cabal de recirculació.

#### 6.2.1.5. AGV.

Les concentracions d'àcids trobades són comparables a les que poden trobar-se en la bibliografia per a residus de similars característiques (E. Colleran et al., 1982; E. Colleran et al., 1985<sup>b</sup>; J. Mata-Àlvarez i A. Martínez-Viturtia, 1986; R. Torres i J. Mata-Àlvarez, 1988; A. Martínez-Viturtia, 1989).

Les Taules C.46 - C.55 mostren la concentració total d'AGV en l'efluent dels diferents hidrolitzadors, així com la contribució de cadascun dels àcids analitzats a la concentració total. En el cas dels metanitzadors, l'evolució dels AGV totals i la dels diferents components es presenta en les Taules C.56 - C.65. Les dades d'AGV totals s'indiquen en forma gràfica en les Figures 6.77 - 6.86. Respecte d'aquestes figures cal aclarir dues qüestions. En primer lloc, és notori que alguna d'aquestes figures s'ha construït amb una escala corresponent als ppm d'AGV massa àmplia; això ha estat així per a poder comparar totes les representacions amb la mateixa escala. En segon lloc, s'ha cregut convenient no traçar la corba d'àcids donat que posteriorment s'optimitzaran aquestes dades.

En l'operació a ambdues humitats s'observa que el màxim valor dels AGV al llarg dels experiments, tant en l'hidrolitzador com en el metanitzador, s'obté en emprar el màxim cabal de recirculació (3,20 L/dia). Aquesta concentració màxima d'AGV va disminuint en augmentar els temps de retenció hidràulic per a ambdós valors d'humitat assajats. La diferència principal entre les dues humitats emprades ha estat l'ascens del nivell d'AGV en minvar la quantitat d'aigua present al sistema.

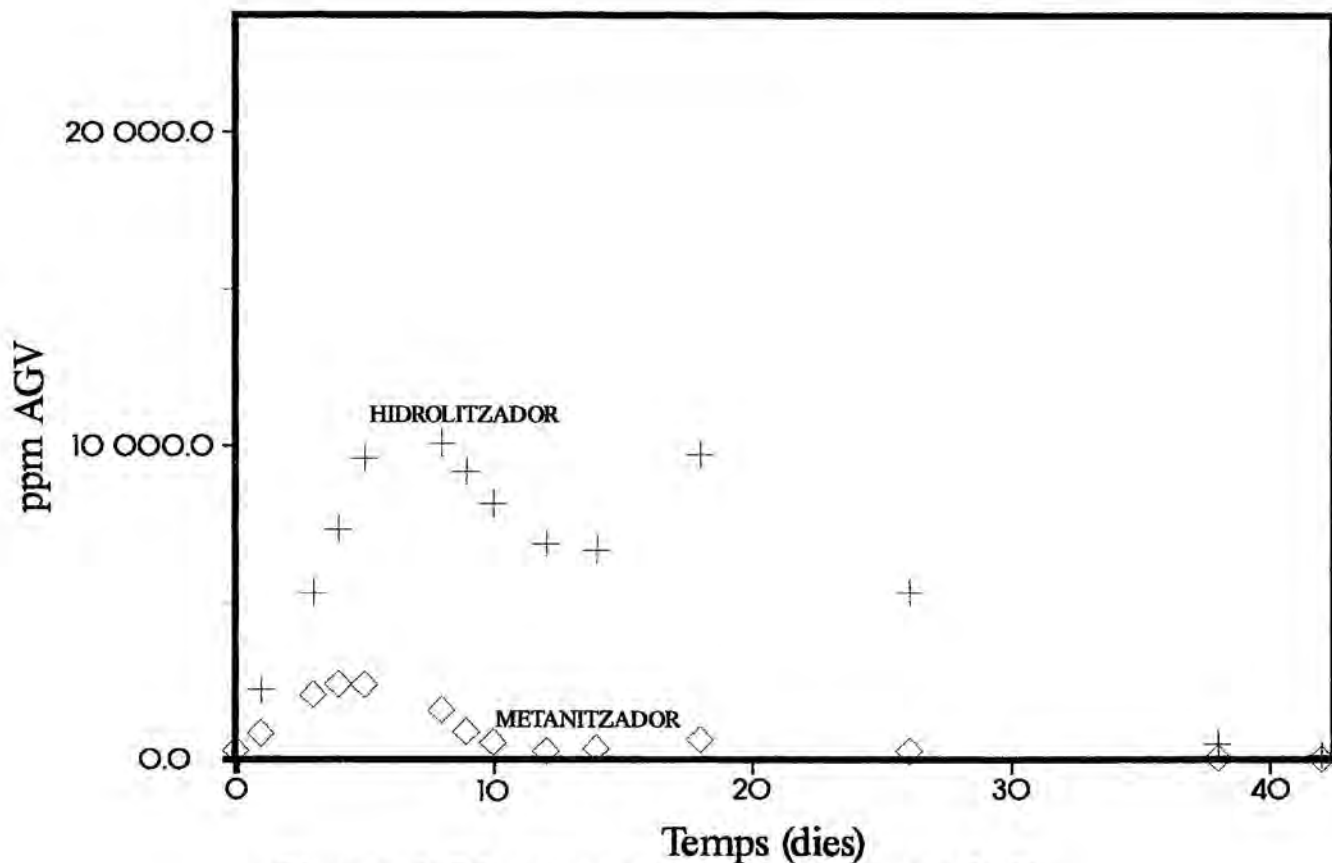


Figura 6.77. Concentració d'AGV en el S1r.

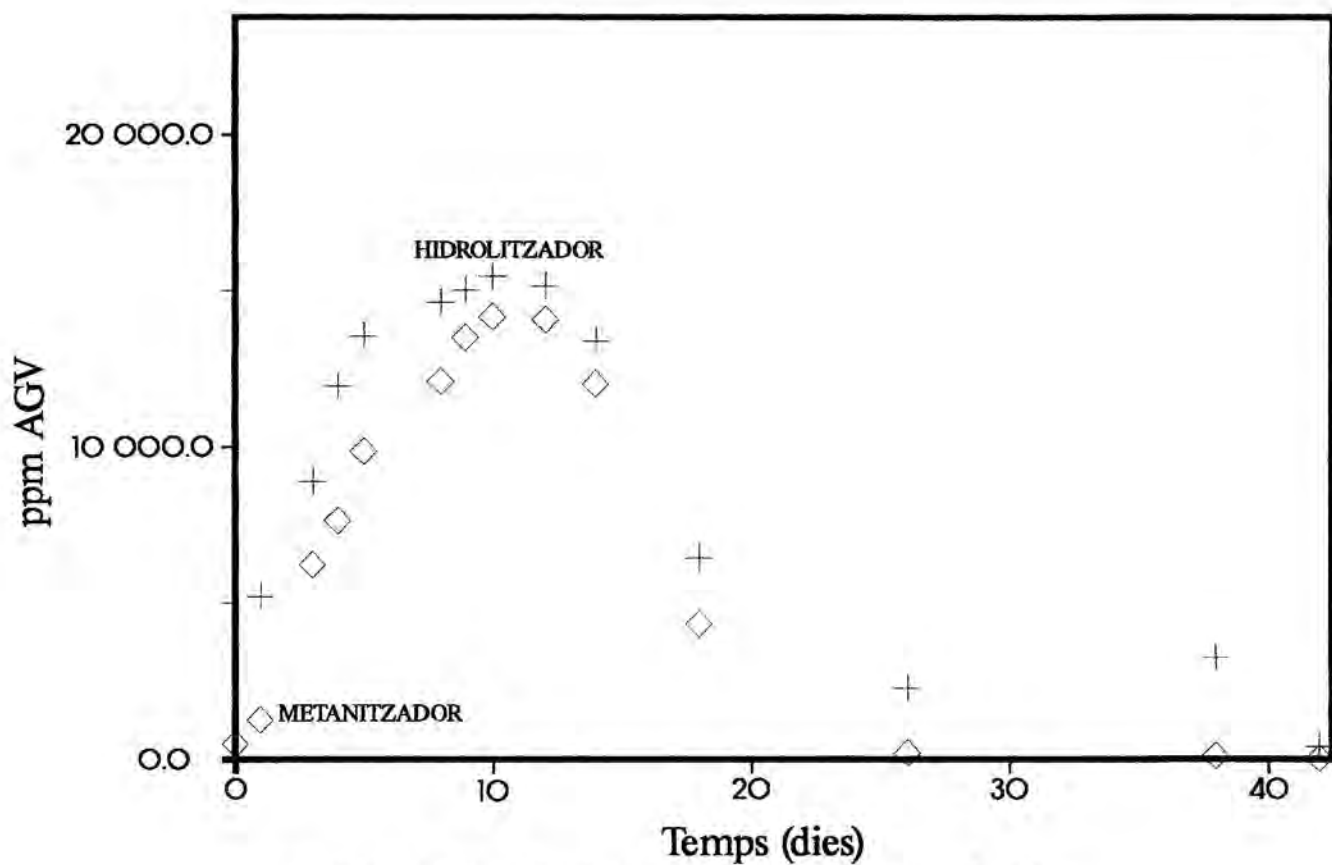


Figura 6.78. Concentració d'AGV en el S2r.

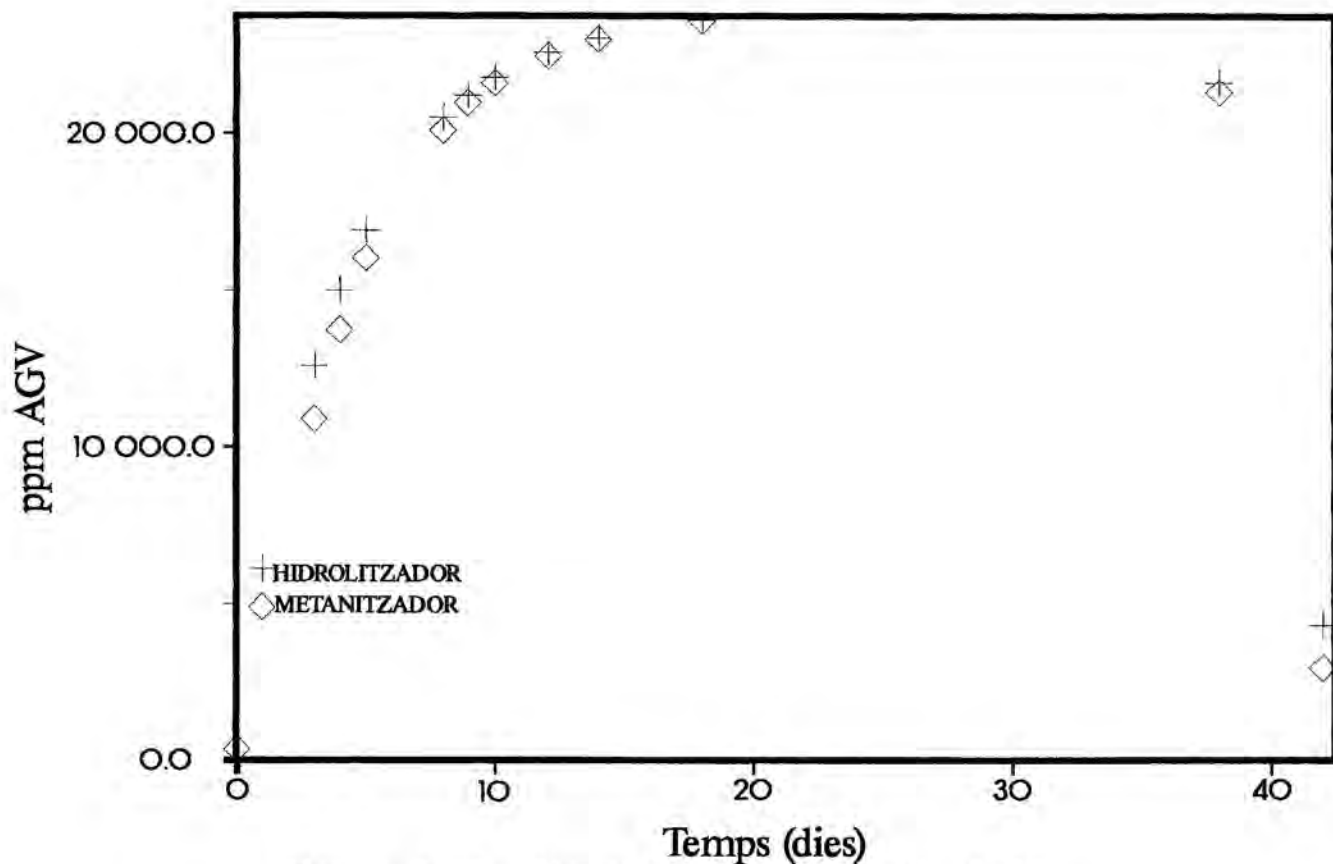


Figura 6.79. Concentració d'AGV en el S3<sub>r</sub>.

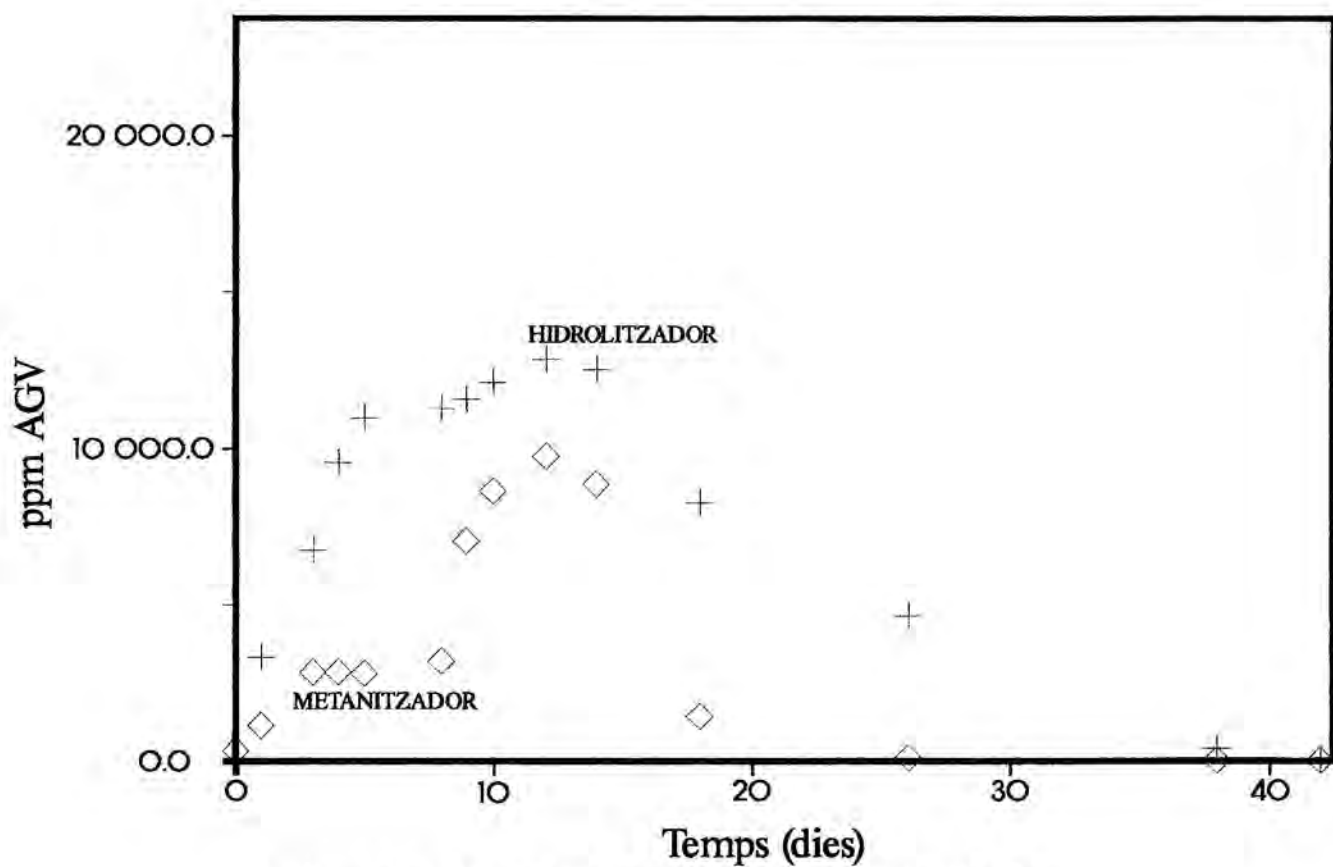


Figura 6.80. Concentració d'AGV en el S4<sub>r</sub>.

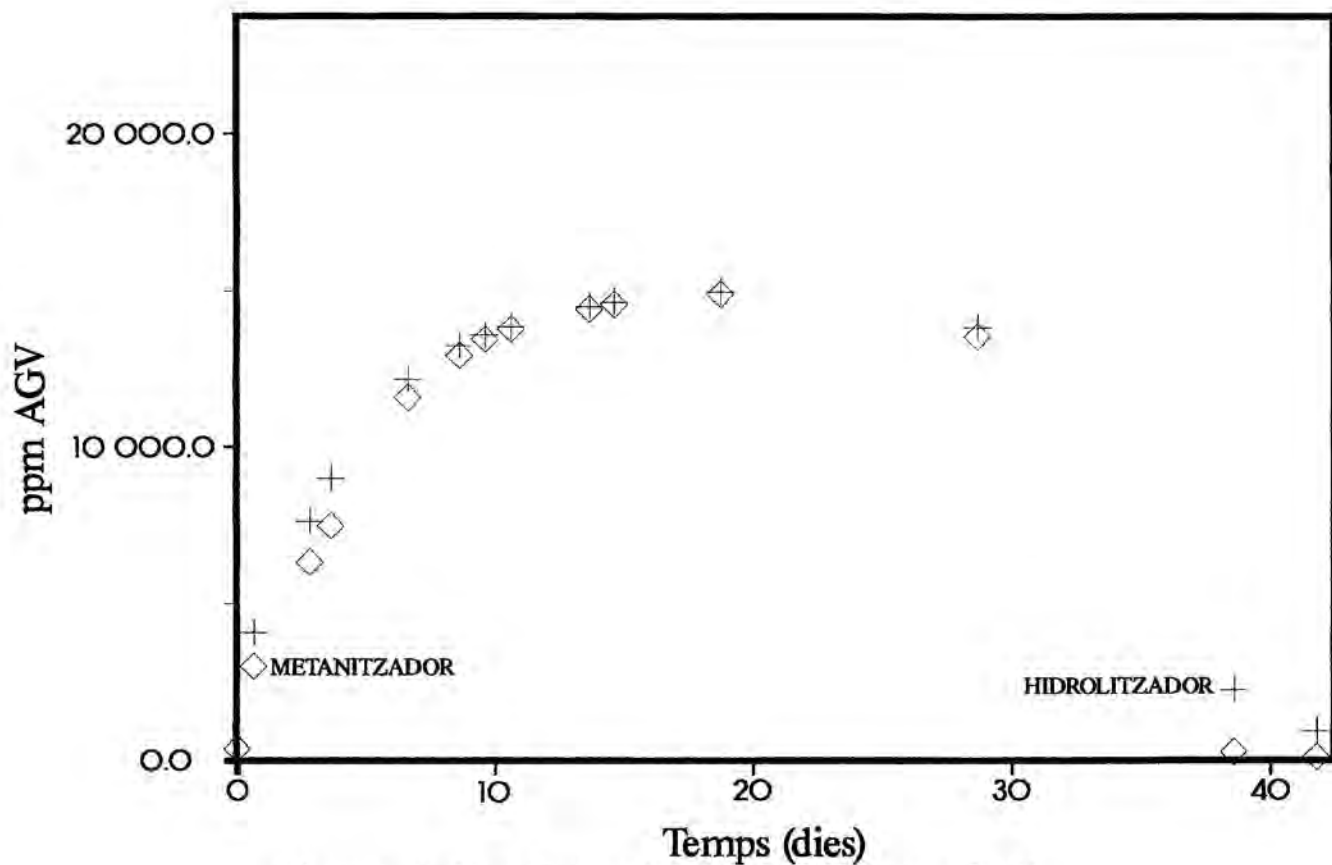


Figura 6.81. Concentració d'AGV en el S1<sub>II</sub>.

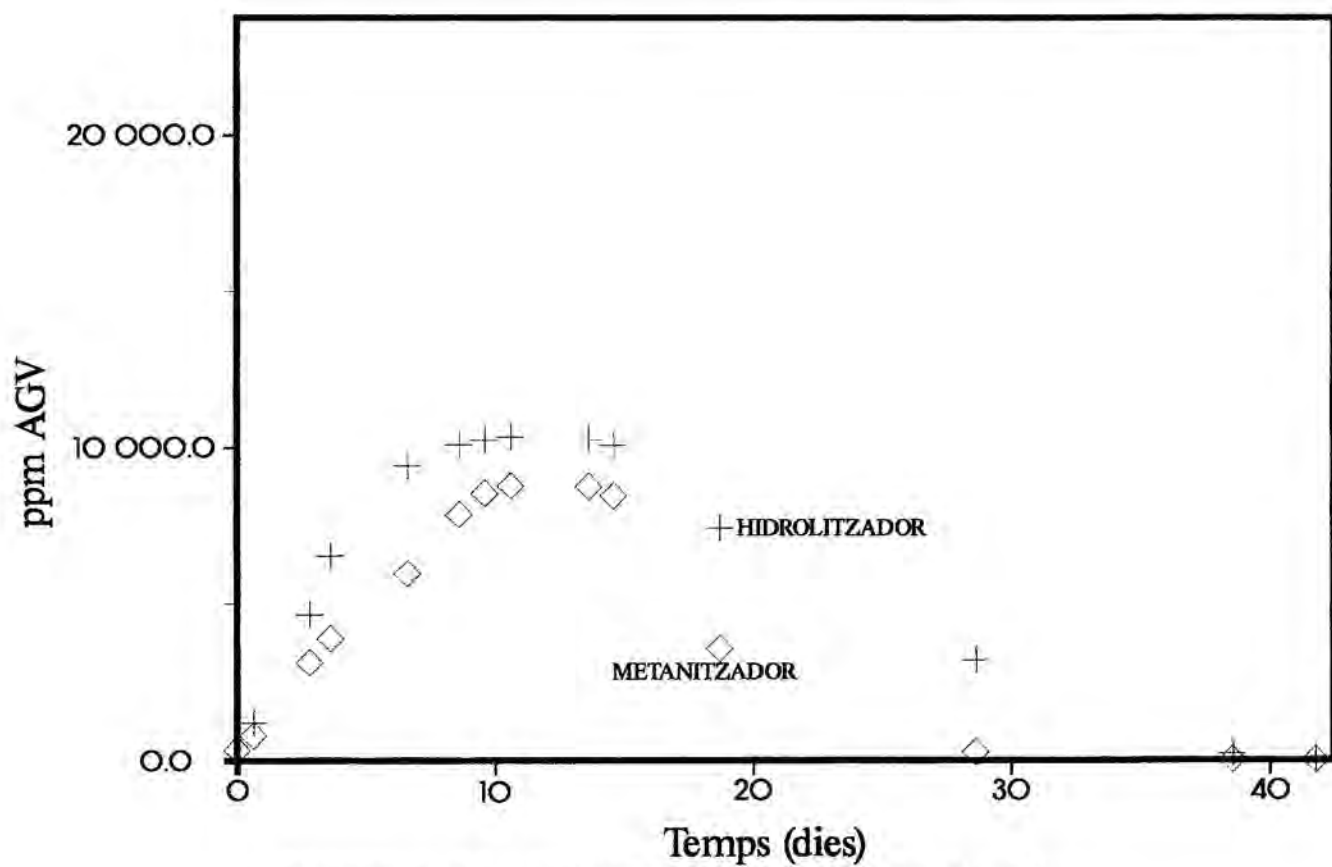


Figura 6.82. Concentració d'AGV en el S2<sub>II</sub>.

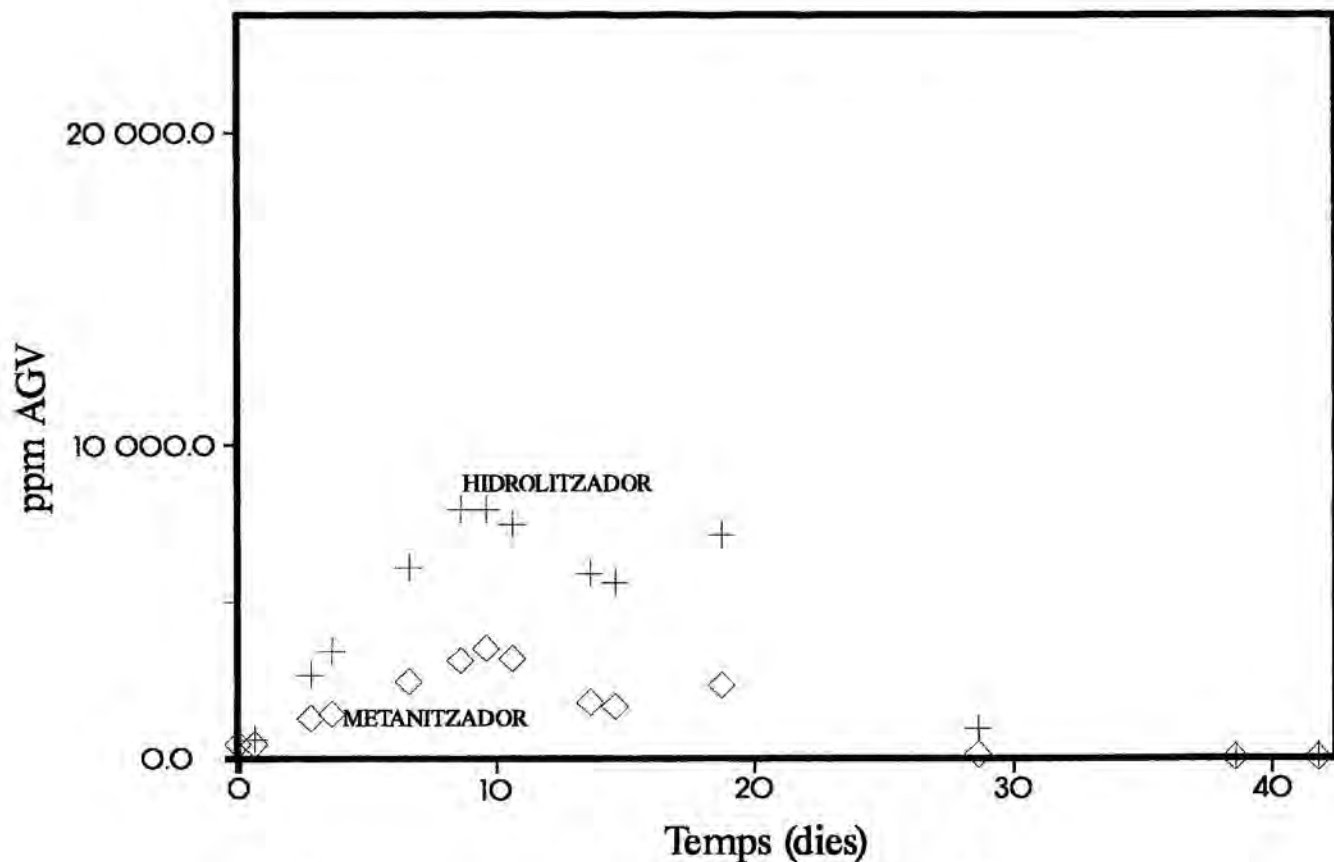


Figura 6.83. Concentració d'AGV en el S3<sub>II</sub>.

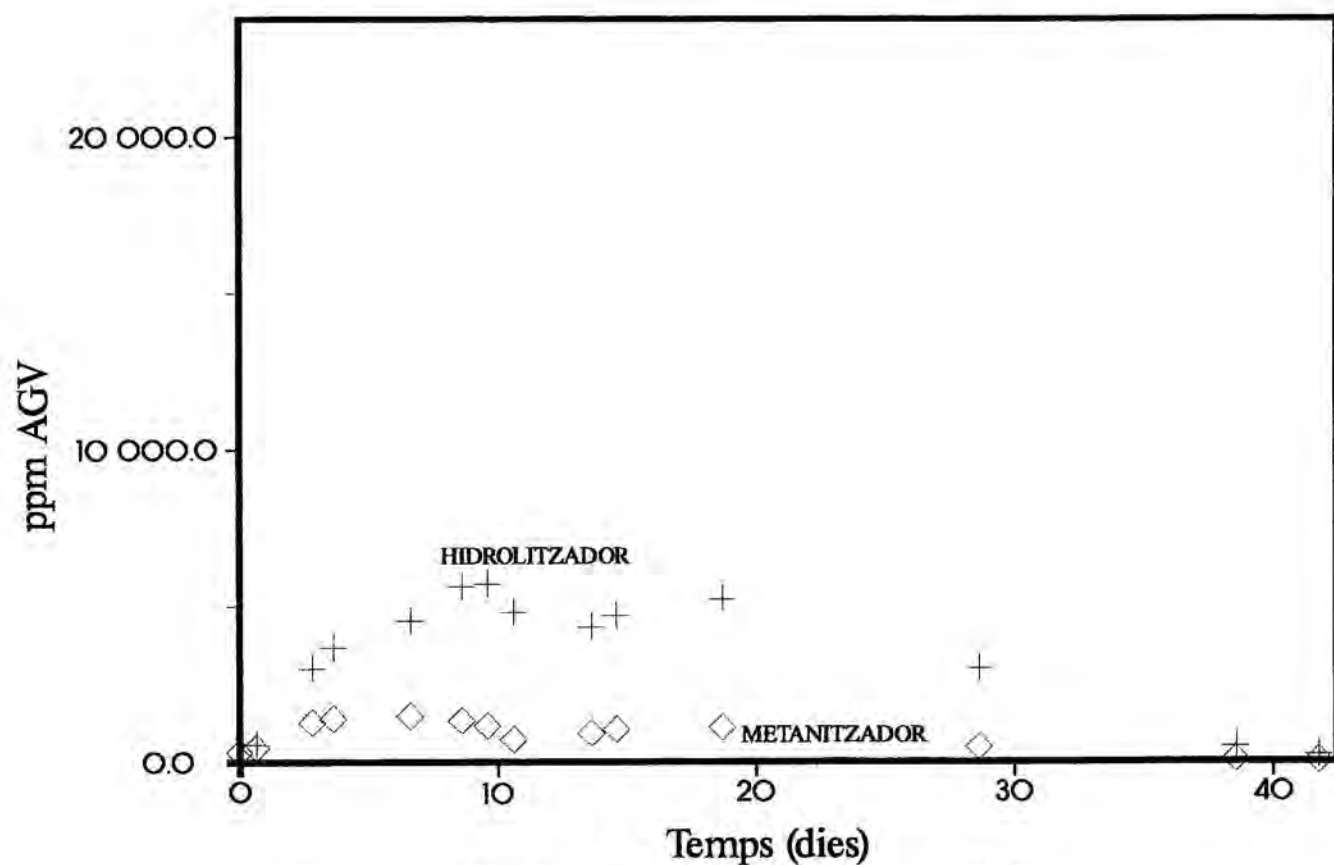


Figura 6.84. Concentració d'AGV en el S4<sub>II</sub>.



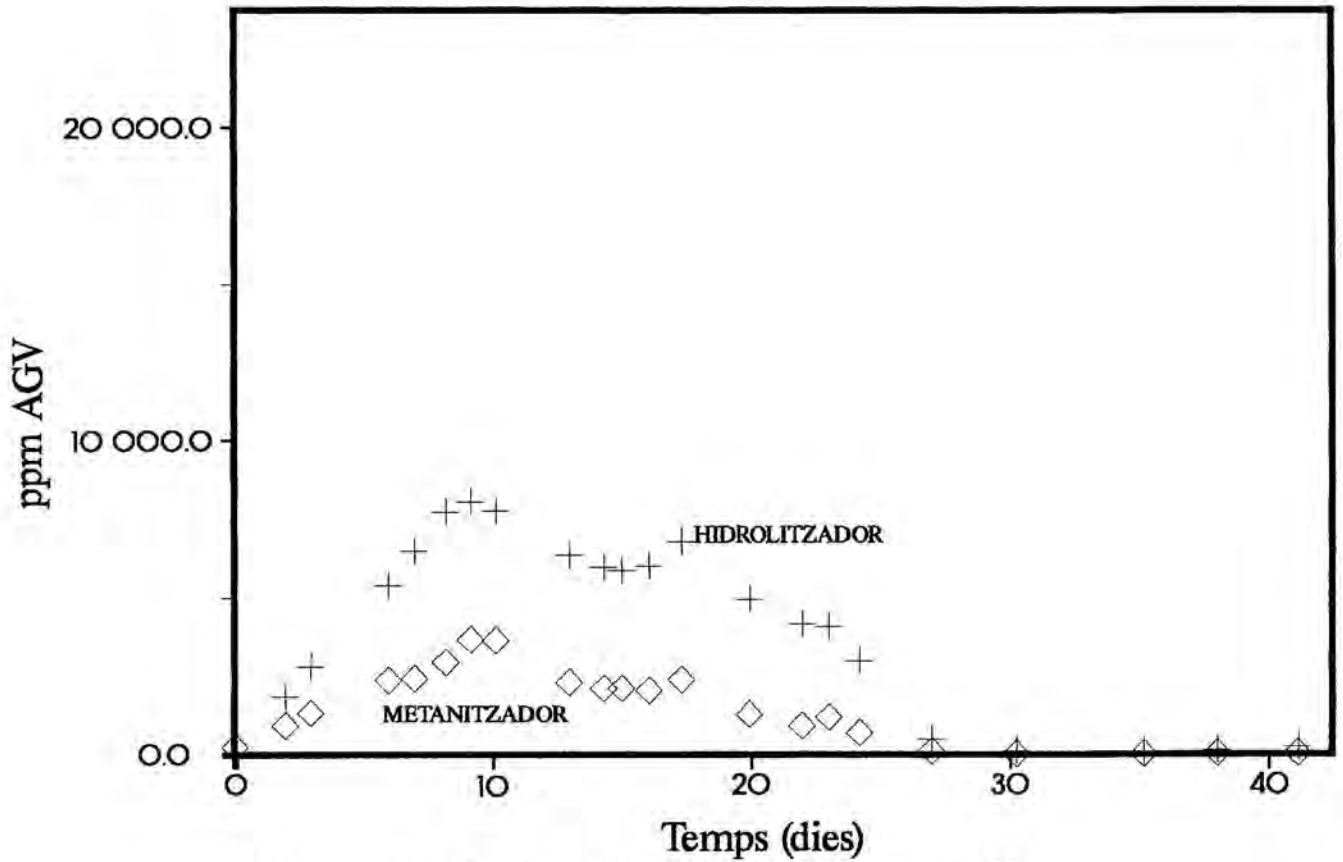


Figura 6.85. Concentració d'AGV en el S1<sub>III</sub>.

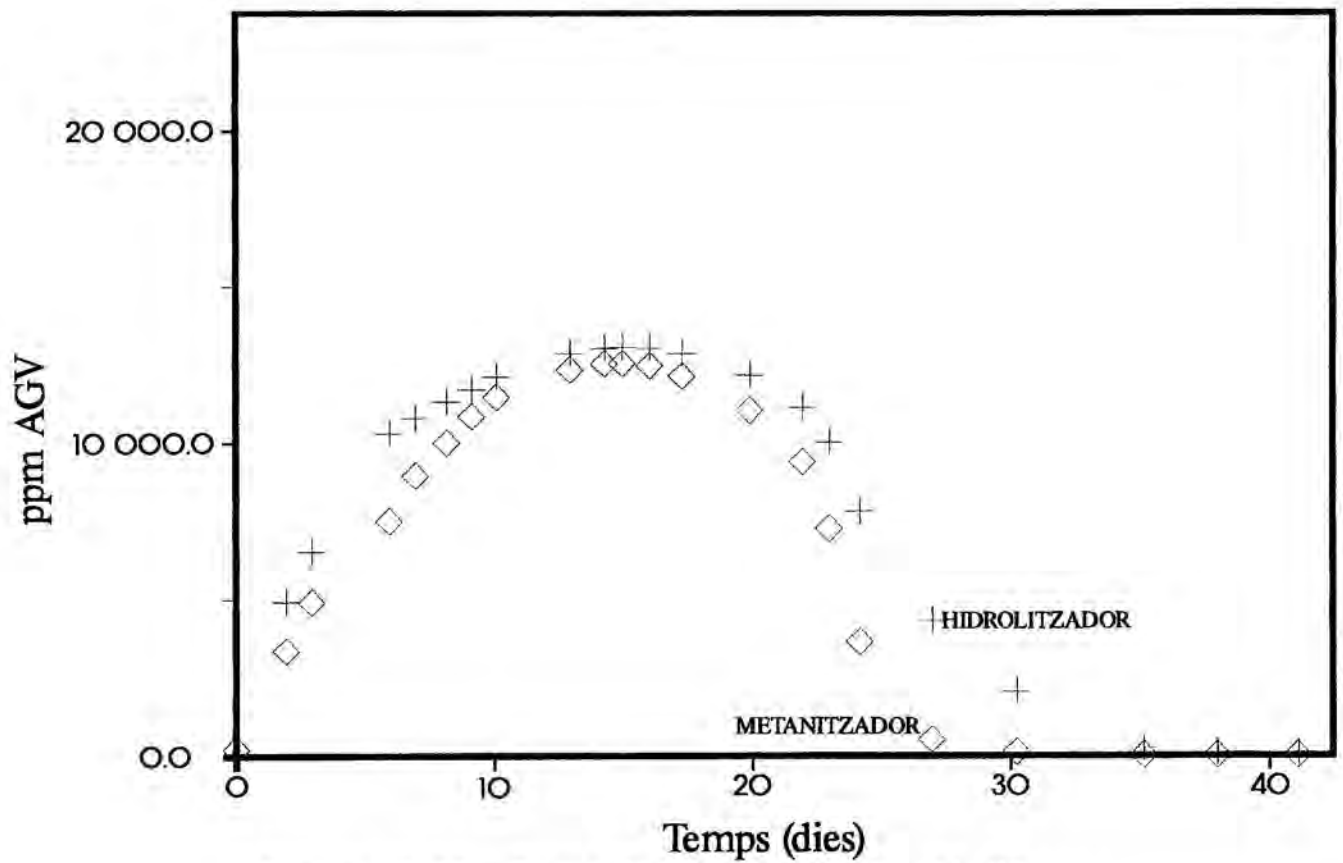


Figura 6.86. Concentració d'AGV en el S2<sub>III</sub>.

Dels AGV presents en l'efluent dels hidrolitzadors, l'àcid acètic és el que presenta la concentració més elevada en cada mesura com a conseqüència de l'acidogènesi dels compostos més simples i de l'acetogènesi dels AGV de cadena més llarga. El següent àcid, en quantitat present a la barreja, és el propiònic. El nivell de la resta d'àcids no segueix el mateix ordre en uns digestors que en altres, sinó que la seva concentració està en funció del cabal de recirculació emprat.

En totes les sèries, la concentració relativa d'acètic i propiònic augmenta inversament amb el cabal de recirculació; és a dir, en incrementar el cabal de recirculació s'acumulen els àcids de cadena superior. Aquest fet és especialment evident en la sèrie I, donat que en les altres dues sèries tant l'àcid butíric com el valèric sembla que no segueixen cap patró. En relació al contingut d'aigua, quan aquest decreix també s'acumulen els àcids de cadena llarga. Resulta interessant de veure com en incrementar el cabal de recirculació augmenta la concentració d'àcids ramificats respecte dels lineals. Totes aquestes consideracions queden reflectides en la Taula 6.16, on s'hi presenten les composicions percentuals respecte del total d'AGV en els hidrolitzadors els dies 9,97 per a la sèrie I, 9,60 per a la sèrie II, i 10,10 per a la sèrie III. La Taula 6.16 també proporciona els valors relatius dels àcids ramificats respecte dels lineals.

TAULA 6.16. Concentració relativa (en %) dels diferents àcids en els hidrolitzadors al voltant del dia 10.

	Acètic	Propiònic	I-Butíric	Butíric	I-But/But	I-Valèric	Valèric	I-Val/Val	I-Caproic	Caproic	I-Cap/Cap	Heptanoic
H1 <sub>I</sub>	44,66	26,79	5,96	4,97	1,20	5,46	5,71	0,96	3,48	1,97	1,77	0,99
H2 <sub>I</sub>	28,78	19,56	12,90	10,77	1,20	8,96	6,16	1,45	6,46	4,22	1,53	2,19
H3 <sub>I</sub>	26,81	16,88	13,05	9,60	1,36	11,06	6,36	1,74	9,87	4,34	2,27	2,03
H4 <sub>I</sub>	38,57	22,11	10,19	8,49	1,20	7,30	5,38	1,36	4,04	2,59	1,56	1,33
H1 <sub>II</sub>	29,21	20,55	12,03	11,59	1,04	7,06	6,63	1,06	6,20	4,55	1,36	2,18
H2 <sub>II</sub>	43,71	26,01	2,96	9,83	0,30	4,30	7,33	0,59	2,29	2,57	0,89	0,98
H3 <sub>II</sub>	39,47	22,34	6,38	14,81	0,43	4,02	9,09	0,44	0,64	2,87	0,22	0,38
H4 <sub>II</sub>	47,75	26,04	3,82	13,01	0,29	1,09	7,36	0,15	--	0,94	--	--
H1 <sub>III</sub>	40,56	22,38	6,99	14,69	0,47	3,50	9,09	0,39	--	2,80	--	--
H2 <sub>III</sub>	42,24	20,59	8,45	15,31	0,55	4,22	5,09	0,83	1,16	2,01	0,58	0,95

El comportament dels AGV en els metanitzadors és força similar al dels hidrolitzadors, òbviament amb valors més baixos, donat que el valor del pH és superior, i, especialment, per l'activitat metanogènica. Com s'aprecia en les Taules C.46 - C.65, generalment la diferència entre l'entrada i la sortida de cadascun dels àcids en el metanitzador és més gran quan menor sigui el pes molecular de l'àcid. Així mateix és notori el fet que en igualtat d'àtoms de carboni, el metanitzador elimina més quantitat de l'àcid lineal que del ramificat.

Cal destacar la presència de dos màxims locals en l'evolució dels AGV totals en l'hidrolitzador d'algun dels sistemes emprats (veure Figures 6.77 - 6.86). Així, en la sèrie I el sistema de menor cabal de recirculació,  $S1_I$ , presenta dos màxims locals clarament diferenciats. Els dos sistemes que operen a cabals de recirculació immediatament superiors,  $S4_I$  i  $S2_I$ , presenten una inflexió que bé podria representar un segon màxim local, especialment en el sistema de menor cabal de recirculació. Aquest fet s'atribueix a la ràpida solubilització dels compostos més simples que en poc temps passen a formar part del conjunt dels AGV, com així sembla corroborar-ho l'elevada concentració d'àcid acètic en la barreja d'àcids des del primer dia d'operació. Esgotats aquests compostos de ràpida conversió en AGV, la concentració d'àcids disminueix fins que la degradació dels components més complexos del substrat, com ara les cel·luloses, proporciona compostos més simples susceptibles d'ésser degradats a AGV. En aquest moment la concentració d'àcids torna a augmentar. En el  $S3_I$ , l'elevat cabal de recirculació provoca una certa inhibició dels metanògens, bé per el baix temps de retenció hidràulic emprat, bé per excés d'AGV.

En el cas de les sèries II i III apareix el mateix fenomen. En aquest cas la posició del primer màxim és més endarrerida que en el cas de la sèrie I, mentre que no hi ha una variació significativa en la posició del segon màxim. Així per a un cabal de 0,80 L/dia, en la sèrie I, que correspon a un TRHH de 1,40 dies i a un TRHM de 0,98 dies, el primer màxim es presenta als 7,96 dies d'operació, mentre en la sèrie II (TRHH = 2,78 dies, TRHM = 0,98 dies) no apareix fins als 9,60 dies. El mateix passa en operar a 1,07 L/dies, on la sèrie I (TRHH = 1,05 dies, TRHM = 0,73 dies) proporciona el primer pic aproximadament entre els dies 6 i 7 d'operació, mentre que la

sèrie II o III (TRHH = 2,08 dies, TRHM = 0,73 dies) ho fan sobre el dia 9.

Com ja passava amb els valors de pH, en ambdós nivells d'humitat s'observa un desplaçament cap a temps superiors del valor màxim d'AGV en augmentar el cabal de recirculació, la qual cosa és lògica si es pensa que el metanitzador no té temps per a degradar tants AGV i per tant aquests s'acumulen en l'hidrolitzador.

#### 6.2.1.6. Nitrogen, Carboni i Sofre.

Com reflecteix la Taula 5.10, l'evolució d'aquests tres elements només s'ha seguit en la darrera sèrie experimental (III). Les dades obtingudes es presenten en la Taula C.66 per al S1<sub>III</sub>, i en la Taula C.67 per al S2<sub>III</sub>. Cal advertir però, que els valors d'aquestes taules venen donats com a percentatge en base seca; és a dir, en % sobre els ST. Les dades també s'han representat gràficament en les Figures 6.87 - 6.88 per a l'evolució del N<sub>total</sub>, en les Figures 6.89 i 6.90 per a l'evolució del carboni, i en les Figures 6.91 - 6.92 per a la del sofre. En tots tres casos, la primera de les respectives figures pertany al S1<sub>III</sub>, mentre que la segona pertany al S2<sub>III</sub>.

En el cas del N<sub>total</sub> s'observa que ambdós els estudiats tendeixen a disminuir el seu contingut en aquest nutrient, tant en els ST com en els STS, i tant en l'hidrolitzador com en el metanitzador. D'aquesta manera el N<sub>total</sub> passa a formar part de la biomassa. La concentració de N<sub>total</sub> convergeix cap el final de la digestió en ambdues fases. Aquesta convergència ve determinada per la recirculació dels lixiviats, motiu per el qual és més ràpida en el sistema que opera al cabal de recirculació més elevat. Així mateix s'adverteix un contingut en N<sub>total</sub> menor en la fracció soluble que en el lixiviat global per a qualsevol de les dues fases.

El comportament del C presenta un paralelisme entre l'hidrolitzador i el metanitzador, trencat només per aquells punts on la conversió d'AGV en el metanitzador és baixa. Cal observar però, l'increment inicial que sofreixen les corbes representatives de la fracció soluble, producte de la solubilització inicial dels compostos carbonats i de la formació d'AGV.

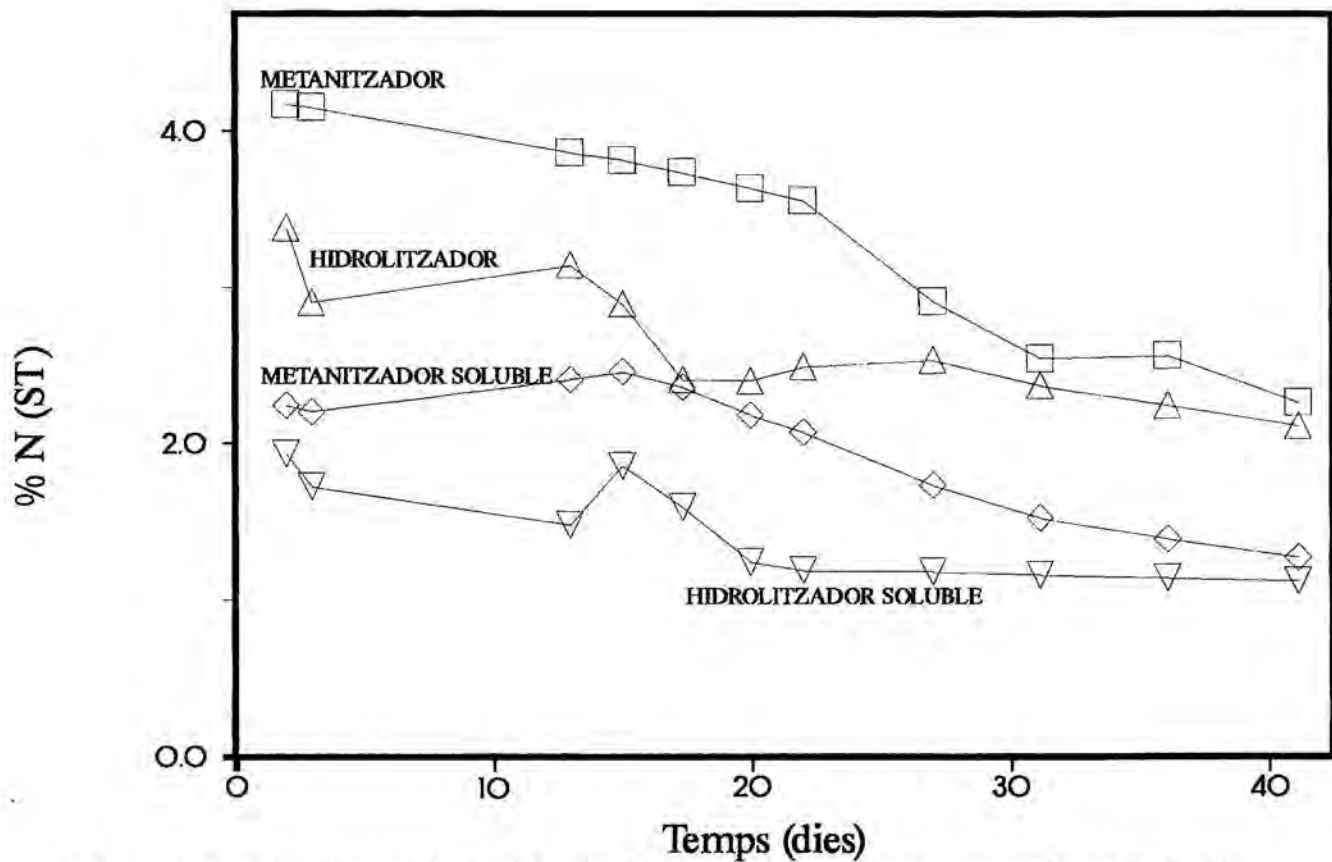


Figura 6.87. Concentració de  $N_{total}$  (% en base seca) en el S1<sub>III</sub>.

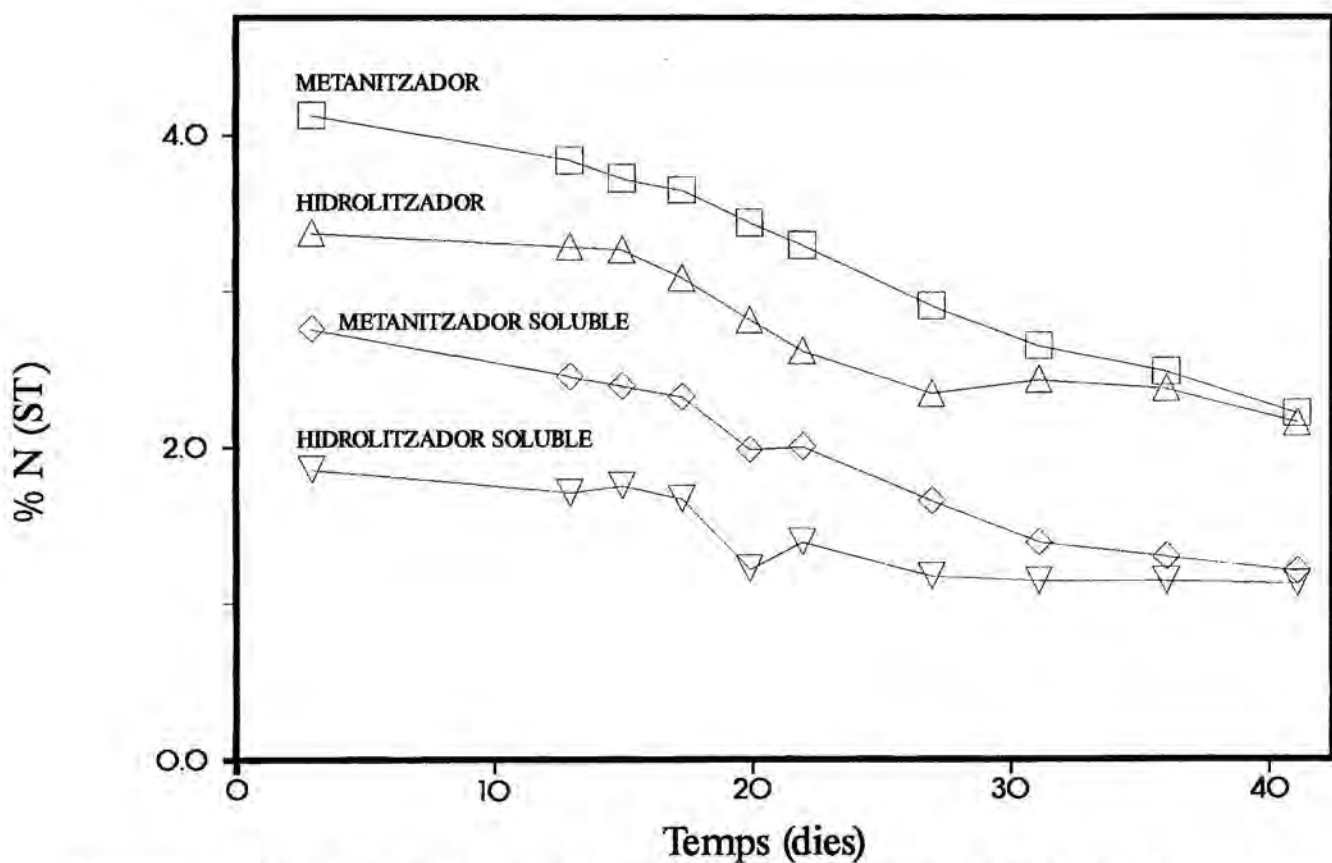


Figura 6.88. Concentració de  $N_{total}$  (% en base seca) en el S2<sub>III</sub>.

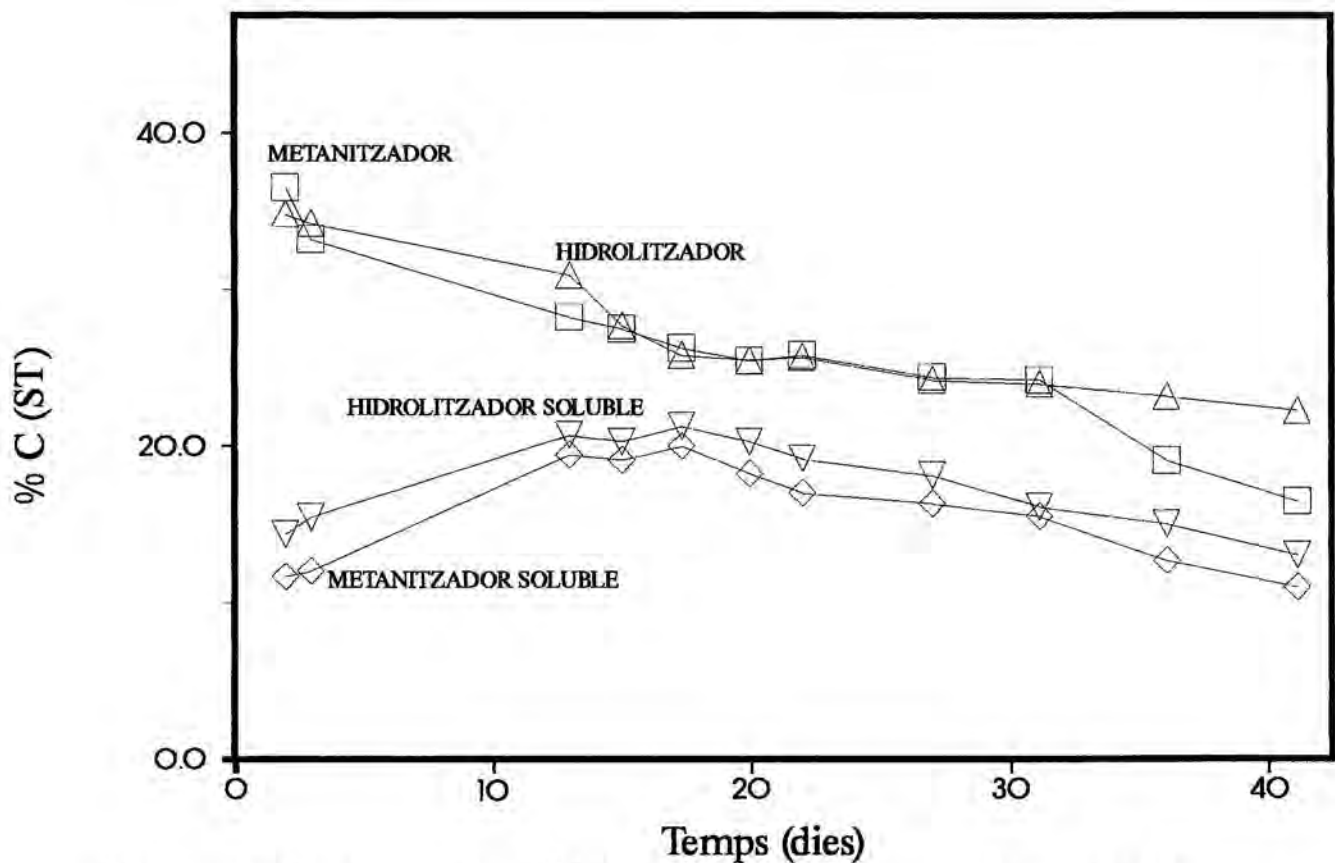


Figura 6.89. Concentració de C (% en base seca) en el S1<sub>III</sub>.

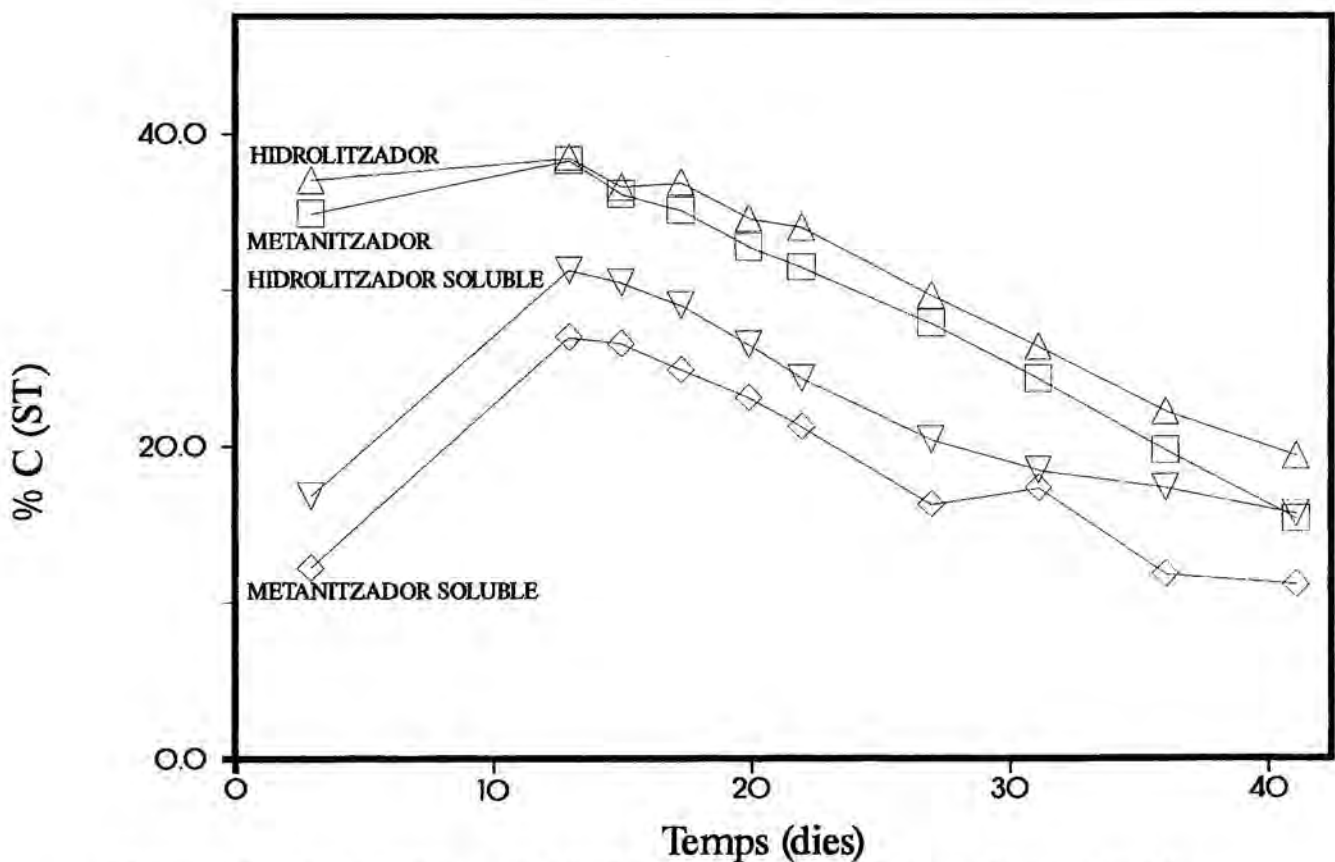


Figura 6.90. Concentració de C (% en base seca) en el S2<sub>III</sub>.

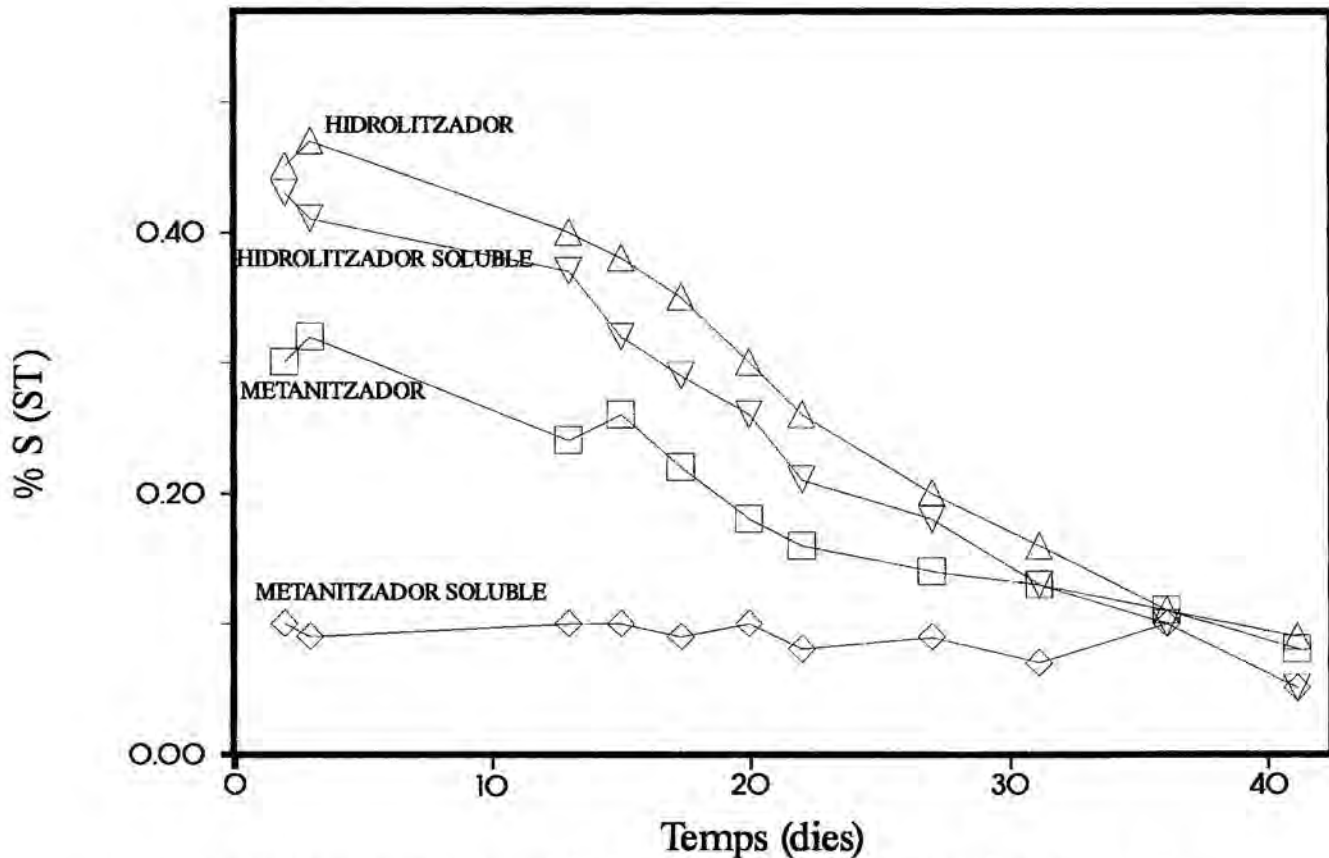


Figura 6.91. Concentració de S (% en base seca) en el S1<sub>III</sub>.

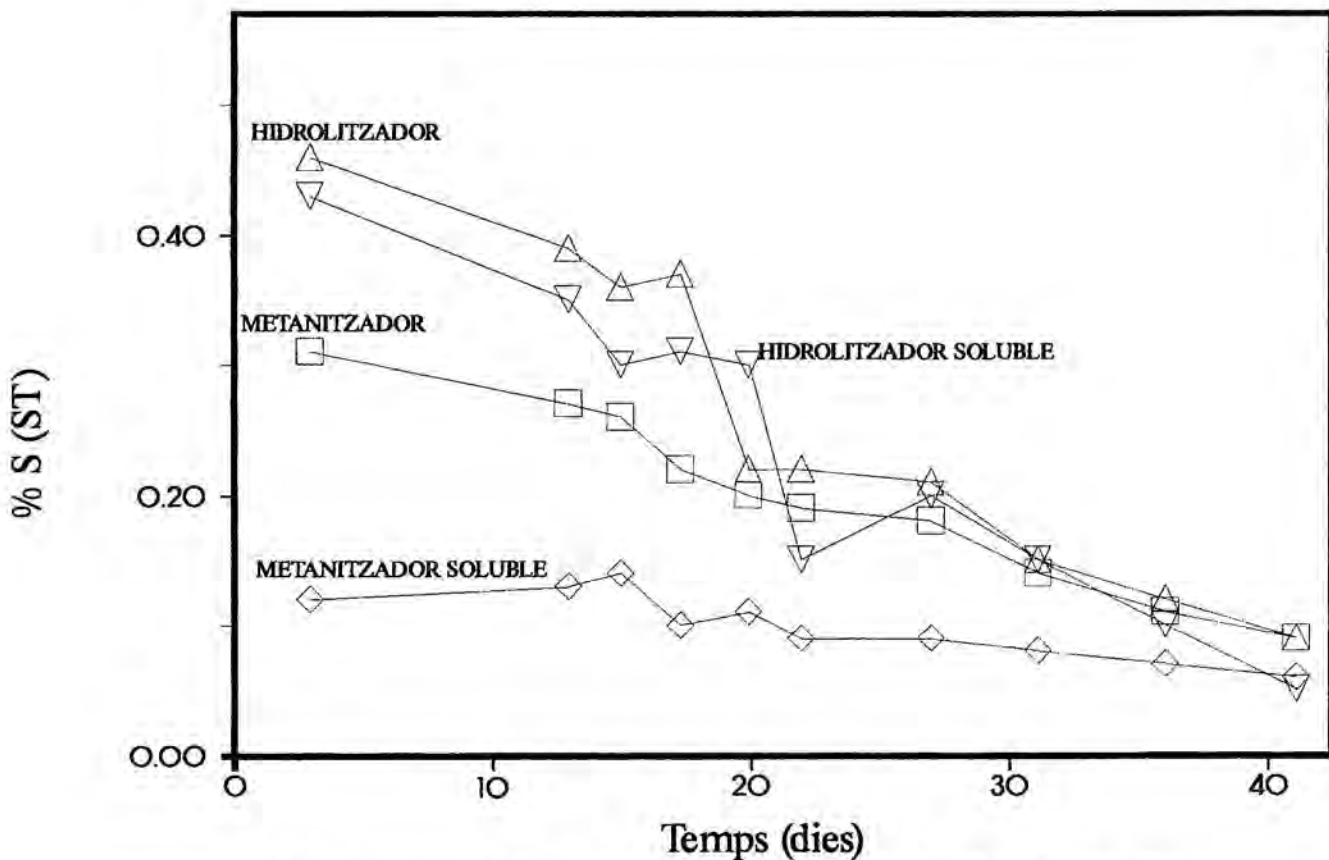


Figura 6.92. Concentració de S (% en base seca) en el S2<sub>III</sub>.

El cas del S és similar al del  $N_{total}$ , per bé que percentualment el descens en la concentració de S és força més acusat. La davallada important d'aquest nutrient ve provocada per la formació d' $H_2S$ , el qual s'elimina en forma de gas.

### 6.2.2. Balanç de matèria.

Els balanços de matèria es tanquen només en l'hidrolitzador, donat que el contingut del metanitzador s'ha emprat cada vegada per experiments posteriors, d'aquesta manera no s'ha perturbat el llit de sòlids ni el filtre.

#### 6.2.2.1. Balanç global de matèria.

De la Taula 5.8 es desprèn que la quantitat inicial total afegida als hidrolitzadors fou de 1216,5 g per a la primera sèrie i de 2320,0 g per a les restants.

Les quantitats recollides al final del procés de digestió són les exposades en la Taula 6.17. La diferència massica dels residus parcials entre els diferents sistemes resideix en l'escorriment del residu sòlid; per això cal tenir en compte només el valor de la suma d'ambdues fraccions residuals.

TAULA 6.17. Quantitats finals aplegades en els diferents sistemes experimentals.

	<u>S1<sub>r</sub></u>	<u>S2<sub>r</sub></u>	<u>S3<sub>r</sub></u>	<u>S4<sub>r</sub></u>	<u>S1<sub>rr</sub></u>	<u>S2<sub>rr</sub></u>	<u>S3<sub>rr</sub></u>	<u>S4<sub>rr</sub></u>	<u>S1<sub>rrr</sub></u>	<u>S2<sub>rrr</sub></u>
Residu sòlid (g)	380,8	400,3	367,9	391,0	409,3	578,3	609,6	573,2	588,0	487,0
Residu líquid (g)	<u>788,8</u>	<u>766,0</u>	<u>806,7</u>	<u>776,7</u>	<u>1869,3</u>	<u>1685,0</u>	<u>1650,1</u>	<u>1696,3</u>	<u>1669,6</u>	<u>1776,7</u>
Residu total (g)	1169,6	1166,3	1174,6	1167,7	2278,6	2263,3	2259,7	2269,5	2257,6	2263,7
Gas recollit (g)	<u>47,6</u>	<u>49,3</u>	<u>42,4</u>	<u>49,0</u>	<u>42,2</u>	<u>55,9</u>	<u>60,4</u>	<u>49,9</u>	<u>60,0</u>	<u>58,2</u>
Gas + residu (g)	1217,2	1215,6	1217,0	1216,7	2320,8	2319,2	2320,1	2319,4	2317,6	2321,9



Donat que s'ha procurat substituir la mateixa quantitat de mostra extreta per a efectuar les diferents anàlisi per aigua, les quantitats inicialment afegides han d'ésser igual a la suma de les quantitats trobades finalment. Si a la quantitat total de residu s'afegeix la quantitat de gas en grams s'obté el total final de massa recollida. Com pot veure's en la Taula 6.17 aquesta quantitat és molt similar a la quantitat màssica inicialment afegida, de manera que pot donar-se per tancat el balanç global de matèria.

#### 6.2.2.2. Balanços parcials.

A més del balanç global de matèria s'ha efectuat un conjunt de balanços parcials sobre ST, SV, N, P, C, i S. Els quatre primers s'han realitzat en totes les sèries mentre que els dos darrers només s'han efectuat en la sèrie III.

De les Taules 5.4 i 5.8 poden deduir-se els valors inicials d'aquests components sobre els que es faran els balanços parcials. Aquests valors es presenten en la Taula 6.18.

Per a tancar el balanç de cadascun d'aquests components cal conèixer prèviament les quantitats que resten en els digestors en acabar el procés. Aquestes dades parcials finals, així com la seva diferència amb els valors inicials, es presenten en la Taula 6.19.

Tant la diferència entre els  $ST_{finals}$  i els  $ST_0$  com la diferència entre els  $SV_{finals}$  i els  $SV_0$  correspon a una quantitat

TAULA 6.18. Quantitats parcials inicials afegides als diferents sistemes experimentals.

	$S1_T$	$S2_T$	$S3_T$	$S4_T$	$S1_{II}$	$S2_{II}$	$S3_{II}$	$S4_{II}$	$S1_{III}$	$S2_{III}$
$ST_0$ (g)	94,95	94,95	94,95	94,95	95,48	95,48	95,48	95,48	95,48	95,48
$SV_0$ (g)	87,53	87,53	87,53	87,53	87,99	87,99	87,99	87,99	87,99	87,99
$N_0$ (g)	1,50	1,50	1,50	1,50	1,51	1,51	1,51	1,51	1,51	1,51
$P_0$ (g)	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24
$C_0$ (g)	--	--	--	--	--	--	--	--	43,56	43,56
$S_0$ (g)	--	--	--	--	--	--	--	--	0,12	0,12

TAULA 6.19. Quantitats parcials al final de la digestió.

	S1 <sub>T</sub>	S2 <sub>T</sub>	S3 <sub>T</sub>	S4 <sub>T</sub>	S1 <sub>TT</sub>	S2 <sub>TT</sub>	S3 <sub>TT</sub>	S4 <sub>TT</sub>	S1 <sub>TTT</sub>	S2 <sub>TTT</sub>
ST <sub>sòlid</sub> (g)	32,98	42,00	30,20	40,70	38,20	29,83	26,80	34,84	26,55	27,80
ST <sub>líquid</sub> (g)	14,27	3,20	22,30	5,10	14,90	7,60	5,70	9,60	7,15	7,30
ST <sub>final</sub> (g)	47,25	45,20	52,50	45,80	53,10	37,43	32,50	44,44	33,70	35,10
Gas recollit (g)	47,58	49,34	42,37	49,04	42,23	55,89	60,38	49,92	60,02	58,18
ST <sub>final</sub> + gas (g)	94,83	94,54	94,87	94,84	95,33	93,32	92,88	94,36	93,72	93,28
ST <sub>0</sub> - ST <sub>final</sub> - gas (g)	0,12	0,41	0,08	0,11	0,15	2,16	2,60	1,12	1,76	2,20
SV <sub>sòlid</sub> (g)	32,31	36,20	29,55	35,90	34,03	28,14	24,48	32,48	23,74	26,19
SV <sub>líquid</sub> (g)	7,37	2,00	15,38	2,56	11,42	3,78	3,20	5,70	3,99	3,46
SV <sub>final</sub> (g)	39,68	38,20	44,93	38,46	45,45	31,92	27,68	38,18	27,73	29,65
SV <sub>final</sub> + gas (g)	87,26	87,54	87,30	87,50	87,68	87,81	88,06	88,10	87,75	87,83
SV <sub>0</sub> - SV <sub>final</sub> - gas (g)	0,27	-0,01	0,23	0,03	0,31	0,18	-0,07	-0,11	0,24	0,16
% degradació SV	55	56	49	56	48	64	69	57	68	66
N <sub>sòlid</sub> (g)	0,34	0,38	0,39	0,33	0,35	0,31	0,28	0,29	0,31	0,27
N <sub>líquid</sub> (g)	1,26	1,18	1,27	1,22	1,23	1,32	1,37	1,32	1,26	1,29
N <sub>final</sub> (g)	1,60	1,56	1,66	1,55	1,58	1,63	1,65	1,61	1,57	1,56
N <sub>0</sub> - N <sub>final</sub> (g)	-0,10	-0,06	-0,16	-0,05	-0,07	-0,12	-0,14	-0,10	-0,06	-0,05
P <sub>sòlid</sub> (g)	0,20	0,21	0,18	0,18	0,19	0,18	0,20	0,19	0,19	0,20
P <sub>líquid</sub> (g)	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01
P <sub>final</sub> (g)	0,21	0,23	0,19	0,19	0,20	0,20	0,21	0,20	0,20	0,21
P <sub>0</sub> - P <sub>final</sub> (g)	0,03	0,01	0,05	0,05	0,04	0,04	0,03	0,04	0,04	0,03
C <sub>sòlid</sub> (g)	--	--	--	--	--	--	--	--	14,81	12,30
C <sub>líquid</sub> (g)	--	--	--	--	--	--	--	--	1,60	1,39
C <sub>final</sub> (g)	--	--	--	--	--	--	--	--	16,41	13,69
C com a CH <sub>4</sub> (g)	--	--	--	--	--	--	--	--	16,60	16,96
C com a CH <sub>4</sub> (g)	--	--	--	--	--	--	--	--	10,33	12,56
C <sub>gas</sub> (g)	--	--	--	--	--	--	--	--	26,93	29,52
C <sub>final</sub> + C <sub>gas</sub> (g)	--	--	--	--	--	--	--	--	43,34	43,21
C <sub>0</sub> - C <sub>final</sub> (g)	--	--	--	--	--	--	--	--	0,22	0,35
% degradació C	--	--	--	--	--	--	--	--	64	69
S <sub>sòlid</sub> (g)	--	--	--	--	--	--	--	--	0,02	0,02
S <sub>líquid</sub> (g)	--	--	--	--	--	--	--	--	0,05	0,04
S <sub>final</sub> (g)	--	--	--	--	--	--	--	--	0,07	0,06
S <sub>0</sub> - S <sub>final</sub> (g)	--	--	--	--	--	--	--	--	0,05	0,06

similar al gas produït en cada sistema. En el cas dels ST es troba una diferència relativament elevada en alguns hidrolitzadors en favor dels ST<sub>0</sub>. Com ja s'ha comentat anteriorment aquest fet ve provocat per l'acumulació de ST en el metanitzador. Tot i això, poden donar-se per tancats ambdós balanços parcials.

La similitud entre les diferències de les dades inicial i final dels ST i SV a cada sistema permet deduir que tota la matèria degradada correspon als SV.

En finalitzar el procés de digestió (41 dies aproximadament), la degradació dels SV aconseguida en cada sistema (veure Taula 6.19) està compresa entre el 48 % i el 69 %, rang superior al corresponent a la degradació dels SV en els processos en una fase als 110 dies d'operació.

En el cas del balanç de  $N_{total}$  s'observa també que els valors finals de la digestió són de l'ordre del nitrogen afegit inicialment. El petit augment que experimenten tots els hidrolitzadors en  $N_{total}$  té com a causa l'elevada concentració d'aquest nutrient per part dels metanitzadors.

Pel que fa al P, també pot apreciar-se que els valors inicial i final són del mateix ordre, pel que no hi ha guany o pèrdua significativa d'aquest nutrient. El mateix pot afirmar-se en el cas del C, donat que la suma del C remanent al final de la digestió i del C eliminat en forma de biogàs és del mateix ordre que el C total inicial en els dos sistemes analitzats. S'observa un paral·lelisme entre la concentració de C i la de SV, donat que els percentatges de degradació de l'un i l'altre són del mateix ordre.

Respecte del S cal advertir que, tot i que les quantitats al inici i al final de la digestió són del mateix ordre, aquest nutrient ha reduït la seva presència a la meitat. Aquest fet s'atribueix a la formació d' $H_2S$  que, com s'ha comentat en la secció 6.2.1.6, s'hauria recollit en el biogàs. Aquest àcid no ha estat analitzat, però la seva presència ha quedat confirmada en tenyir les conduccions de biogàs de color fosc.

### 6.2.3. Cinètica del procés.

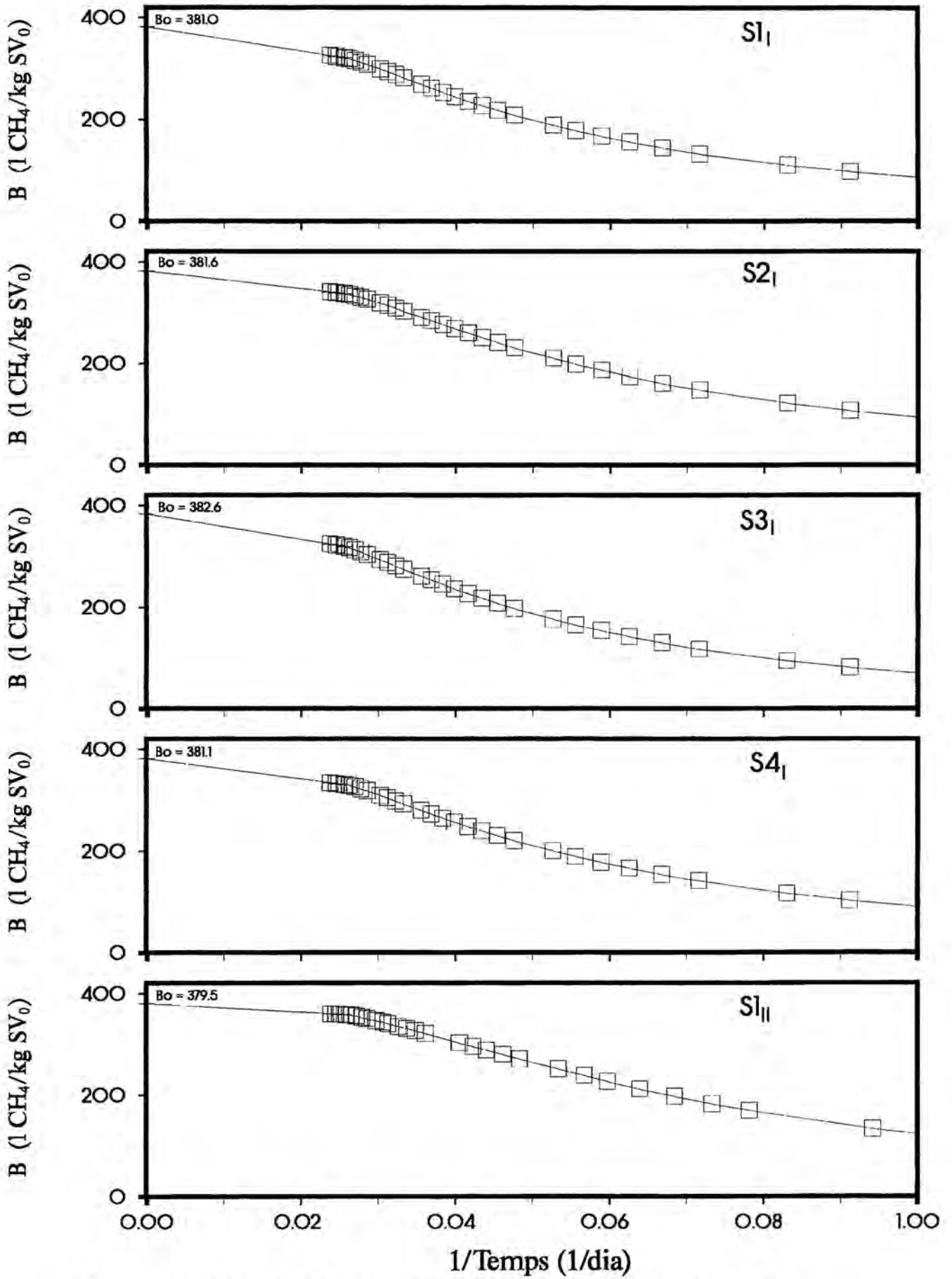
En la secció 2.4 s'han exposat alguns dels models cinètics aplicats a la digestió anaeròbica. En aquesta secció s'empraran les dades obtingudes en el procés de digestió en dues fases per a ajustar els models de primer ordre (veure secció 2.4.3), de Monod (secció 2.4.1), i una variant del model de Contois, com és el de Chen i Hashimoto (secció 2.4.5). Així doncs, en aquest punt s'ajustaran tres models cinètics dels considerats globals. Posteriorment, es comprovarà l'aplicabilitat d'aquests models amb les dades obtingudes en el procés de digestió en planta pilot.

Abans, però, d'entrar en els models cinètics cal avaluar la producció acumulada de  $\text{CH}_4$  per unitat de  $\text{SV}_0$  a temps infinit,  $B_0$ . Com s'ha comentat en la secció 2.4,  $B_0$  es calcula representant la producció acumulada de  $\text{CH}_4$ ,  $B$ , front a l'invers del temps i extrapolant el tram lineal més proper a l'eix d'ordenades fins a aquest eix. El tall de la recta extrapolada amb l'eix proporciona  $B_0$ .

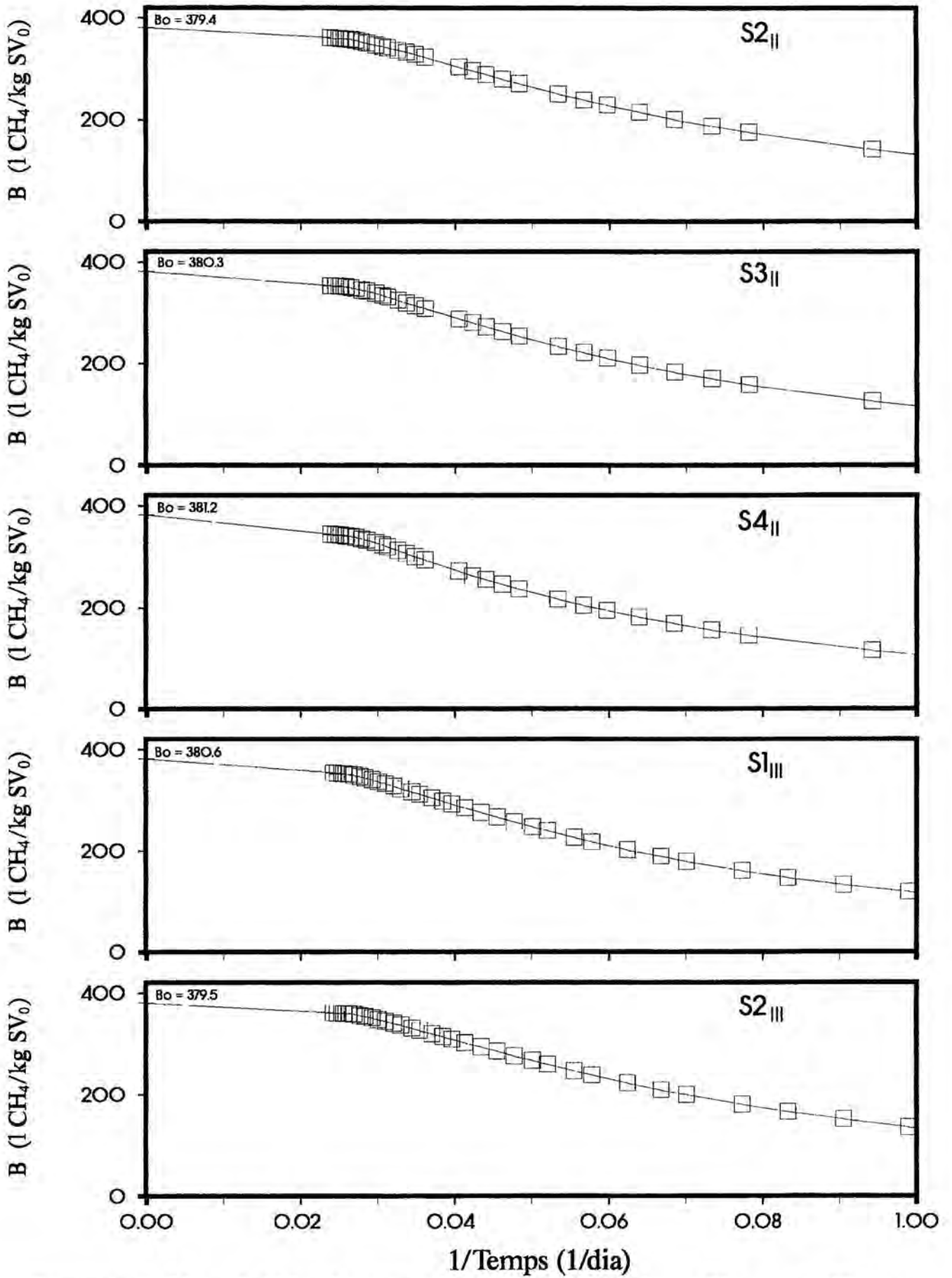
Amb els valors de  $B$  per als sistemes globals (Taula C.36) representats front a l'invers del temps s'obtenen els perfils que mostren les Figures 6.93 - 6.102.

TAULA 6.20. Valors calculats per mínims quadrats per a les  $B_0$ .

	<u><math>B_0</math> (L <math>\text{CH}_4</math>/kg <math>\text{SV}_0</math>)</u>	<u>pendent</u>	<u>r</u>
S1 <sub>I</sub>	381,0 ± 2,8	- 2388,9	0,998742
S2 <sub>I</sub>	381,6 ± 1,4	- 1738,1	0,999470
S3 <sub>I</sub>	382,55 ± 0,25	- 2507,5	0,999984
S4 <sub>I</sub>	381,1 ± 1,5	- 2014,6	0,999586
S1 <sub>II</sub>	379,50 ± 0,11	- 849,5	0,999994
S2 <sub>II</sub>	379,375 ± 0,089	- 843,2	0,999997
S3 <sub>II</sub>	380,29 ± 0,40	- 1150,8	0,999922
S4 <sub>II</sub>	381,2 ± 2,7	- 1594,8	0,997750
S1 <sub>III</sub>	380,63 ± 0,77	- 1167,6	0,999653
S2 <sub>III</sub>	379,53 ± 0,45	- 807,7	0,999747



Figures 6.93 - 6.97.  $B_o$  per al S1<sub>I</sub>, S2<sub>I</sub>, S3<sub>I</sub>, S4<sub>I</sub>, i S1<sub>II</sub>.



Figures 6.98 - 6.102.  $B_o$  per al S2<sub>II</sub>, S3<sub>II</sub>, S4<sub>II</sub>, S1<sub>III</sub>, i S2<sub>III</sub>.

Ajustant en tots els sistemes, per mínims quadrats, els 3 darrers punts (per a seguir el mateix criteri en tots) s'obtenen les dades presentades en la Taula 6.20, les quals han estat calculades expressant el temps en dies. Pot apreciar-se en aquesta taula que tots els valors calculats per a la  $B_0$  són del mateix ordre. S'observa també que els valors més grans del pendent corresponen a les  $B_0$  menors.

#### 6.2.3.1. Model de primer ordre per al substrat.

L'expressió bàsica del model de primer ordre per al substrat ve representada per l'equació 2.30 (secció 2.4.3):

$$(dS/dt) = - k \cdot S \quad (6.2)$$

Aquesta ha estat l'equació emprada en aquesta secció, però en la seva forma integrada de la igualtat 2.32-b, que s'expressa matemàticament com:

$$\ln B' = - k \cdot t \quad (6.3)$$

**TAULA 6.21. Ajust del model de primer ordre.**

	<u>k (dia<sup>-1</sup>)</u>	<u>Ord. origen</u>	<u>r</u>	<u>S0</u>
S1 <sub>I</sub>	0,0500	0,1908	0,9932	0,1220
S2 <sub>I</sub>	0,0593	0,2346	0,9929	0,1833
S3 <sub>I</sub>	0,0489	0,2192	0,9902	0,1806
S4 <sub>I</sub>	0,0549	0,2149	0,9929	0,1530
S1 <sub>II</sub>	0,0781	0,2835	0,9943	0,2765
S2 <sub>II</sub>	0,0780	0,2719	0,9948	0,2416
S3 <sub>II</sub>	0,0701	0,2545	0,9939	0,2205
S4 <sub>II</sub>	0,0617	0,2203	0,9937	0,1678
S1 <sub>III</sub>	0,0701	0,2667	0,9943	0,2132
S2 <sub>III</sub>	0,0802	0,2943	0,9949	0,2470

on B' es defineix de la següent manera:

$$B' = (B_0 - B)/B_0 \quad (6.4)$$

L'equació 6.3 pot ajustar-se per mínims quadrats als resultats presentats en la Taula C.36, tenint present el valor de la B<sub>0</sub> de cada sistema exposat en la Taula 6.20. En aquesta igualtat s'expressa tant B com B<sub>0</sub> en L CH<sub>4</sub>/kg SV<sub>0</sub> i el temps en dies, de manera que la constant ajustada, k, tindria per unitats dia<sup>-1</sup>. Els valors ajustats de k es presenten en la Taula 6.21, on també es presenta el coeficient de regressió, que no és massa bo, i la suma de diferències al quadrat de l'ajust, SQ, que ha estat calculada com:

$$SQ = \sum_{p=1}^n (B'_{\text{experimental},p} - B'_{\text{ajustada},p})^2 \quad (6.5)$$

on p és el punt en qüestió, i n és el nombre total de punts que intervenen en el sumatori.

Com s'aprecia en la Taula 6.21, la suma de diferències al quadrat no és gaire bona, tenint en compte que aquestes estan calculades sobre B', la qual té un valor màxim de 1.

Les corbes de la Taula 6.21 també es poden veure representades en les Figures 6.103 - 6.112, on s'aprecia novament una pobre coincidència entre les dades experimentals i la corba ajustada. L'ordenada a l'origen, pot comprobar-se que s'aparta significativament del 0 desitjat.

Amb tot això pot concloure's que el model de primer ordre no s'ajusta a les dades experimentals.

#### 6.2.3.2. Model de Monod.

Aquest model té per expressió bàsica, la 2.22. Fent ús de la definició del rendiment de la transformació del substrat en massa cel·lular (equació 2.16), l'expressió bàsica d'aquest model també pot posar-se en la forma següent:



$$\frac{dS}{dt} = \left[ \mu_{\max}(S - S_0) - \mu_{\max} \frac{X_0}{Y} \right] \frac{S}{K_s + S_0} \quad (6.6)$$

Ara, donat que el substrat està relacionat amb la producció de  $CH_4$ , magnitud fàcilment mesurable, mitjançant l'expressió 2.19, la igualtat 6.6 pot escriure's com:

$$\frac{dB'}{dt} = \left[ \mu_{\max}(B' - 1) - \mu_{\max} \frac{X_0}{Y \cdot S_0} \right] \frac{B'}{(K_s/S_0) + B'} \quad (6.7)$$

on  $B'$  queda definida igualment per l'equació 6.4.

L'expressió 6.7, que relaciona  $B'$  amb el temps, inclou les constants inicials conegudes ( $S_0$ ,  $X_0$ , i  $B_0$ ) i les constants pròpies del model, les quals s'obtidran mitjançant l'ajust a les dades experimentals i són  $\mu_{\max}$ ,  $K_s$ , i  $Y$ .

L'equació diferencial 6.7 pot integrar-se fàcilment per parts entre  $t = 0$  i  $B' = 1$  i els corresponents valors finals de  $t$  i  $B'$ . Així s'obté:

$$B' = \frac{\frac{Y \cdot S_0}{X_0}(1 - B') + 1}{\left[ \frac{e^{\mu_{\max} \cdot t}}{\frac{Y \cdot S_0}{X_0}(1 - B') + 1} \right] \frac{S_0}{K_s} \left[ 1 + \frac{X_0}{Y \cdot S_0} \right]} \quad (6.8)$$

#### 6.2.3.2.1. Programa per a l'ajust del model de Monod.

Donat que l'equació 6.8 no és linealitzable i que conté 3 constants a determinar, per a l'ajust del model als valors experimentals s'ha desenvolupat un programa en GFA-BASIC (v. 3.50), el llistat del qual s'exposa en l'Apèndix D.

El programa és capaç d'optimitzar el valor de les 3 constants per tal que la diferència dels valors experimentals amb els valors proporcionats per l'ajust sigui mínima, o bé sigui menor d'un valor

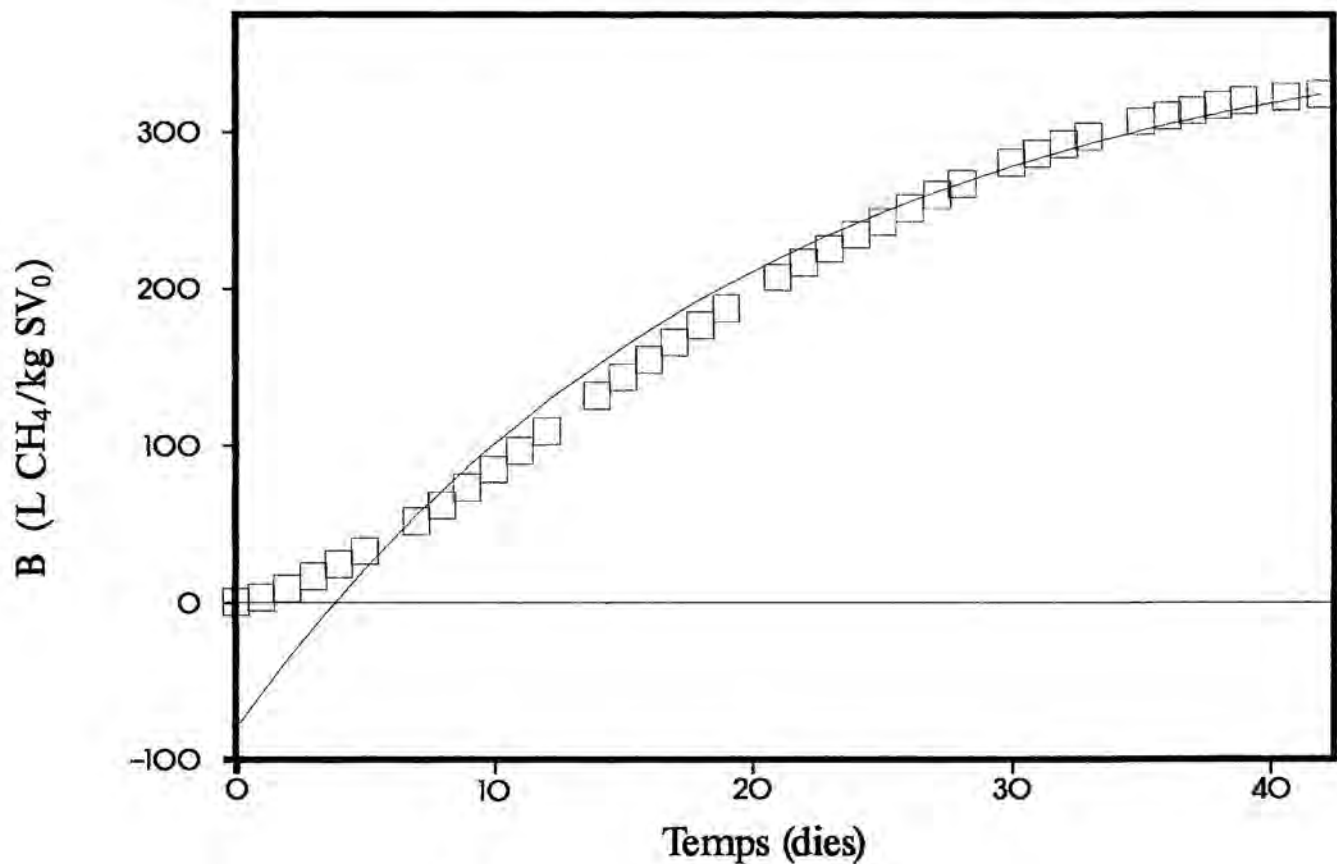


Figura 6.103. Ajust del model de primer ordre per al S1<sub>r</sub>.

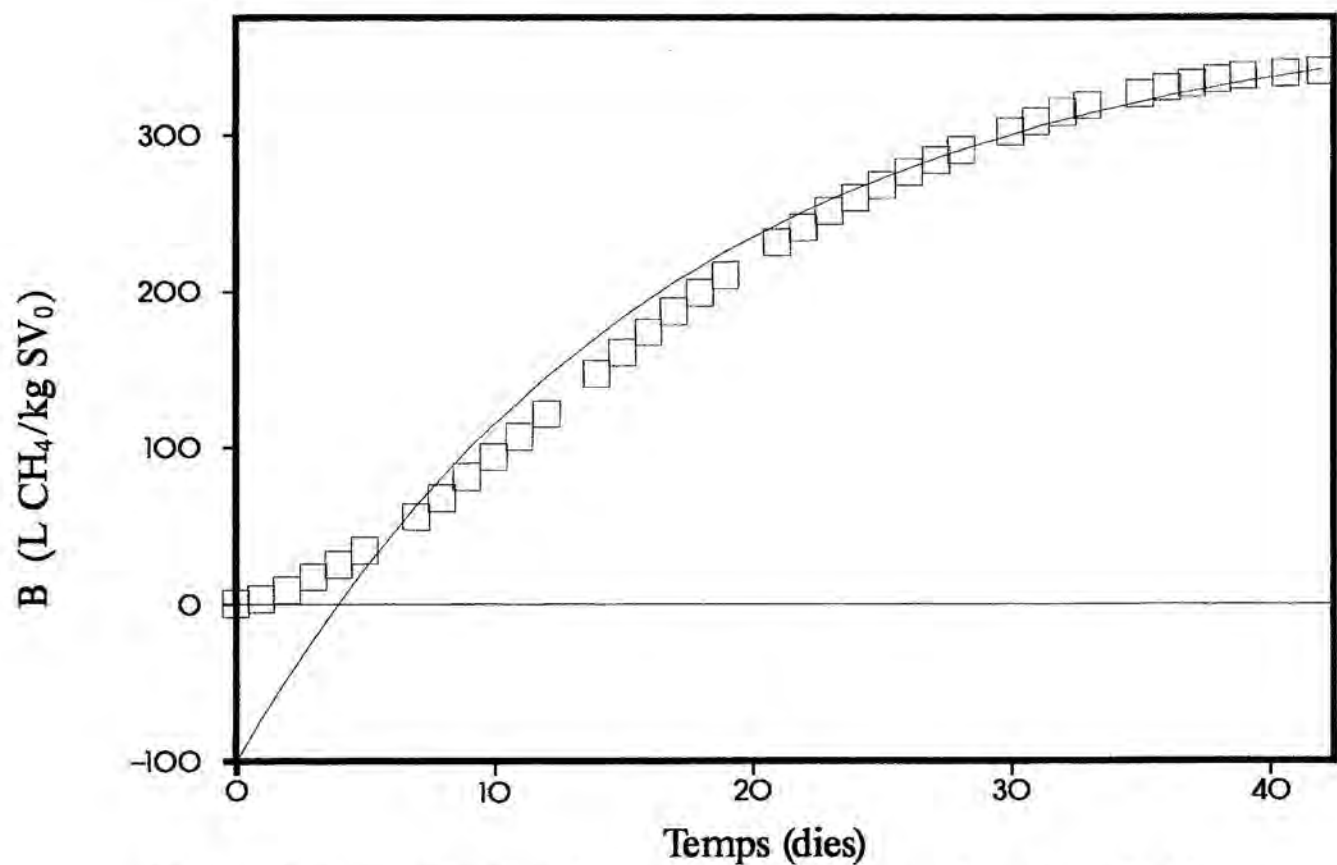


Figura 6.104. Ajust del model de primer ordre per al S2<sub>r</sub>.

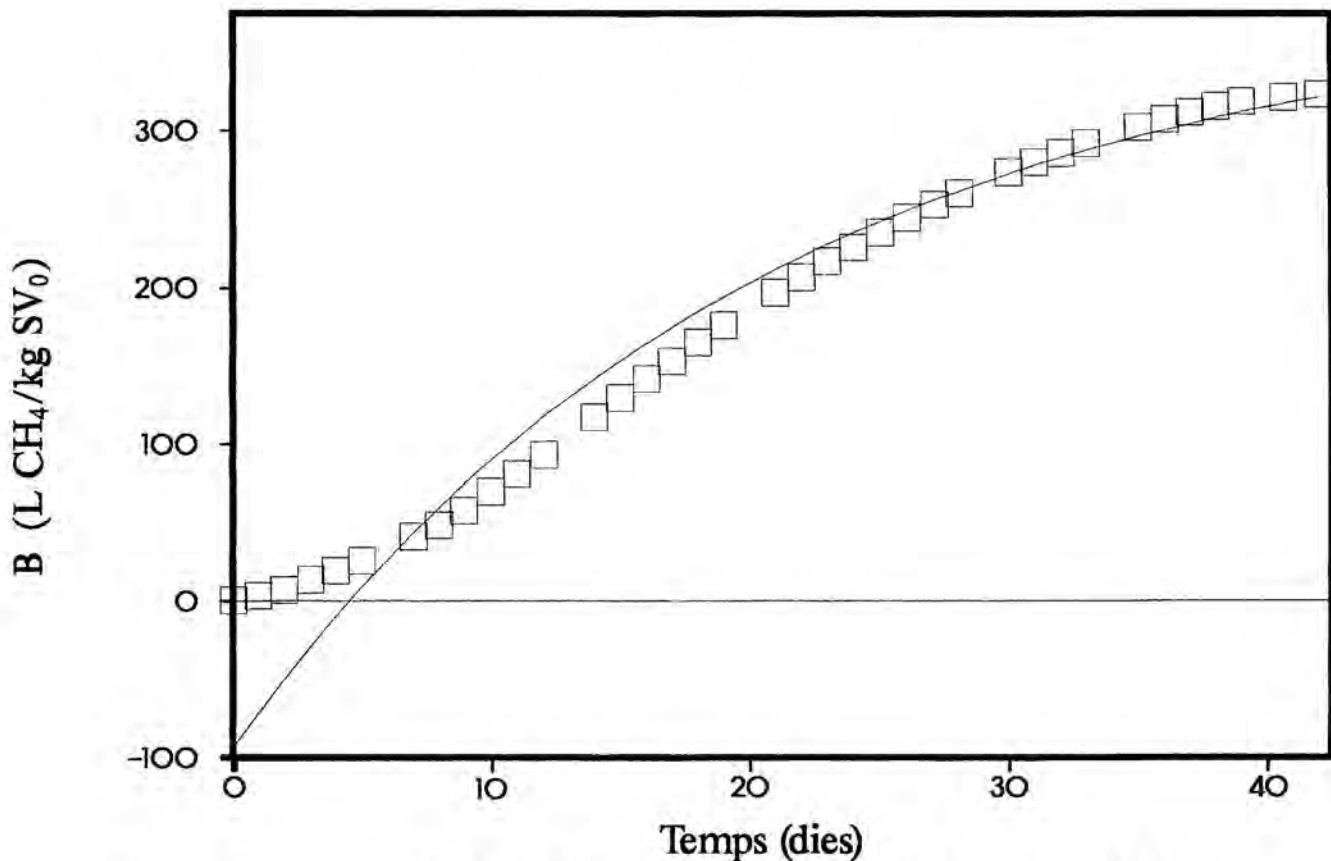


Figura 6.105. Ajust del model de primer ordre per al S3<sub>r</sub>.

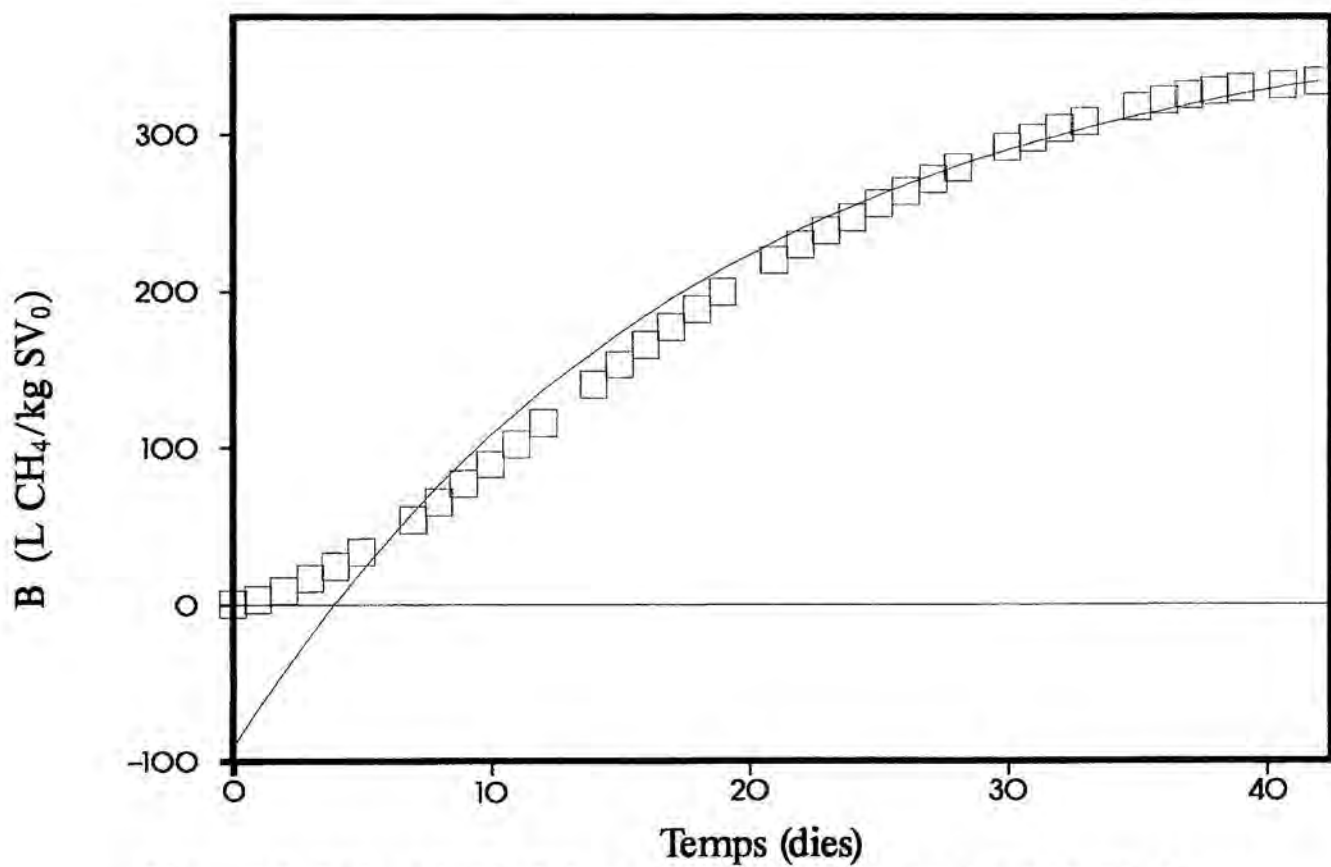


Figura 6.106. Ajust del model de primer ordre per al S4<sub>r</sub>.

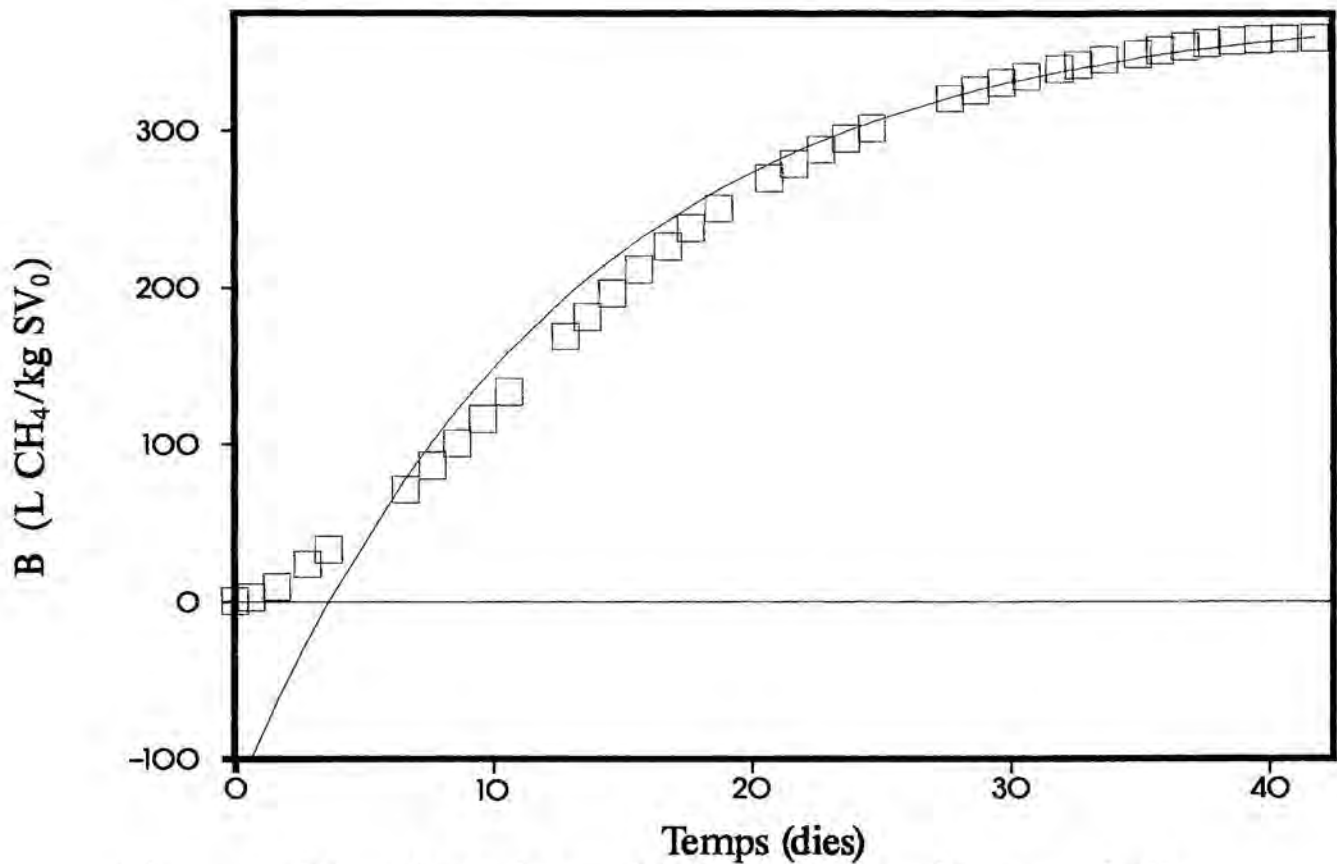


Figura 6.107. Ajust del model de primer ordre per al S1<sub>II</sub>.

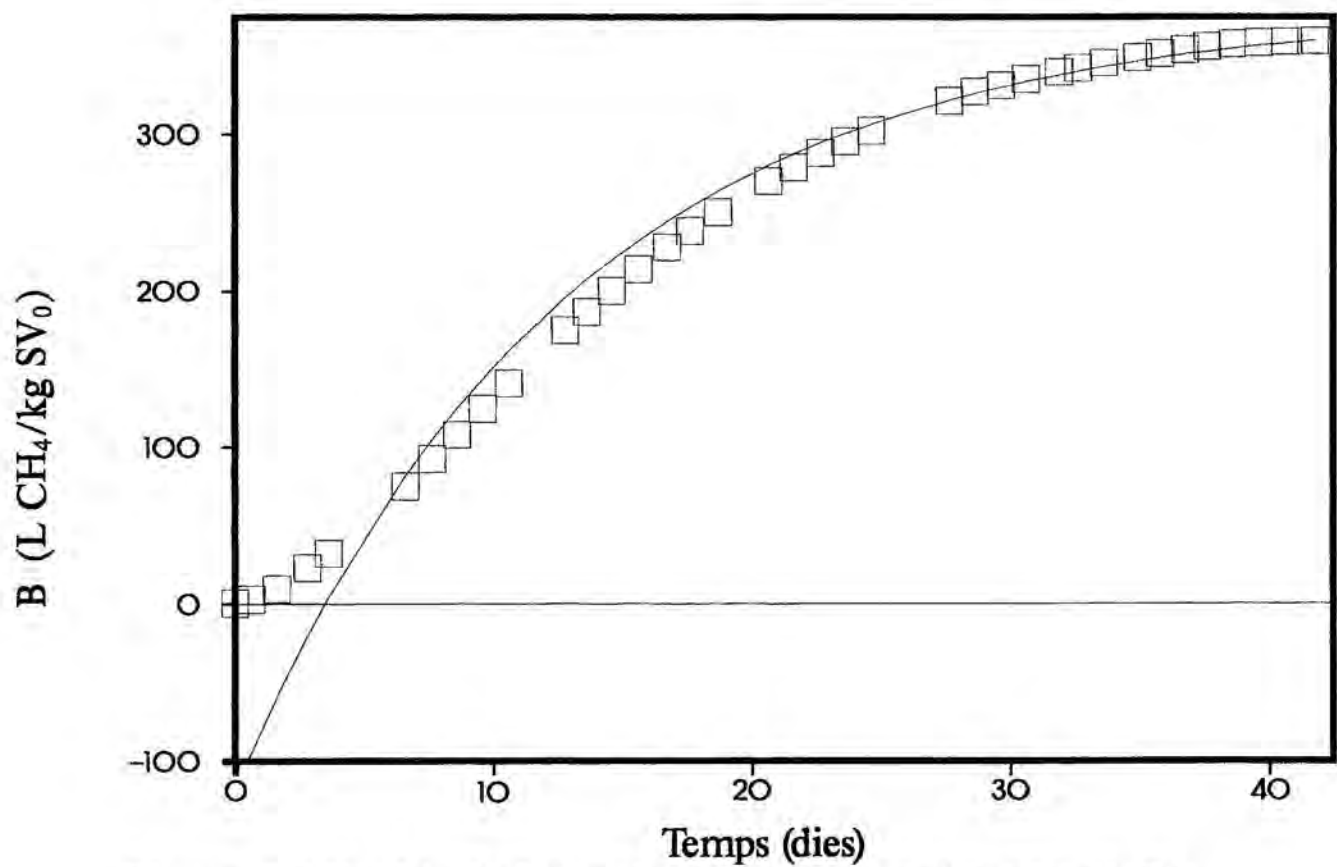


Figura 6.108. Ajust del model de primer ordre per al S2<sub>II</sub>.

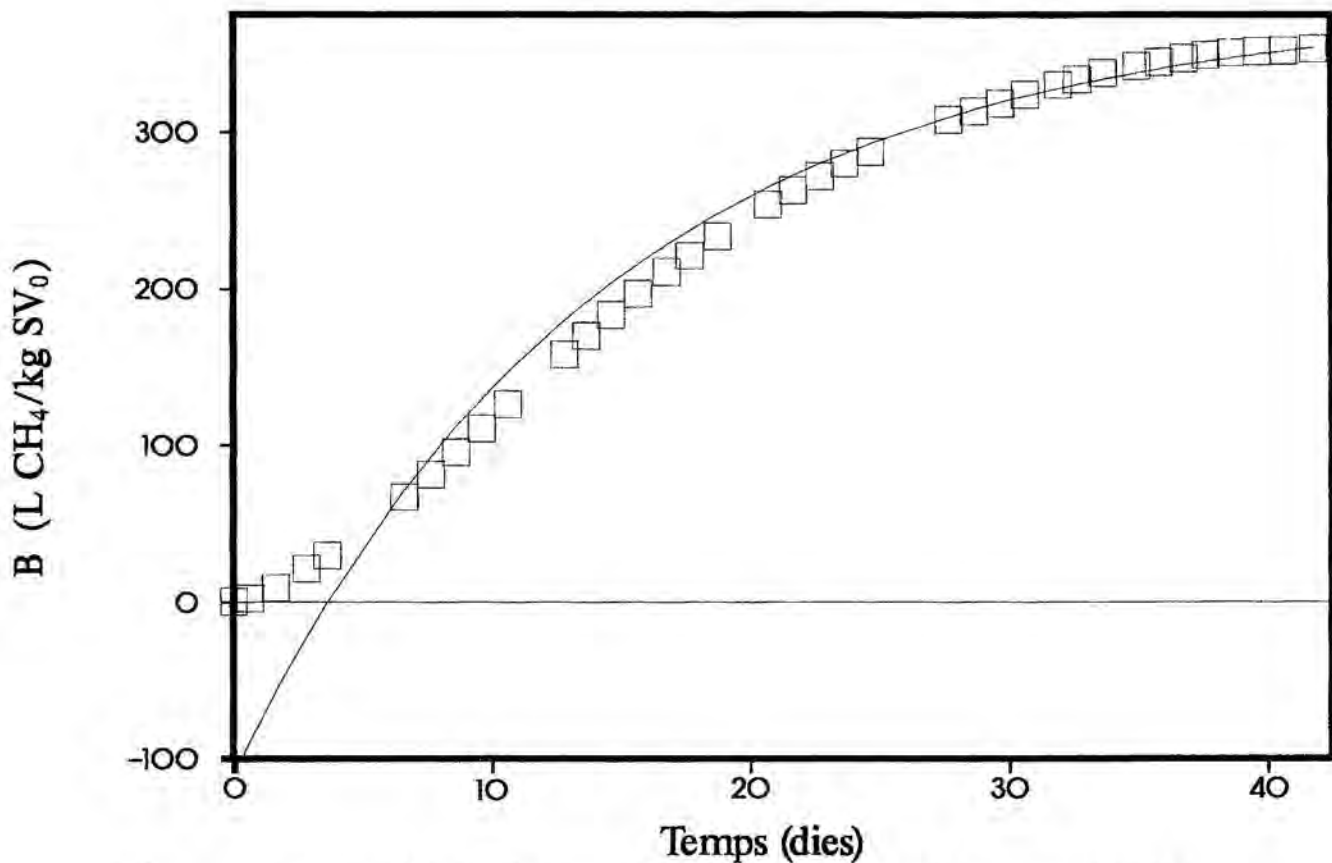


Figura 6.109. Ajust del model de primer ordre per al S3<sub>II</sub>.

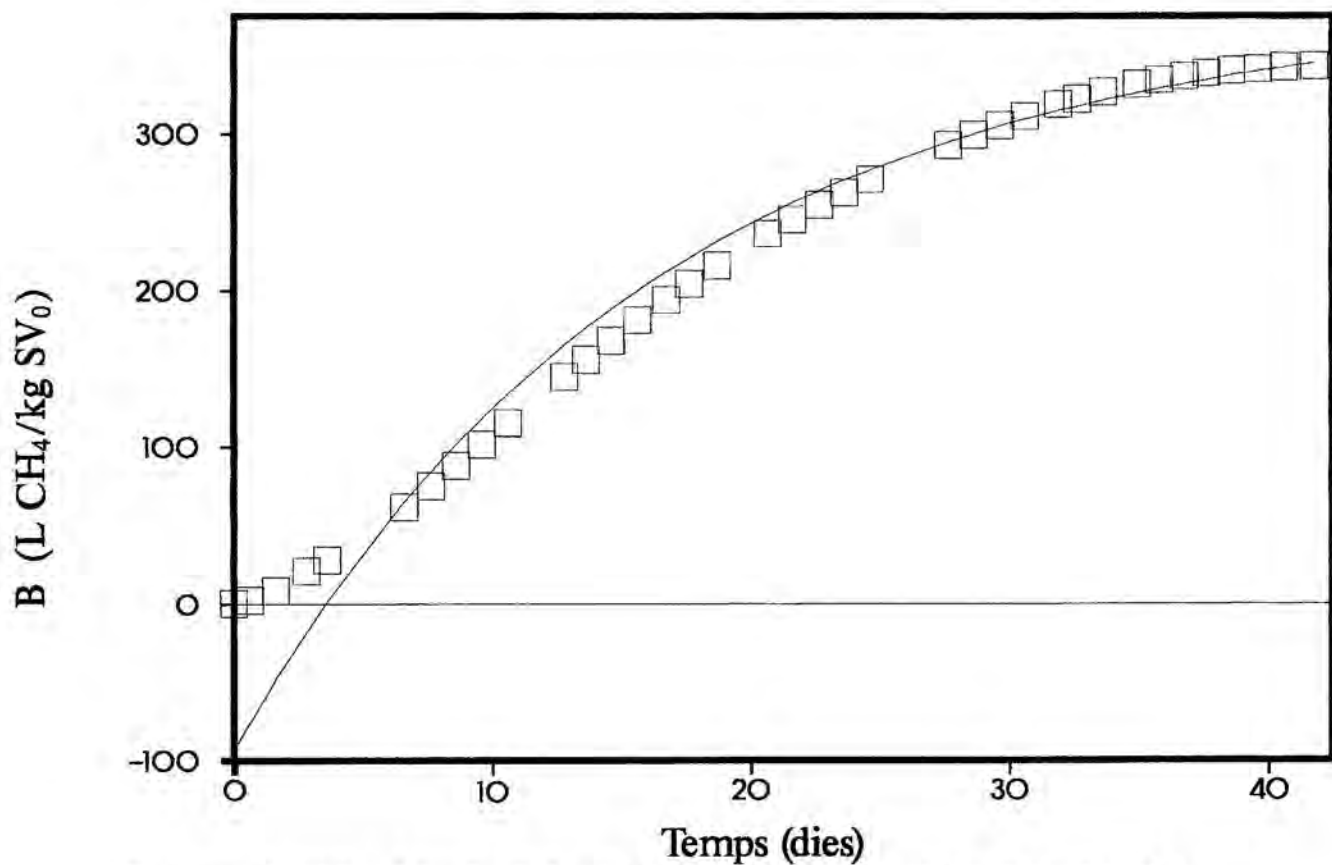


Figura 6.110. Ajust del model de primer ordre per al S4<sub>II</sub>.

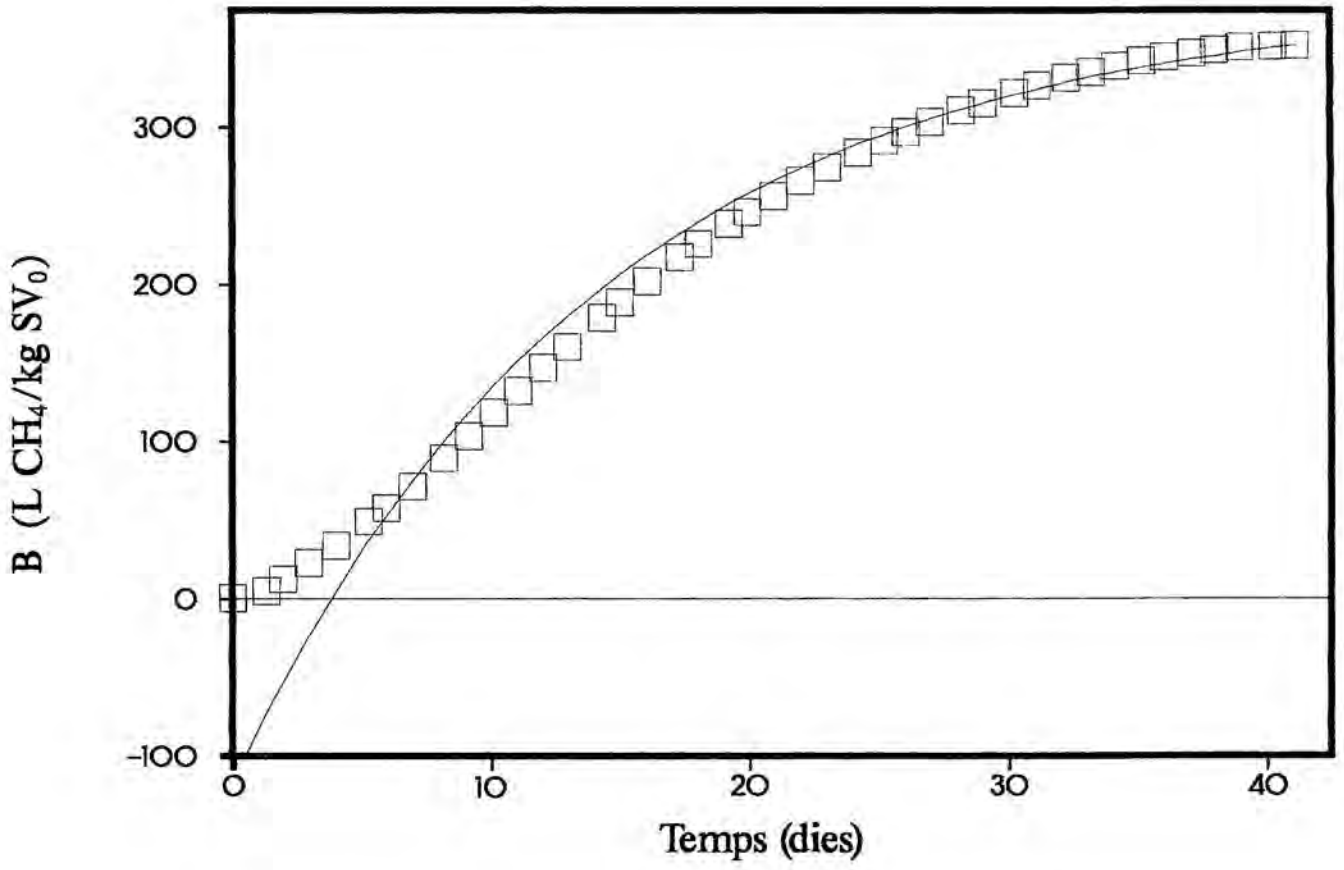


Figura 6.111. Ajust del model de primer ordre per al S1<sub>III</sub>.

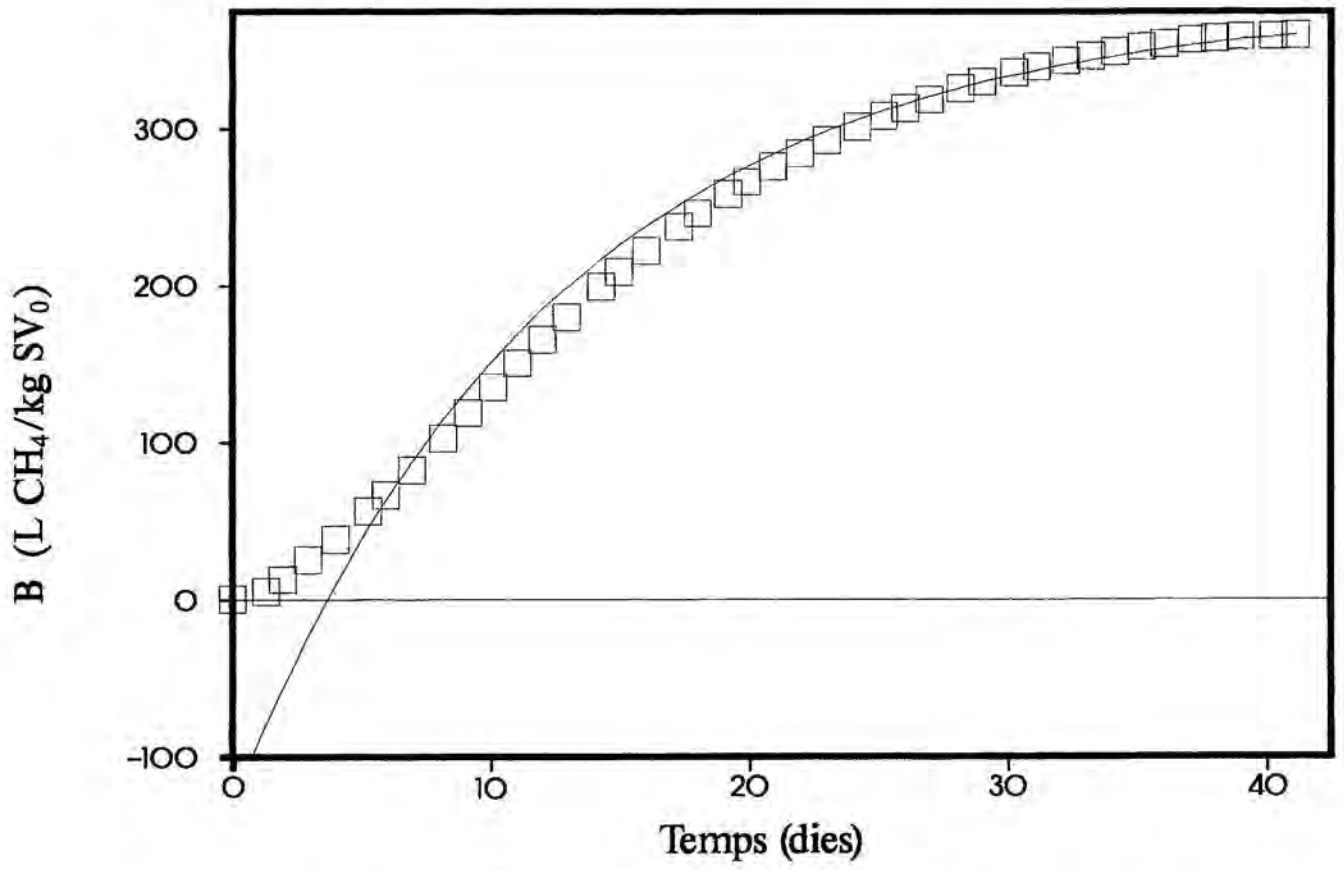


Figura 6.112. Ajust del model de primer ordre per al S2<sub>III</sub>.

preestablert per l'usuari.

L'ajust del model es realitza mitjançant el mètode d'optimització flexible de Simplex, amb coeficients de reflexió, contracció i estirament de 1, 0,5, i 0,5 respectivament (D. H. Himmelblau, 1970). Aquest mètode però, ha estat modificat per a fer-lo més ràpid i més interactiu (veure llistat Apèndix D).

L'optimització es realitza sobre la funció 6.5, però modificant la subrutina `PROCEDURE funcio_objectiu(g%)` pot realitzar-se sobre qualsevol altre funció desitjada.

L'entrada de dades pot efectuar-se des del teclat o bé des d'un fitxer construït en ASCII sempre que la seva longitud de registre sigui igual o inferior a 16. La construcció d'aquest fitxer es descriu amb més detall en la capçalera del llistat del programa de l'Apèndix D.

Donat que el procés de Simplex és cíclic, cada cert nombre de cicles (el que hagi triat l'usuari) els resultats són emmagatzemats al disc. Alhora, sempre que es desitja, pot interrompre's el programa per anar a un menú d'opcions, on es pot gravar, imprimir, veure els gràfics, etc.

El programa permet l'ajust de diferents models predeterminats i d'un model que pot definir l'usuari en les subrutines `PROCEDURE funcio5` ò `PROCEDURE funcio_5`. Per a aquest motiu, en la tria del model a optimitzar, a l'inici del programa, en aquest cas caldrà emprar l'opció 2 (model de Monod).

El programa disposa d'una part gràfica de simulació que permet a l'usuari seguir l'evolució de la funció en variar qualsevol paràmetre o constant. Amb aquesta opció, també es facilita la tria dels valors inicials.

En el cas del model de Monod, la funció a optimitzar que s'ha introduït és la representada per l'equació 6.8, pel que no cal integrar (també pot introduir-se la funció 6.7 abans d'integrar en `PROCEDURE funcio_2`), amb la consegüent acceleració del mètode. Ara bé, els paràmetres no es troben fàcilment, de manera que cal iterar

els valors de  $B'$ . El mètode d'iteració que s'ha mostrat més ràpid i precís per a aquest model ha estat el de Wegstein (G. N. Lance, 1960).

#### 6.2.3.2.2. Ajust del model de Monod.

La raó DQO/SV per a un residu donat és constant (Y. R. Chen i A. G. Hashimoto, 1979), com els SV són més fàcil i fiablement mesurables que la DQO, per a substrats complexos concentrats, el substrat inicial,  $S_0$ , s'assimila als  $SV_0$ . Igualment, una determinació fiable de la quantitat de bacteris en el medi és impossible de dur a terme, especialment quan es formen agregats o en pel·lícules de bacteris que, a més a més, són presents com a una heteropoblació. De fet, hi ha molts mètodes per a determinar la quantitat de bacteris (com ara el del contingut en ADN), però tots ells presenten molts problemes pel que fa a la manera de definir la pel·lícula biològica, el mètode de recollida de mostra en digestors de pel·lícula fixa, els valors idonis de referència, el mètode d'anàlisi, etc. Per tot això el contingut de biomassa s'assimila al de  $SV_{\text{suspesos}}$  (A. Martínez-Viturtia, 1989). Així, amb les dades de la Taula 5.4 pot obtenir-se:

	<u>Sèrie I</u>	<u>Sèrie II i III</u>
$S_0$ (kg/L)	$4,2563 \cdot 10^{-2}$	$2,7845 \cdot 10^{-2}$
$X_0$ (kg/L)	$8,4624 \cdot 10^{-4}$	$5,5316 \cdot 10^{-4}$

Amb aquests valors inicials i els respectius valors de  $B_0$  presentats en la Taula 6.20 (el programa tornarà a calcular  $B_0$  si així es desitja), pot posar-se en marxa el procés per a ajustar el model de Monod a les dades experimentals de  $B'$ , les quals són calculades per el programa a partir de les dades de  $B$  (Taula C.36). Els valors trobats per als paràmetres del model de Monod que minimitzen l'error de l'ajust quan el temps s'expressa en dies són els presentats en la Taula 6.22.

Novament,  $SQ$  ha estat calculada segons l'equació 6.5 i la funció ajustada ha estat la 6.8. La suma de diferències al quadrat proporcionada per l'optimització és sensiblement inferior en tots els



casos a la proporcionada per el model de primer ordre assajat en el punt 6.2.3.1.

Les Figures 6.113 - 6.122 presenten gràficament les dades experimentals i la funció ajustada. Ara, també és notòria la millora respecte de les Figures 6.103 - 6.112 que representen les funcions ajustades per al model de primer ordre. Tot i això, l'ajust no s'esdevé satisfactori donada la desviació que presenta el model en els primers i en els darrers dies d'operació.

### 6.2.3.3. Model de Chen i Hashimoto.

A l'igual del model de Monod, partint de l'expressió cinètica bàsica del model de Chen i Hashimoto (equació 2.42) i combinant-la amb les expressions 2.16 i 2.19 s'arriba a una relació entre la producció de  $CH_4$ , les constants inicials, i els paràmetres del model, similar a l'equació 6.7. L'expressió final és:

$$\frac{dB'}{dt} = \left[ \mu_{\max}(B' - 1) - \mu_{\max} \frac{X_0}{Y \cdot S_0} \right] \frac{B'}{K + (1 - K)B'} \quad (6.9)$$

on novament la definició de  $B'$  ve donada per l'equació 6.4.

**TAULA 6.22. Ajust del model de Monod.**

	$\mu_{\max}$ (dia <sup>-1</sup> )	Y (kg micr./kg SV)	$K_s$ (kg SV/L)	$S_0$
S1 <sub>I</sub>	0,2293	0,0514	0,1449	1,01 · 10 <sup>-2</sup>
S2 <sub>I</sub>	0,3127	0,0604	0,1644	1,26 · 10 <sup>-2</sup>
S3 <sub>I</sub>	0,2379	0,0739	0,1244	1,54 · 10 <sup>-2</sup>
S4 <sub>I</sub>	0,2700	0,0586	0,1493	1,20 · 10 <sup>-2</sup>
S1 <sub>II</sub>	0,3106	0,0461	0,1011	8,94 · 10 <sup>-3</sup>
S2 <sub>II</sub>	0,3519	0,0432	0,1210	7,32 · 10 <sup>-3</sup>
S3 <sub>II</sub>	0,3080	0,0441	0,1129	7,48 · 10 <sup>-3</sup>
S4 <sub>II</sub>	0,2239	0,0356	0,1013	8,00 · 10 <sup>-3</sup>
S1 <sub>III</sub>	0,2907	0,0466	0,1015	9,48 · 10 <sup>-3</sup>
S2 <sub>III</sub>	0,3583	0,0437	0,1203	9,24 · 10 <sup>-3</sup>

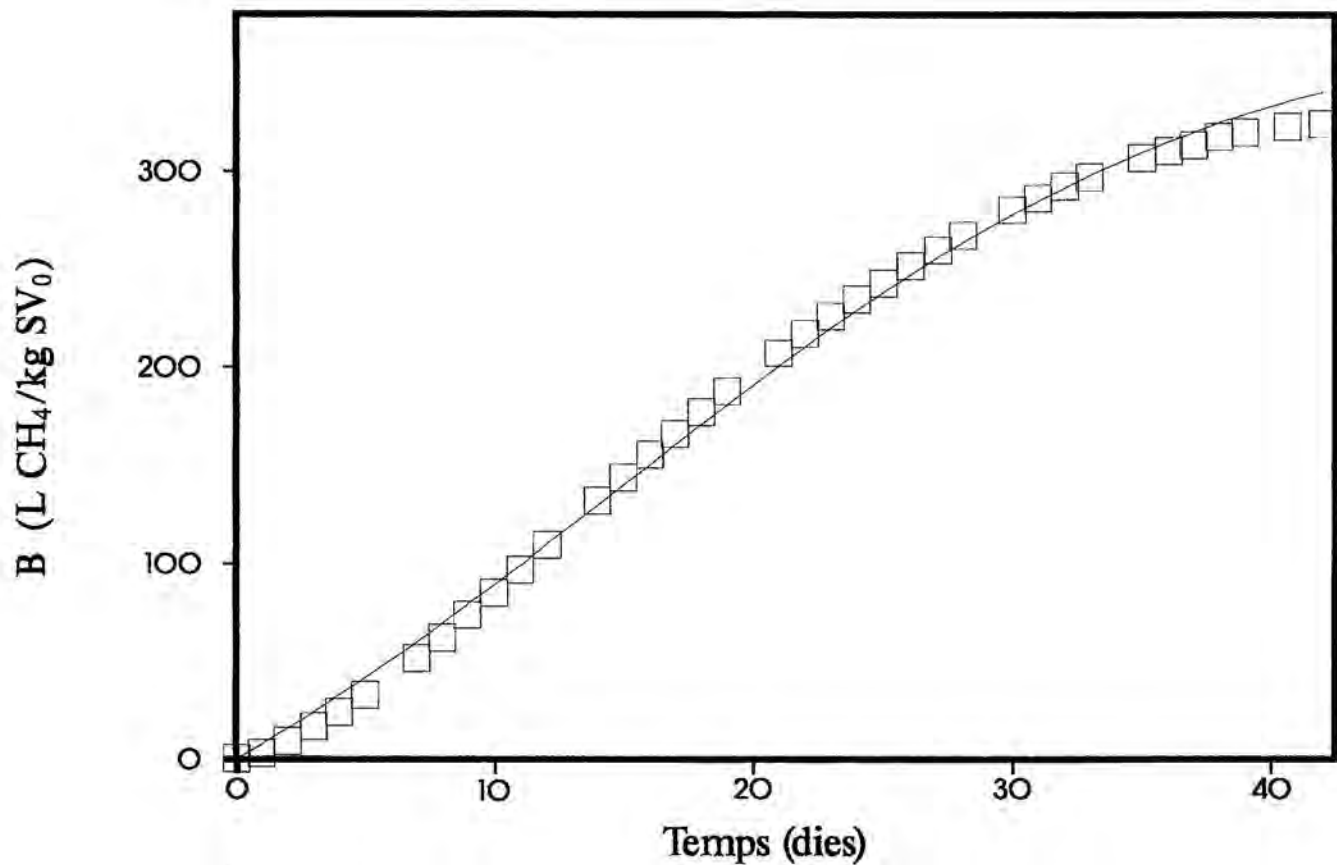


Figura 6.113. Ajust del model de Monod per al S1<sub>r</sub>.

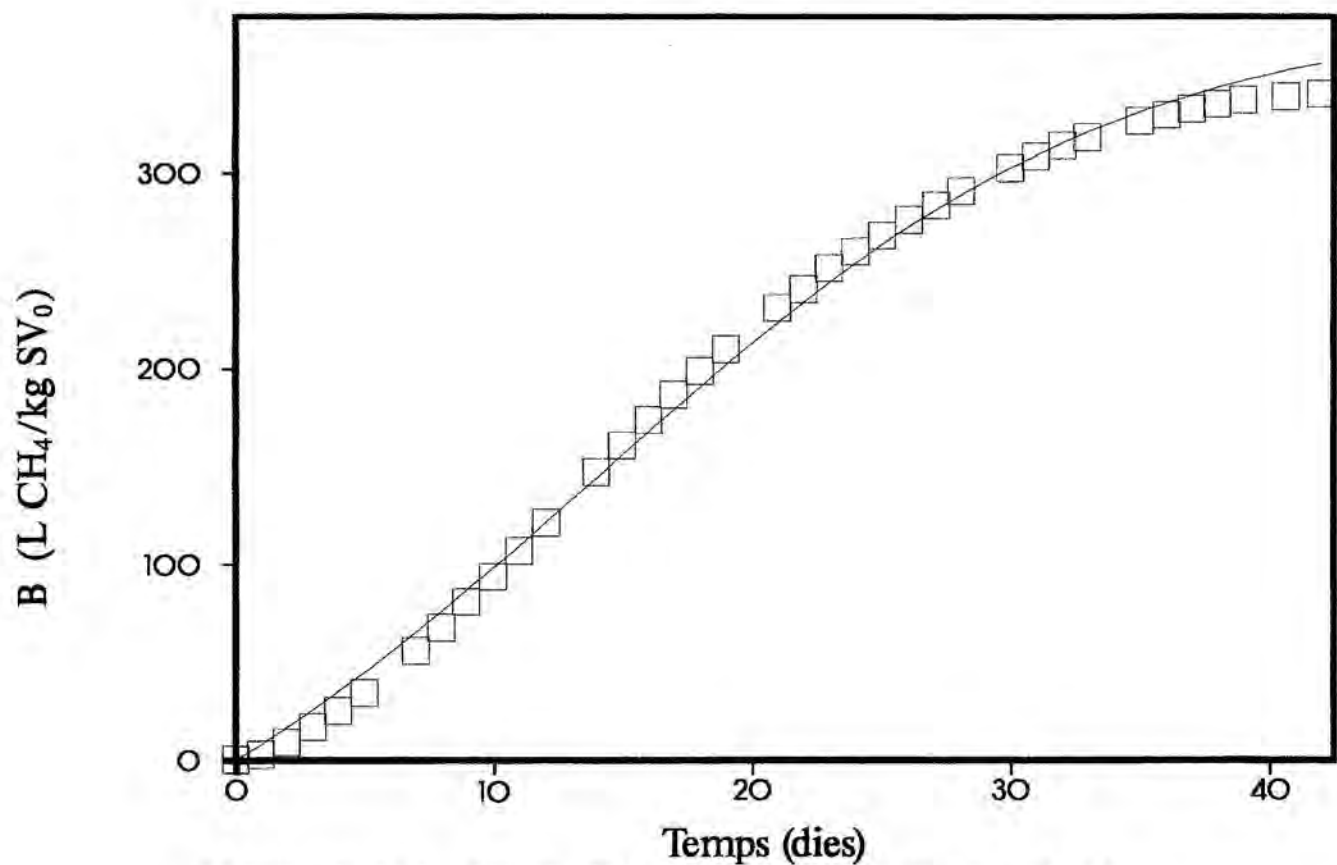


Figura 6.114. Ajust del model de Monod per al S2<sub>r</sub>.

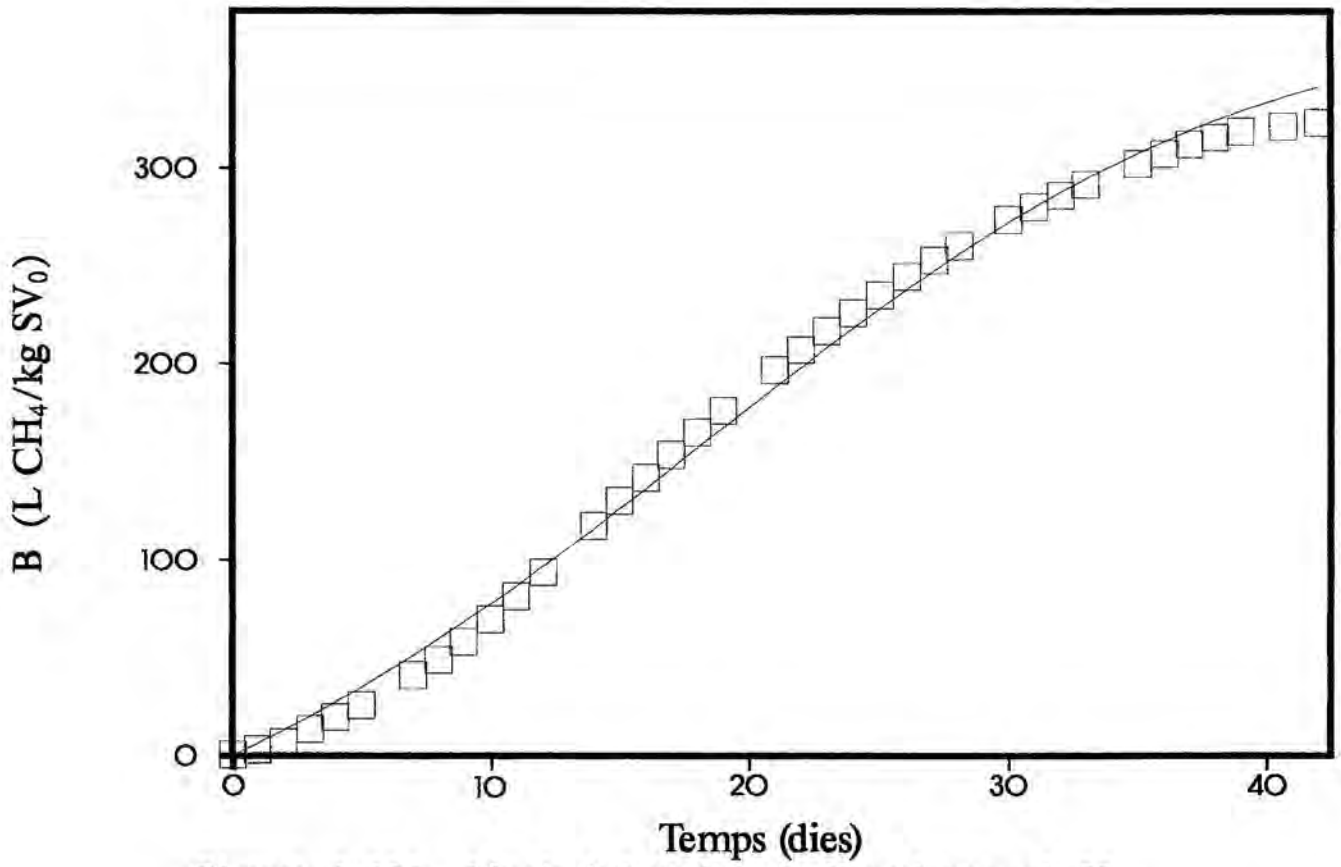


Figura 6.115. Ajust del model de Monod per al S3<sub>r</sub>.

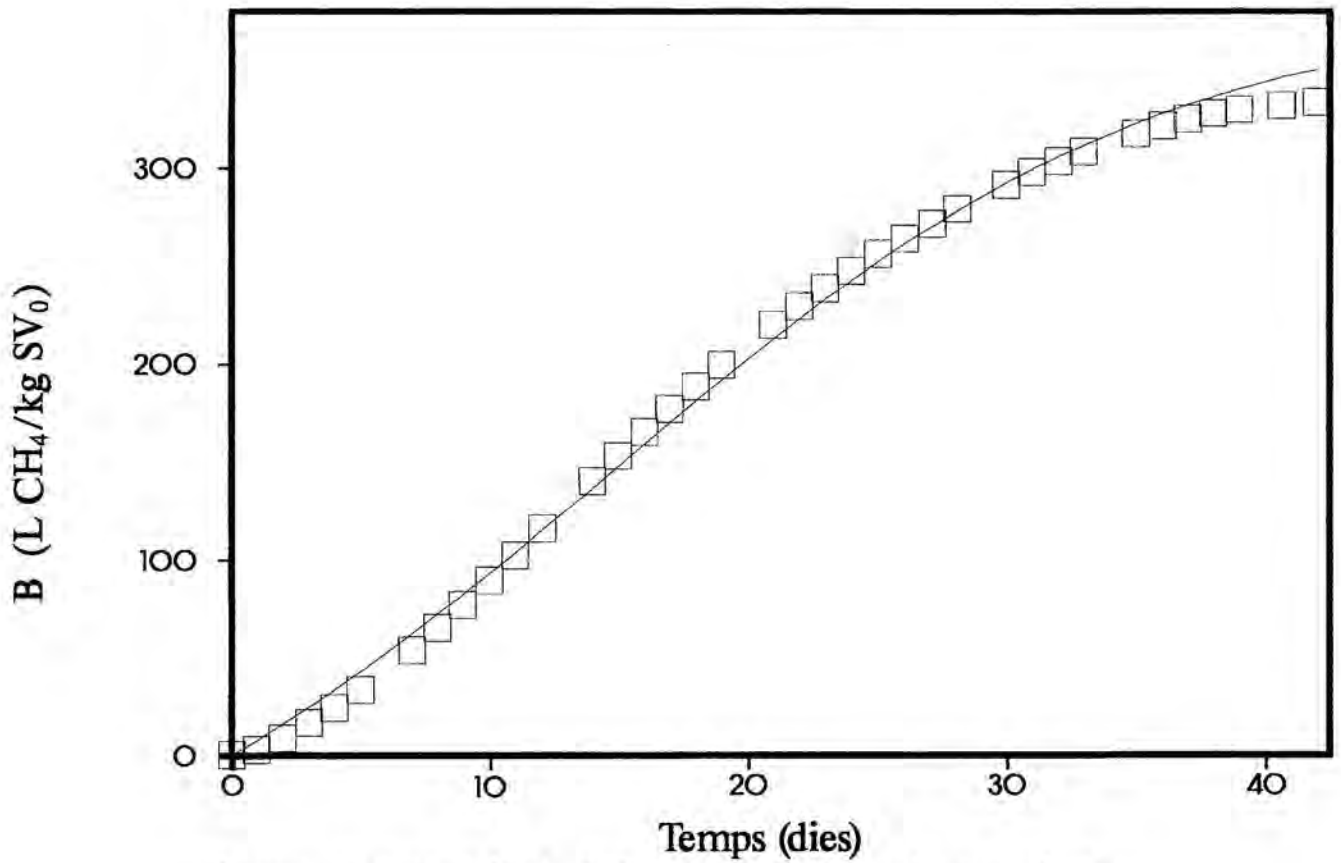


Figura 6.116. Ajust del model de Monod per al S4<sub>r</sub>.

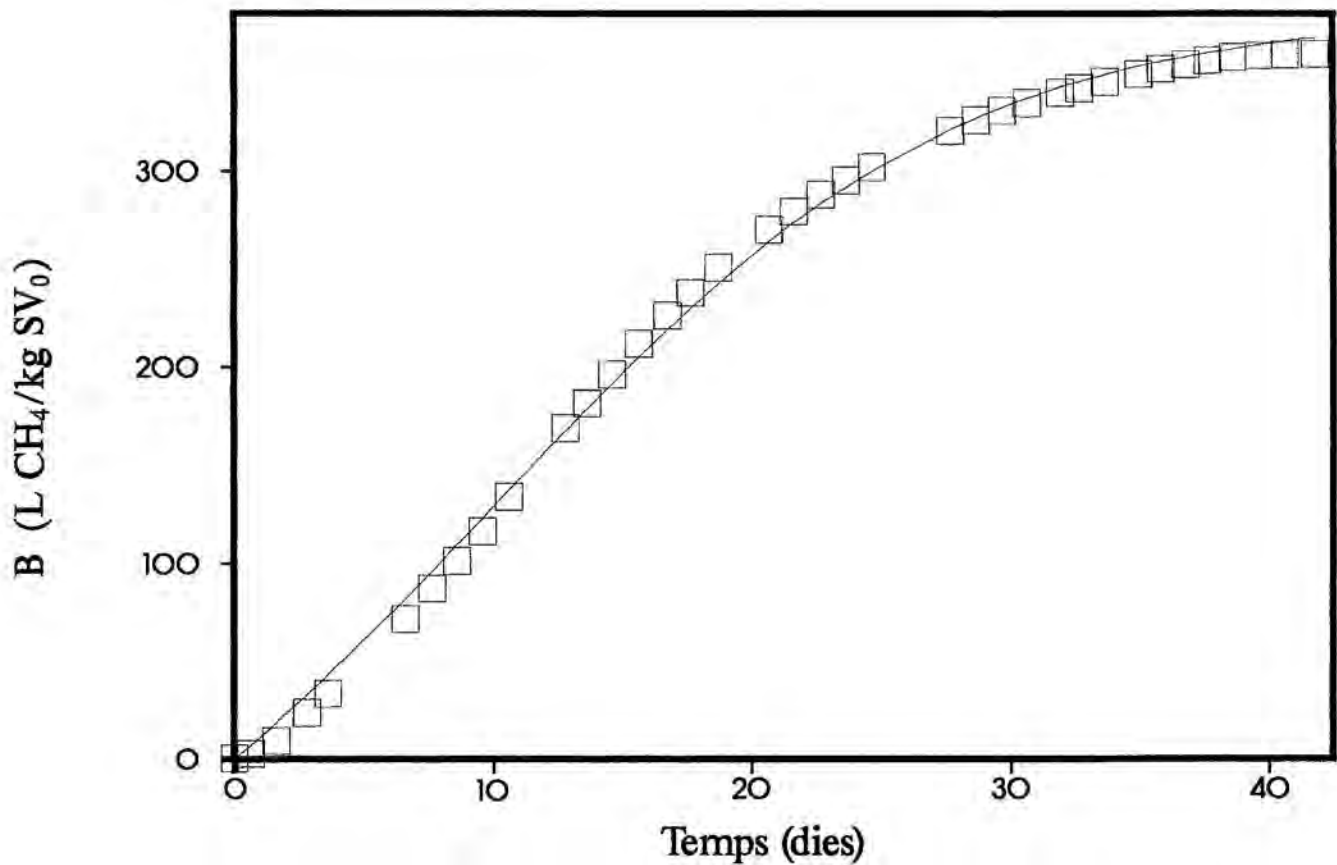


Figura 6.117. Ajust del model de Monod per al S1<sub>II</sub>.

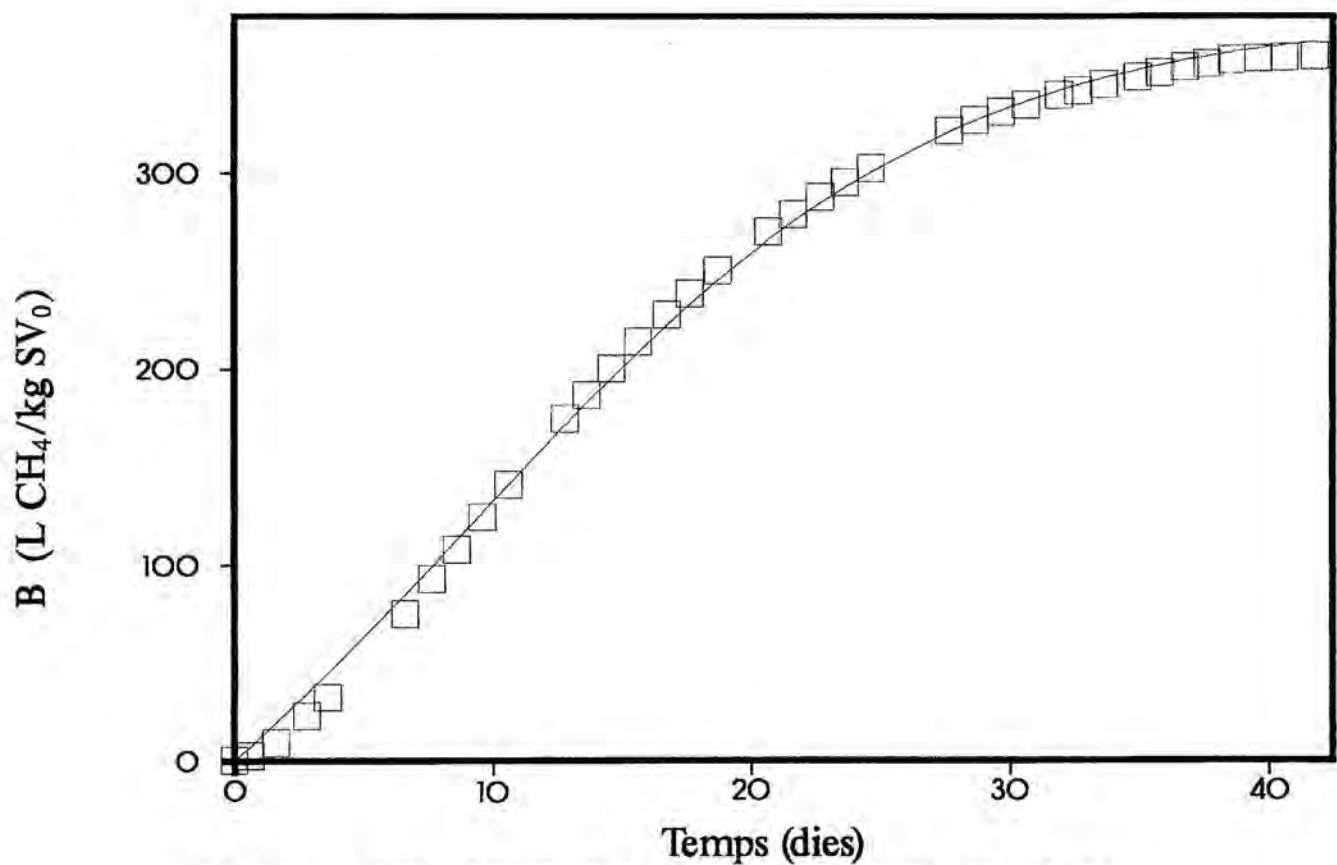


Figura 6.118. Ajust del model de Monod per al S2<sub>II</sub>.

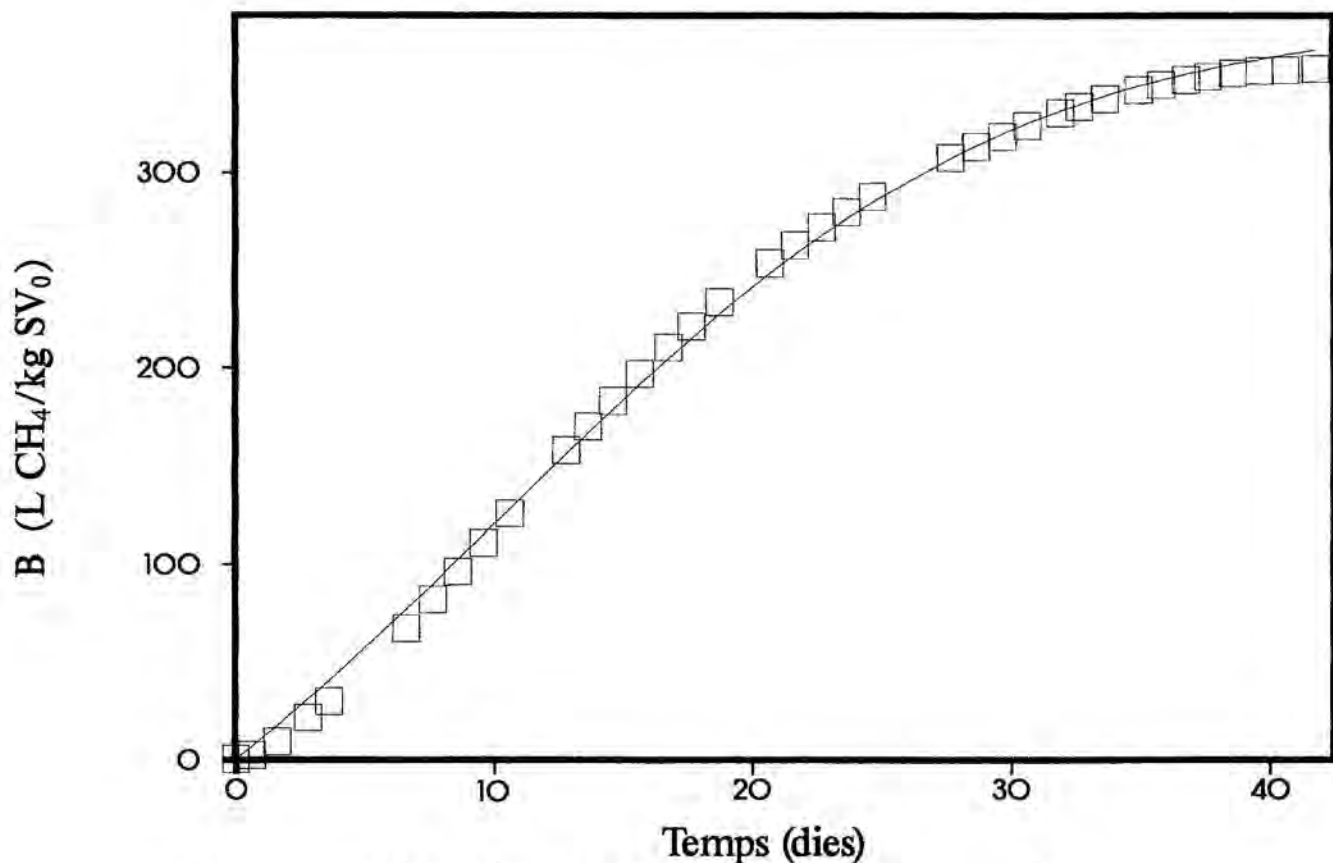


Figura 6.119. Ajust del model de Monod per al S3<sub>II</sub>.

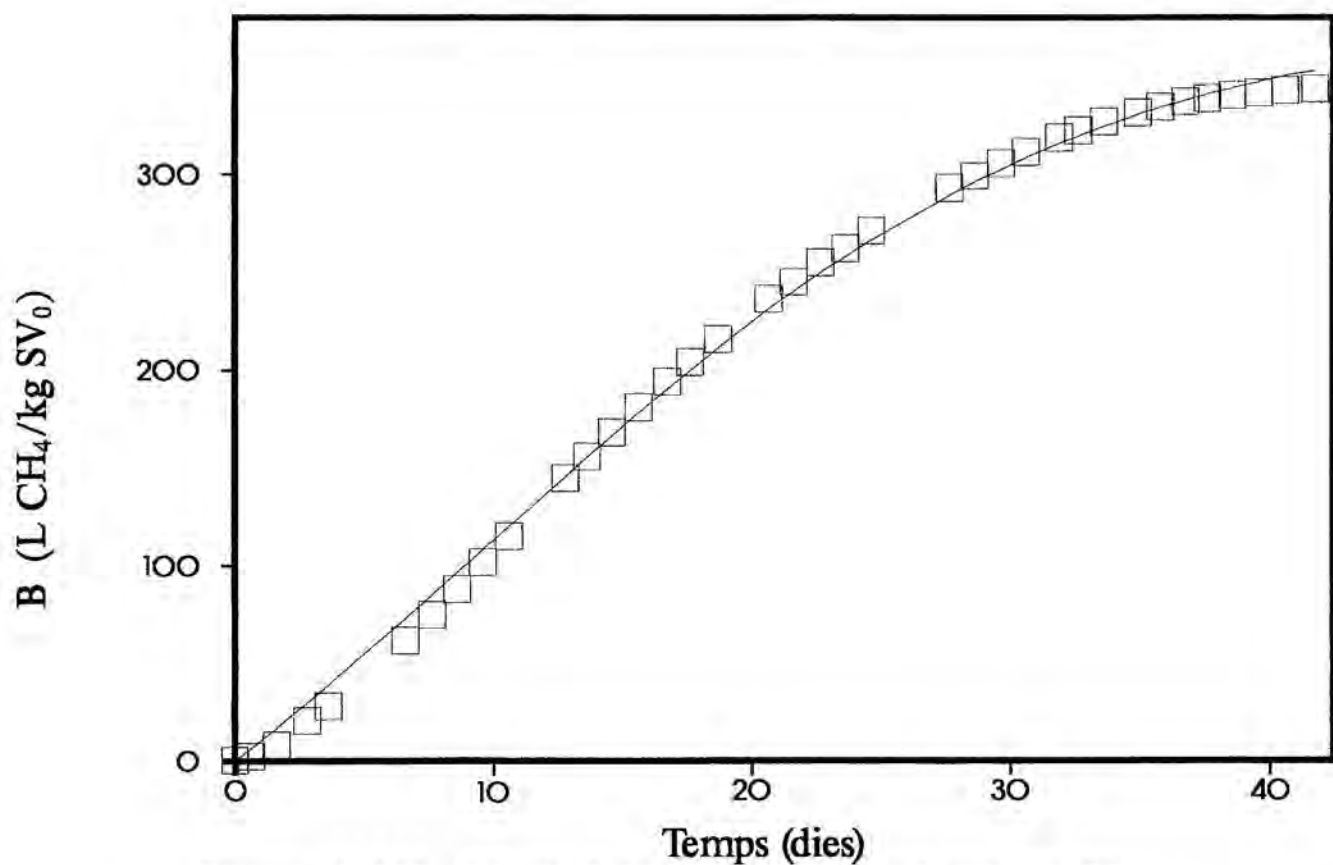


Figura 6.120. Ajust del model de Monod per al S4<sub>II</sub>.

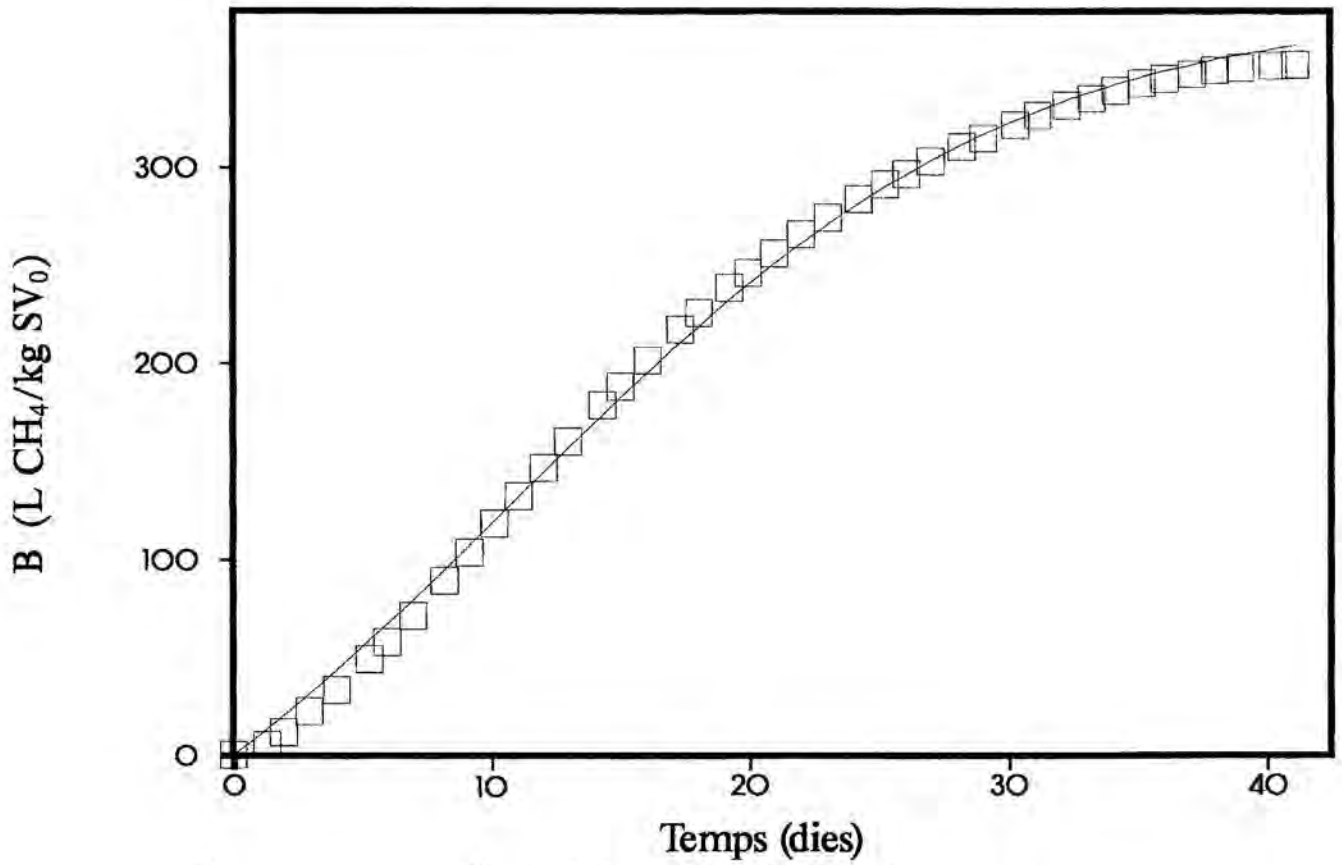


Figura 6.121. Ajust del model de Monod per al S1<sub>III</sub>.

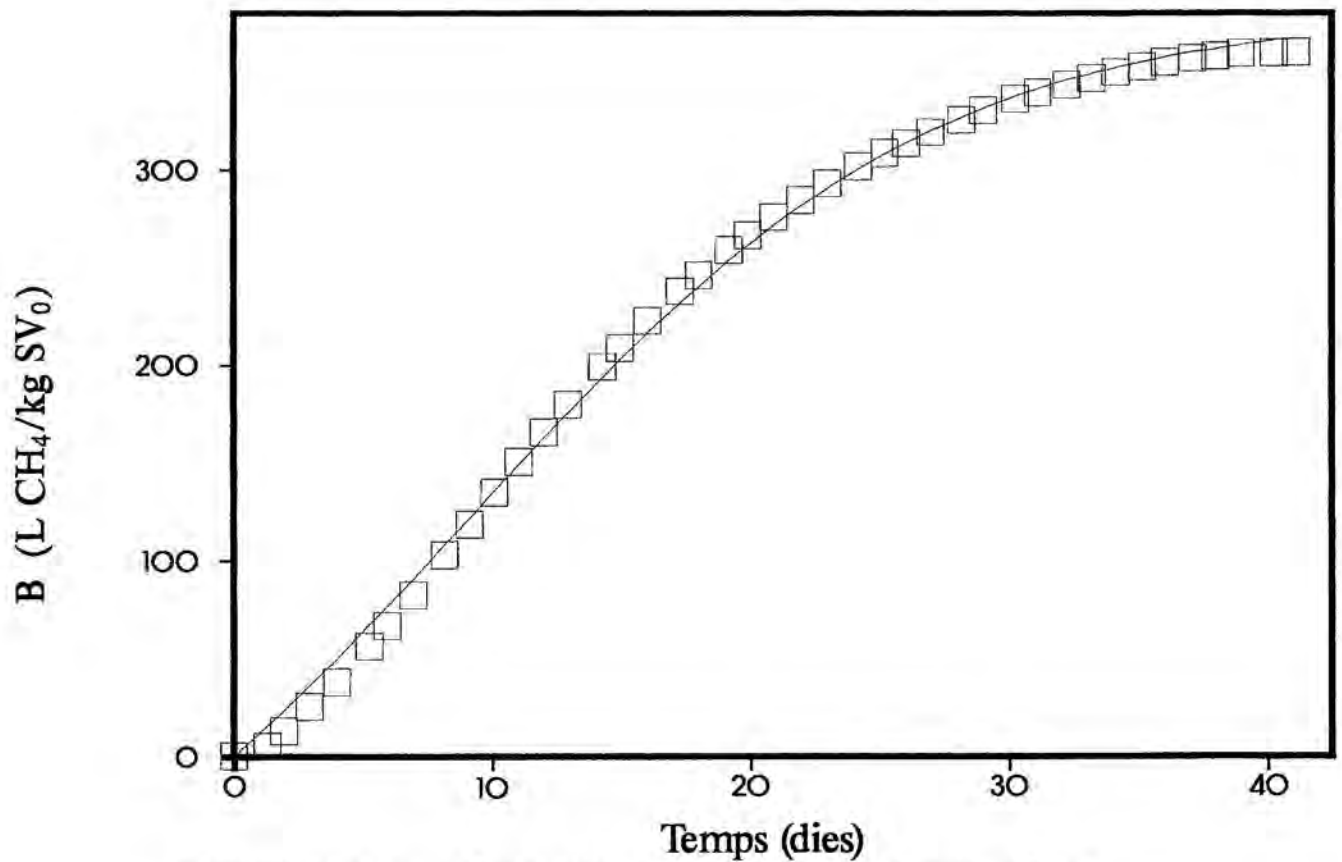


Figura 6.122. Ajust del model de Monod per al S2<sub>III</sub>.

Aquesta expressió 6.9 torna a relacionar B' amb el temps, les constants inicials conegudes (S<sub>0</sub>, X<sub>0</sub>, i B<sub>0</sub>) i els paràmetres del model; en el cas de Chen i Hashimoto aquests són μ<sub>màx</sub>, K, i Y. L'ajust d'aquesta expressió a les dades experimentals proporciona els paràmetres del model.

Integrant per parts l'equació 6.9 entre t = 0 i B' = 1 i els corresponents valors finals d'aquestes variables s'obté:

$$B' = 1 - \frac{X_0}{Y \cdot S_0} \left[ B' \left[ \frac{e^{\mu_{\max} \cdot t}}{\left[ \frac{Y - S_0}{X_0} (1 - B') + 1 \right]^{(1-K)}} \right]^{\frac{1}{K} \left[ 1 + \frac{X_0}{Y \cdot S_0} \right]} - 1 \right] \quad (6.10)$$

#### 6.2.3.3.1. Programa per a l'ajust del model de Chen i Hashimoto.

El programa emprat per a l'ajust del model de Chen i Hashimoto a les dades experimentals és el mateix que s'ha comentat en el punt 6.2.3.2.1 (veure Apèndix D). En aquest cas però, caldrà emprar l'opció 1 en el moment de triar el model.

La funció objectiu torna a ésser la representada per l'equació 6.5 i el mètode d'optimització segueix essent el de Simplex. Així doncs, les característiques del programa són exactament les mateixes que en el cas de Monod, tot i que ara treballa amb PROCEDURE funcio1, on s'ha introduït l'equació 6.10 amb PROCEDURE funcio\_1 si es desitja treballar amb l'equació sense integrar. El mètode d'iteració és també el de Wegstein.

#### 6.2.3.3.2. Ajust del model de Chen i Hashimoto.

Per als motius abans exposats es tornarà a assimilar el contingut inicial en matèria orgànica degradable als SV<sub>0</sub>, i la concentració de microorganismes als SV<sub>suspesos</sub>, per això aquestes dades són les mateixes que s'han exposat en el punt 6.2.3.2.2. Altra vegada, a partir dels valors de B presentats en la Taula C.36, el programa calcularà les B' i la B<sub>0</sub> per a cada sistema experimental.

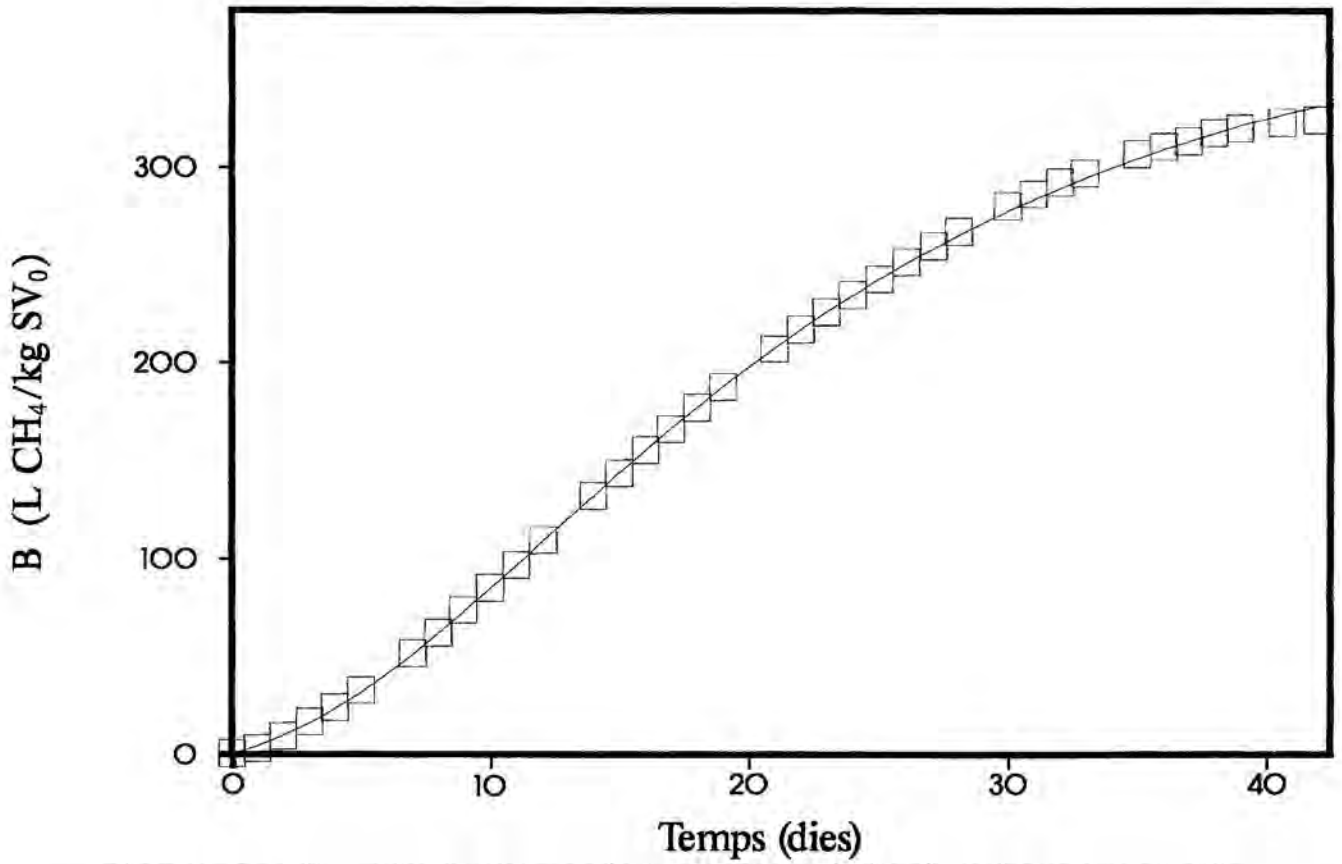


Figura 6.123. Ajust del model de Chen i Hashimoto per al S1<sub>r</sub>.

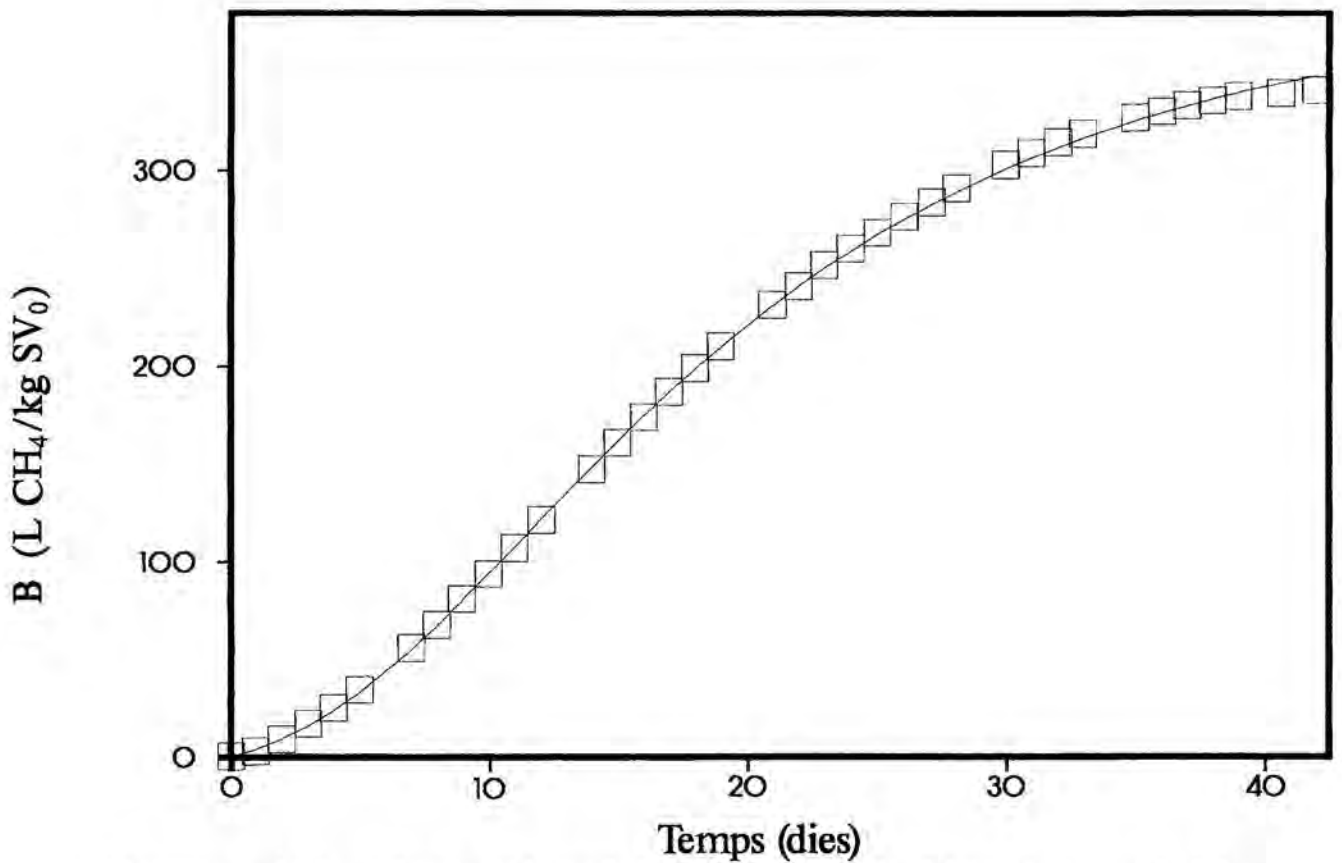


Figura 6.124. Ajust del model de Chen i Hashimoto per al S2<sub>r</sub>.



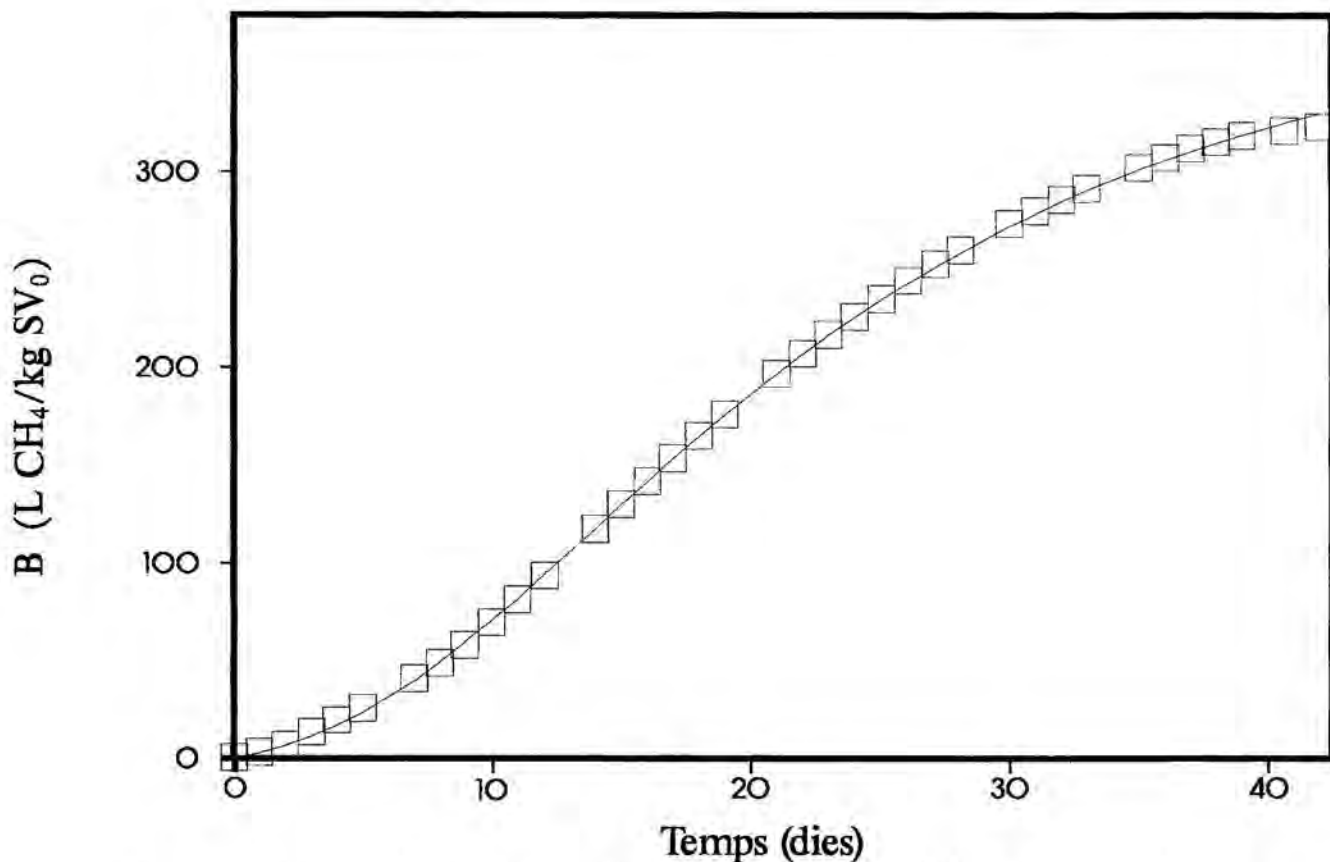


Figura 6.125. Ajust del model de Chen i Hashimoto per al S3<sub>T</sub>.

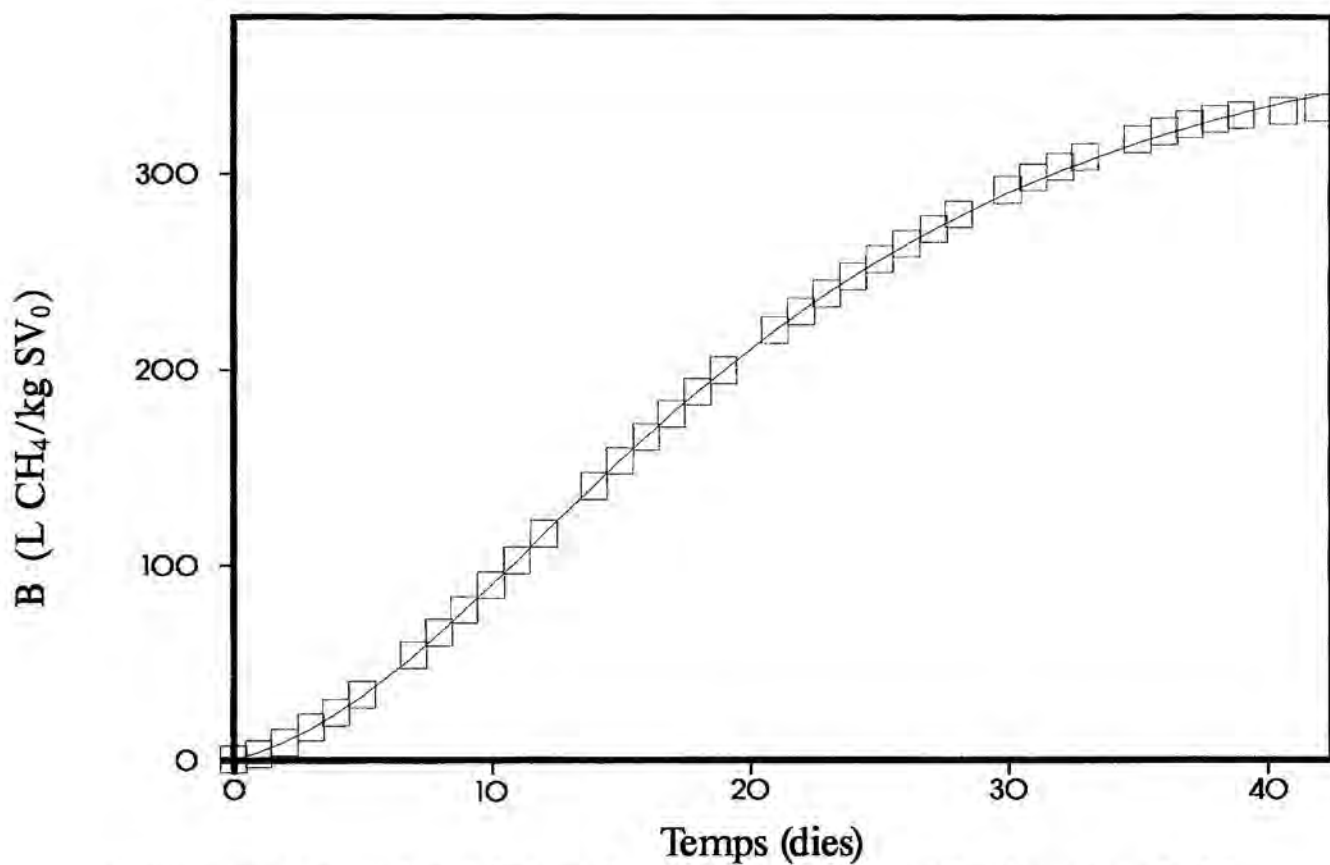


Figura 6.126. Ajust del model de Chen i Hashimoto per al S4<sub>T</sub>.

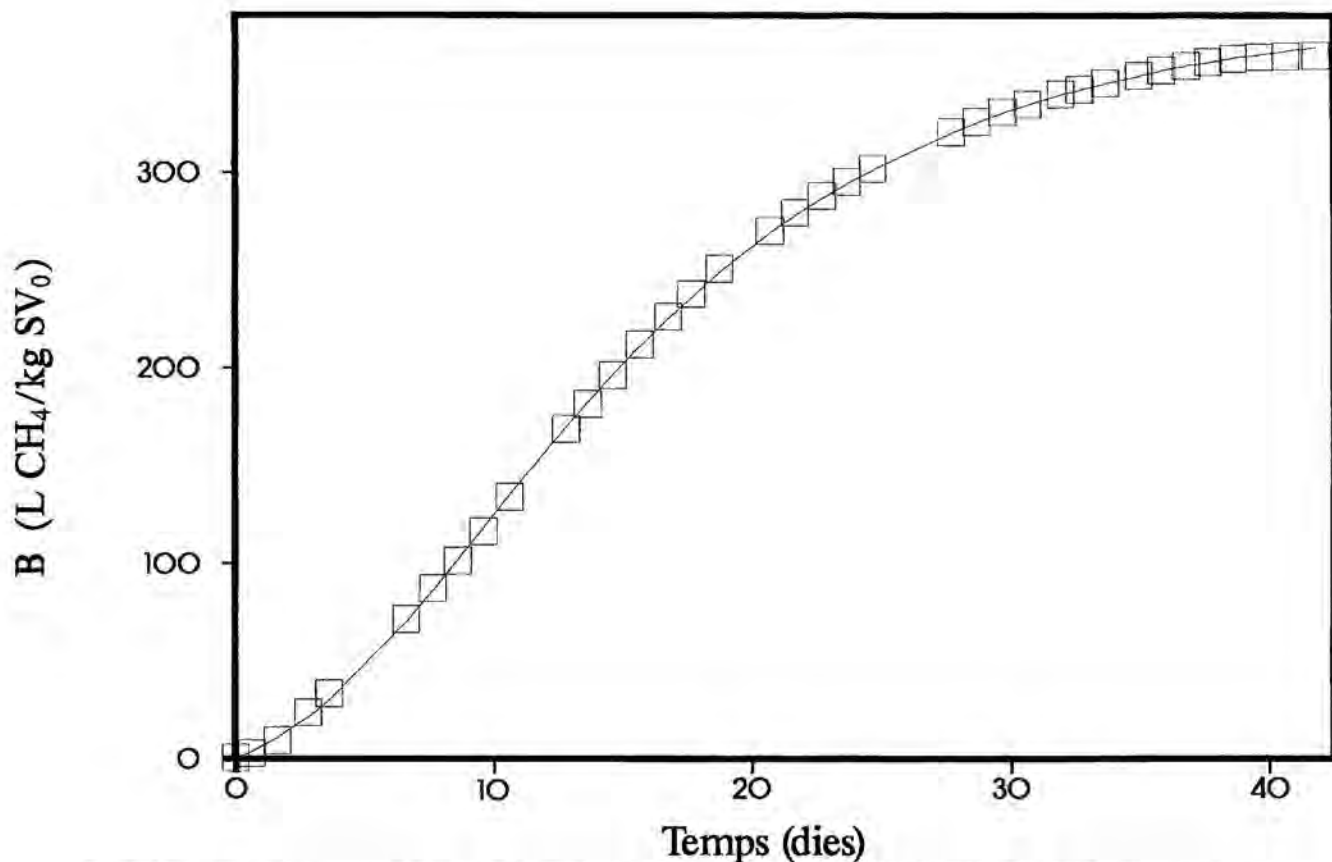


Figura 6.127. Ajust del model de Chen i Hashimoto per al  $S1_{II}$ .

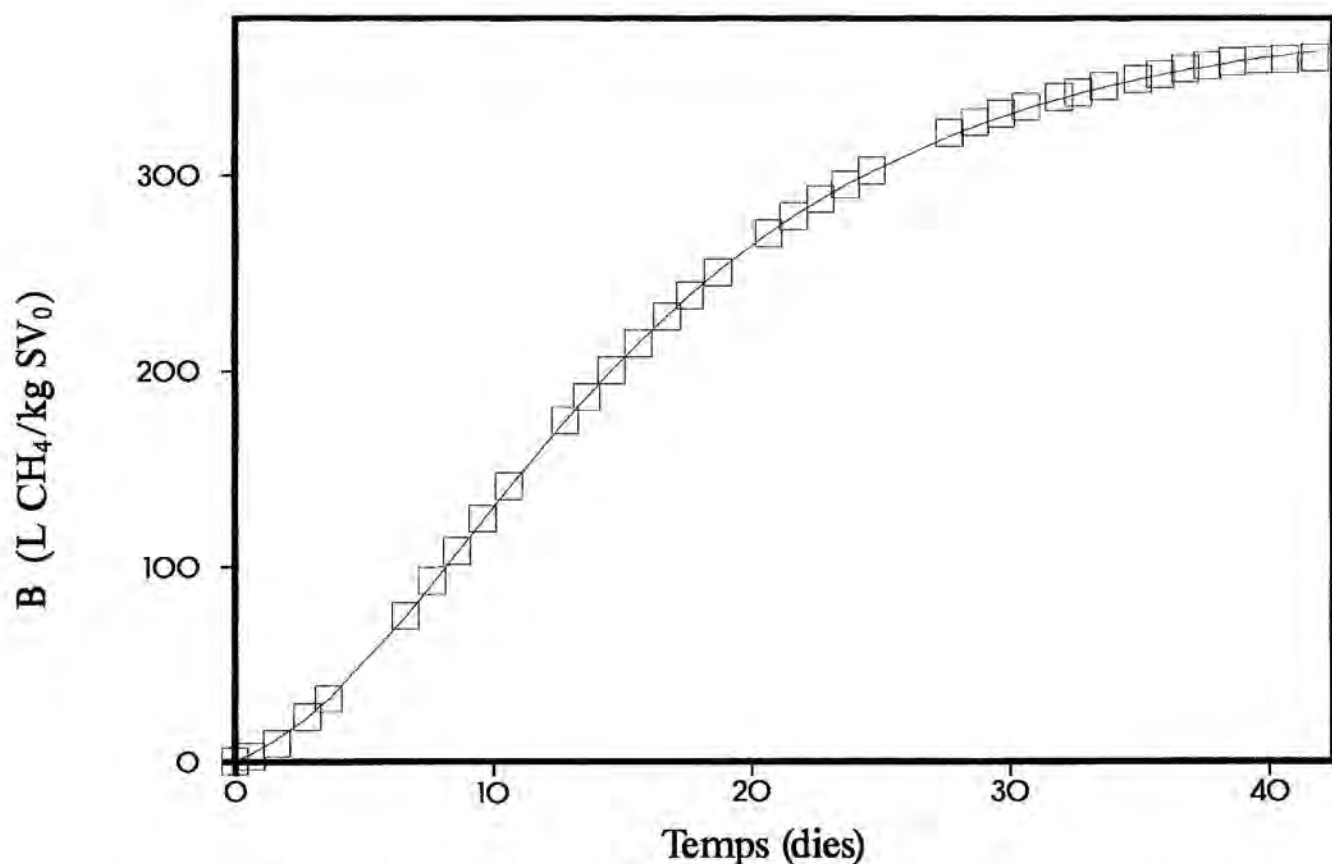


Figura 6.128. Ajust del model de Chen i Hashimoto per al  $S2_{II}$ .

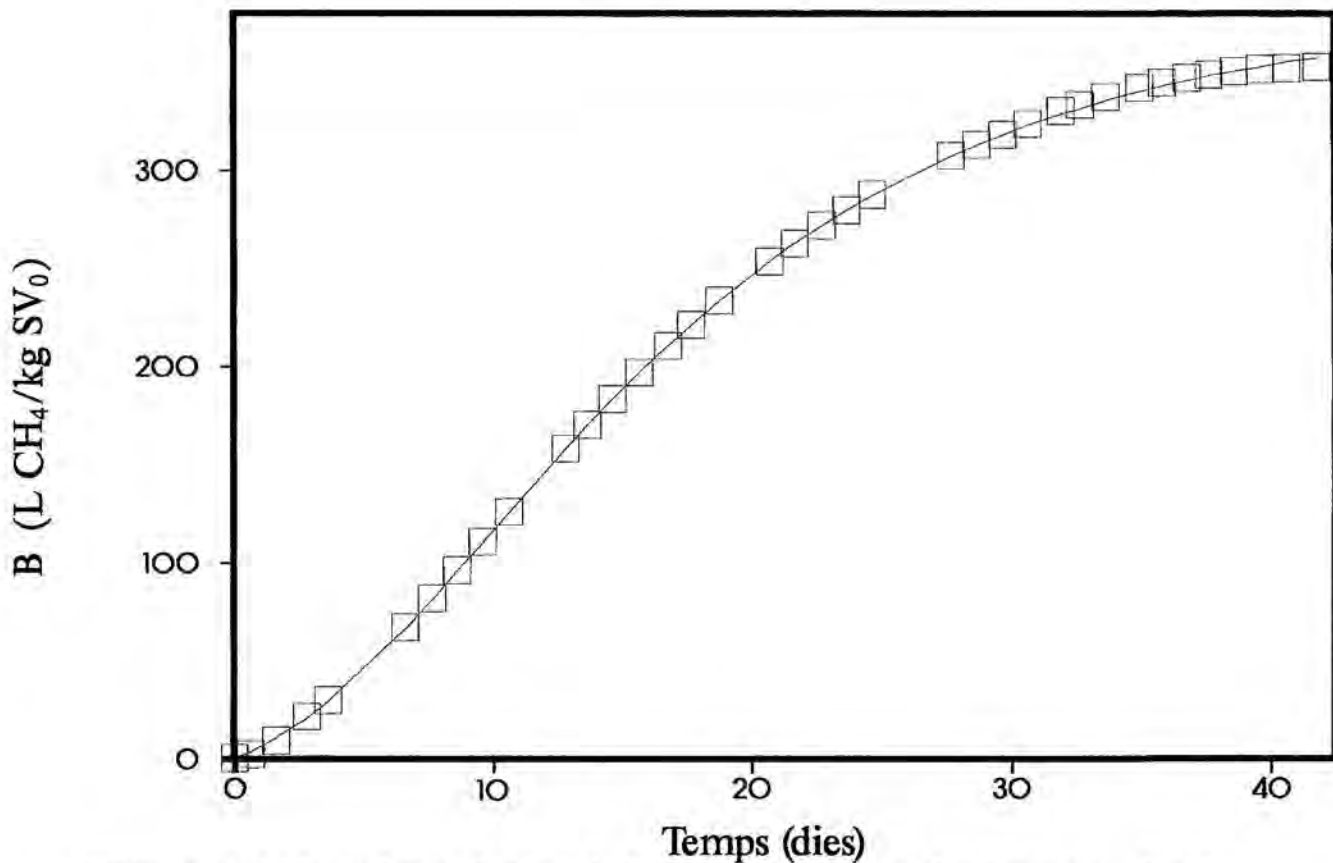


Figura 6.129. Ajust del model de Chen i Hashimoto per al  $S3_{II}$ .

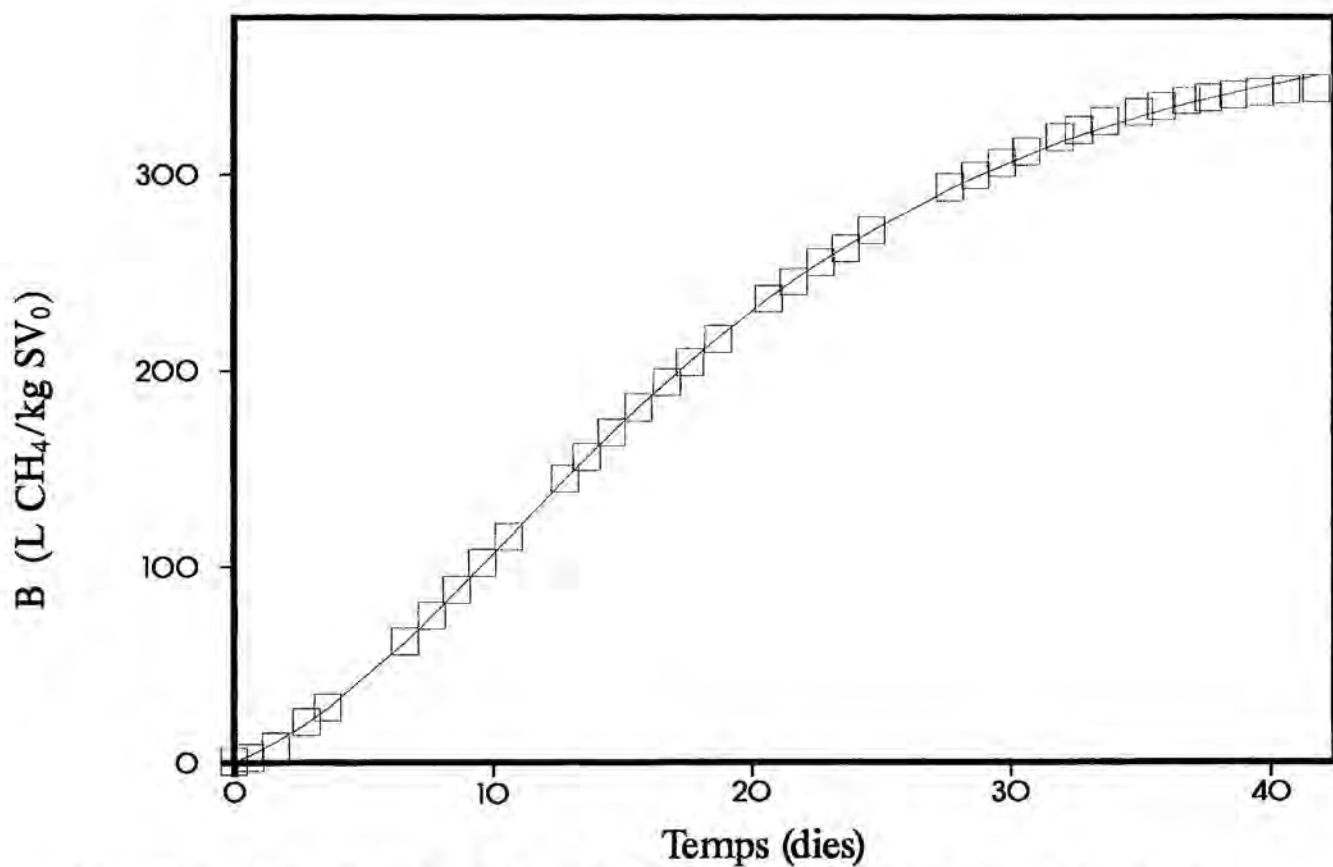


Figura 6.130. Ajust del model de Chen i Hashimoto per al  $S4_{II}$ .

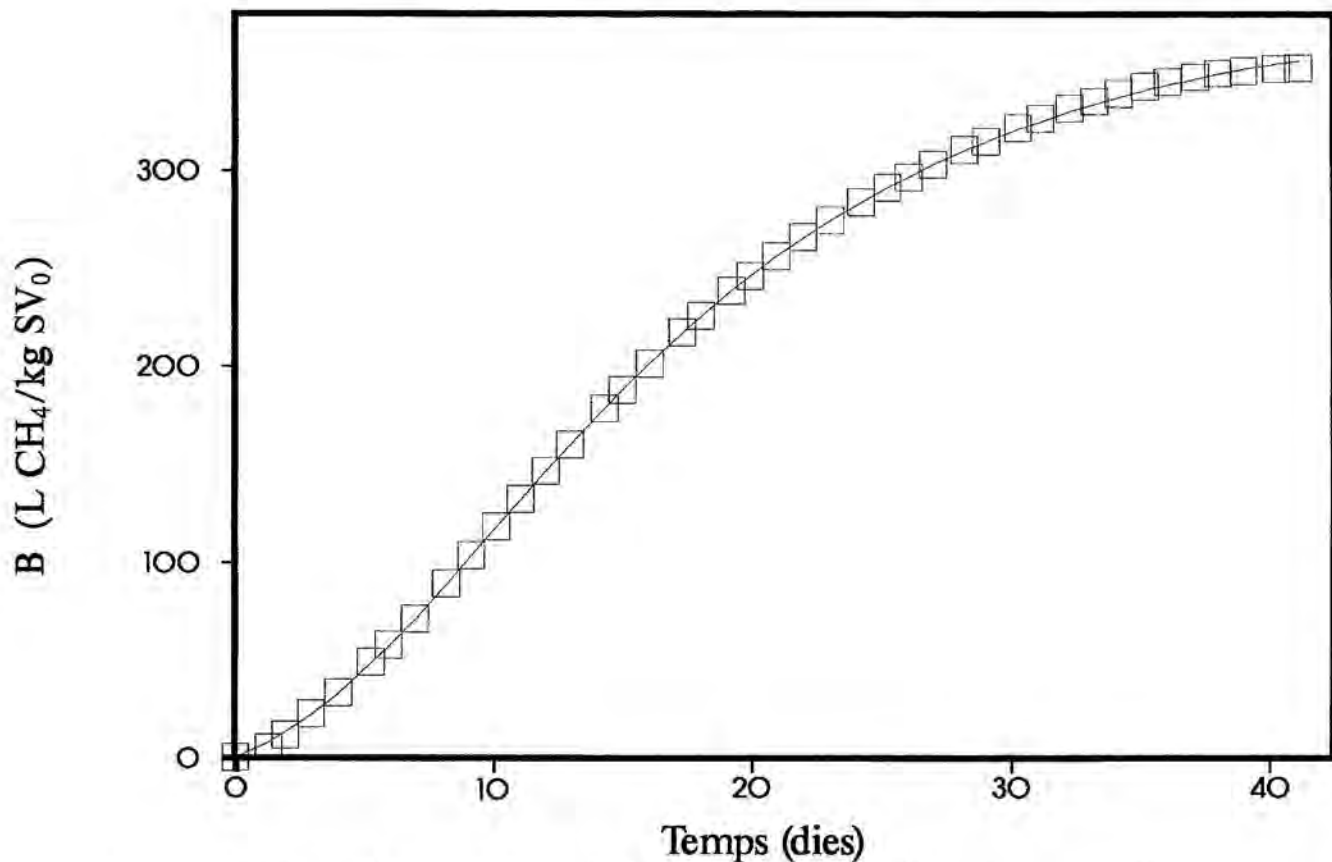


Figura 6.131. Ajust del model de Chen i Hashimoto per al S1<sub>III</sub>.

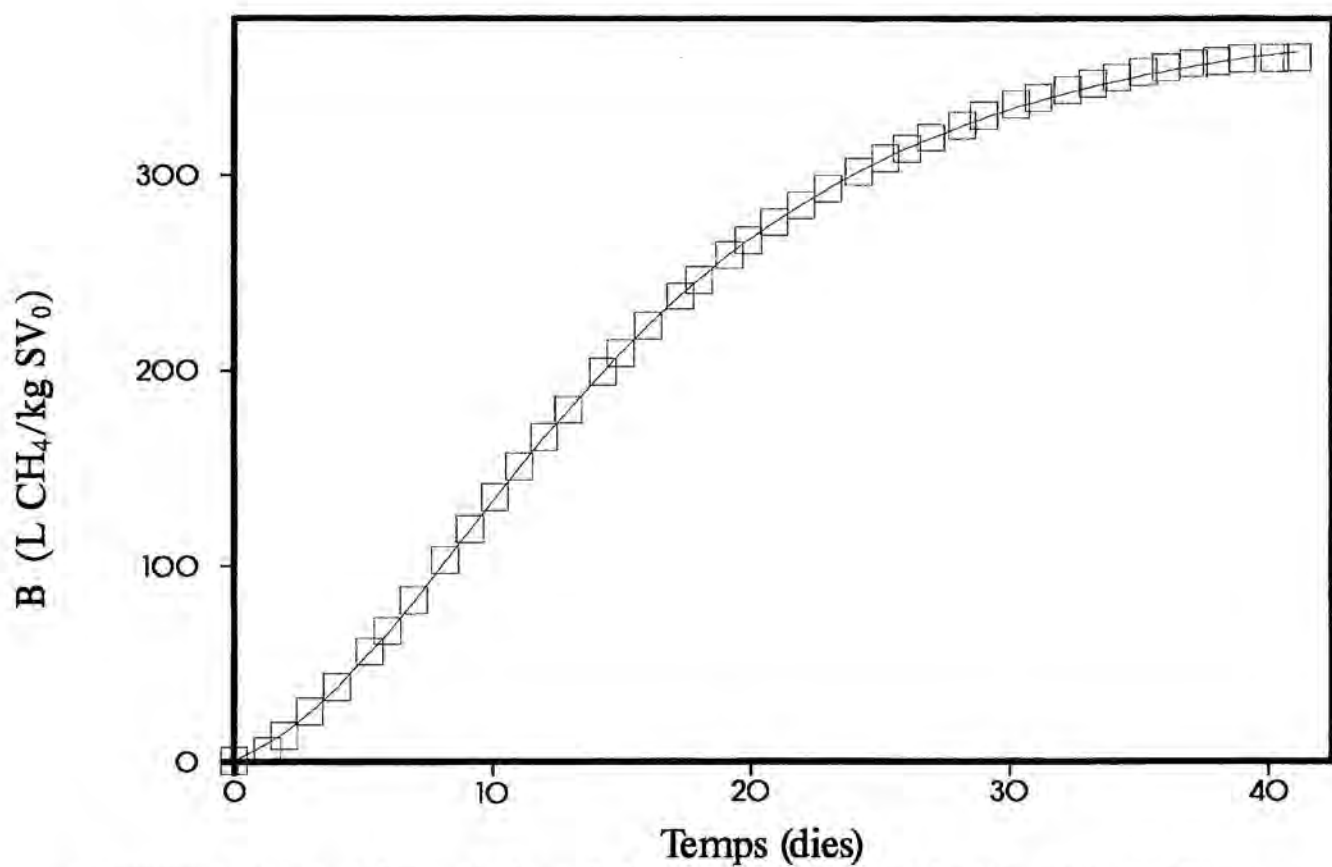


Figura 6.132. Ajust del model de Chen i Hashimoto per al S2<sub>III</sub>.

Ajustant la funció 6.10 i calculant SQ segons l'expressió 6.5, es troben els valors dels paràmetres del model de Chen i Hashimoto que minimitzen l'error de l'ajust quan el temps s'expressa en dies. Els resultats obtinguts són els presentats en la Taula 6.23.

La suma de diferències al quadrat que ofereix l'ajust del model de Chen i Hashimoto (també present en la Taula 6.23) és inferior, en tots els sistemes, a la proporcionada per els dos models anteriorment assajats, la qual cosa també es fa palesa en les Figures 123 - 132. Aquestes figures mostren l'evolució dels valors de B, tant experimental com ajustada, amb el temps.

#### 6.2.3.4. Comparació entre els tres models ajustats.

De les Figures 6.103 - 6.132 es desprèn que el model de primer ordre és el que més s'allunya de les dades experimentals; és a dir, del comportament real d'aquests sistemes. Igualment, s'aprecia que el model que descriu els assajos amb més exactitud és el model de Chen i Hashimoto. El mateix es pot constatar en els valors de les diferents SQ presentats en les Taules 6.21 - 6.23. En l'ajust del model de primer ordre les SQ són de 0,12 - 0,28, en el del model de Monod de 0,0073 - 0,0154 (unes 35 vegades inferiors), i en el del model de

**TAULA 6.23. Ajust del model de Chen i Hashimoto.**

	$\mu_{max}$ (dia <sup>-1</sup> )	Y (kg micr./kg SV)	K (kg SV/L)	SQ
S1 <sub>I</sub>	0,2652	0,5115	4,3415	7,48·10 <sup>-4</sup>
S2 <sub>I</sub>	0,3041	0,6289	4,1799	8,61·10 <sup>-4</sup>
S3 <sub>I</sub>	0,2845	0,8388	4,4963	6,96·10 <sup>-4</sup>
S4 <sub>I</sub>	0,2897	0,5832	4,3324	6,67·10 <sup>-4</sup>
S1 <sub>II</sub>	0,3077	0,4332	3,3750	5,37·10 <sup>-4</sup>
S2 <sub>II</sub>	0,3274	0,4339	3,7046	3,13·10 <sup>-4</sup>
S3 <sub>II</sub>	0,2905	0,4087	3,5824	4,08·10 <sup>-4</sup>
S4 <sub>II</sub>	0,2568	0,3618	3,5510	8,97·10 <sup>-4</sup>
S1 <sub>III</sub>	0,2900	0,4078	3,5863	3,84·10 <sup>-4</sup>
S2 <sub>III</sub>	0,3316	0,4303	3,6901	3,75·10 <sup>-4</sup>

Chen i Hashimoto de 0,00031 - 0,00086 (unes 20 vegades inferiors a les del model de Monod).

El gran desajust que presenta el model de primer ordre, permet deixar-lo de banda i centrar l'atenció d'aquesta comparació en els altres dos models.

Hom sap que la majoria de reaccions metabòliques es regeix per lleis del tipus Monod (veure secció 2.4). Ara bé quan aquest model s'aplica al conjunt d'etapes de la digestió anaeròbica, i no a una de sola, les desviacions que presenta el model cinètic de Monod són notòries (Y. R. Chen i A. G. Hashimoto, 1979; A. Martínez-Viturtia, 1989).

L'expressió del model de Chen i Hashimoto engloba efectes inhibitoris del substrat en la seva constant,  $K$ , que depenen de si aquesta és menor o major de l'unitat, i del valor de  $S/S_0$ . Per aquest motiu, el model de Chen i Hashimoto s'ajusta millor a la situació real. Així la constant ajustada,  $K$ , per al model de Chen i Hashimoto és unes 40 vegades superior a la constant,  $K_s$ , ajustada per al model de Monod. Igualment, les constants del rendiment són unes 10 vegades superiors, mentre que les màximes velocitats específiques de creixement celular,  $\mu_{max}$ , són del mateix ordre en ambdós models.

#### 6.2.3.5. Paràmetres ajustats i cabal de recirculació.

Amb aquests resultats, el model que millor s'ajusta a les dades experimentals és el de Chen i Hashimoto, els valors ajustats del qual permeten hipotetitzar una possible no dependència de les constants amb el cabal de recirculació; si més no, en el rang de  $q_r$  estudiat.

En la sèrie I la humitat calculada sobre la massa total de l'hidrolitzador és del 74 %, mentre que en les sèries II i III la humitat és del 86 %. En representar les  $\mu_{max}$  obtingudes en l'ajust del model de Chen i Hashimoto front al cabal de recirculació (veure Taula 6.23) per a cadascun dels valors d'humitat s'obtenen les Figures 6.133 - 6.134, on els valors experimentals apareixen dibuixats com a quadrats.

Si  $\mu_{\max}$  es considera constant, llavors es pot fer la mitja de tots els valors ajustats d'aquest paràmetre. El valor resultant és de  $0,295 \pm 0,033$  dies<sup>-1</sup>. Aquest valor mig, amb el marge d'error, es presenta també en les Figures 6.133 - 6.134. No s'observa gaire diferència en el valor de la constant obtinguda per a cada humitat provada; per bé que els digestors S2<sub>II</sub> i S2<sub>III</sub> presenten una  $\mu_{\max}$  lleugerament més elevada.

Si ara es representen les Y ajustades per a cada cabal de recirculació (veure Taula 6.23), separant-les per valors d'humitat, s'obtenen les Figures 6.135 - 6.136, on els valors experimentals apareixen representats com a quadrats.

Considerant Y constant i fent la mitja dels corresponents valors ajustats s'obté una Y mitja:  $0,504 \pm 0,335$  kg microorganismes/kg SV. Aquest valor mig, amb el marge d'error, es presenta també en les Figures 6.135 - 6.136 en traçat continu. No s'observa gaire diferència en el valor de la constant obtinguda per a cada humitat provada; per bé que la sèrie experimental amb un 74 % d'humitat (I) presenta unes constants del rendiment una mica més elevades que les obtingudes en les sèries que operen al 86 % d'humitat (II i III). Tot i això, sembla massa elevada la Y ajustada per al S3<sub>I</sub>, que s'ha remarcat en la Figura 6.135. Sense tenir en compte aquest valor, la mitja de Y ajustades és de  $0,467 \pm 0,162$  kg microorganismes/kg SV. Aquest valor amb el seu marge d'error també ha estat dibuixat en les Figures 6.135 - 6.136 amb traçat discontinu.

En el cas de la constant K, la relació que presenta l'operació a ambdues humitats no queda gaire definida, com s'aprecia en les Figures 6.137 - 6.138, on novament els punts experimentals venen representats per quadrats. Així, pot veure's en la Taula 6.23 que els valors ajustats per a la sèrie I resulten més elevats que per a la resta de sèries experimentals. Aquest fet, i tenint en compte que aquesta constant engloba efectes d'inhibició, pot venir donat per dos factors. El primer d'aquests seria la superior concentració d'algun element tòxic o inhibidor que no ha estat analitzat en la sèrie experimental I (per efecte del contingut d'aigua afegida) respecte de la resta de sèries. El segon factor seria que la diferència en temps de recollida de l'inòcul boví, que per una diferent alimentació en els animals o alguna altra causa similar provoqui la presència de

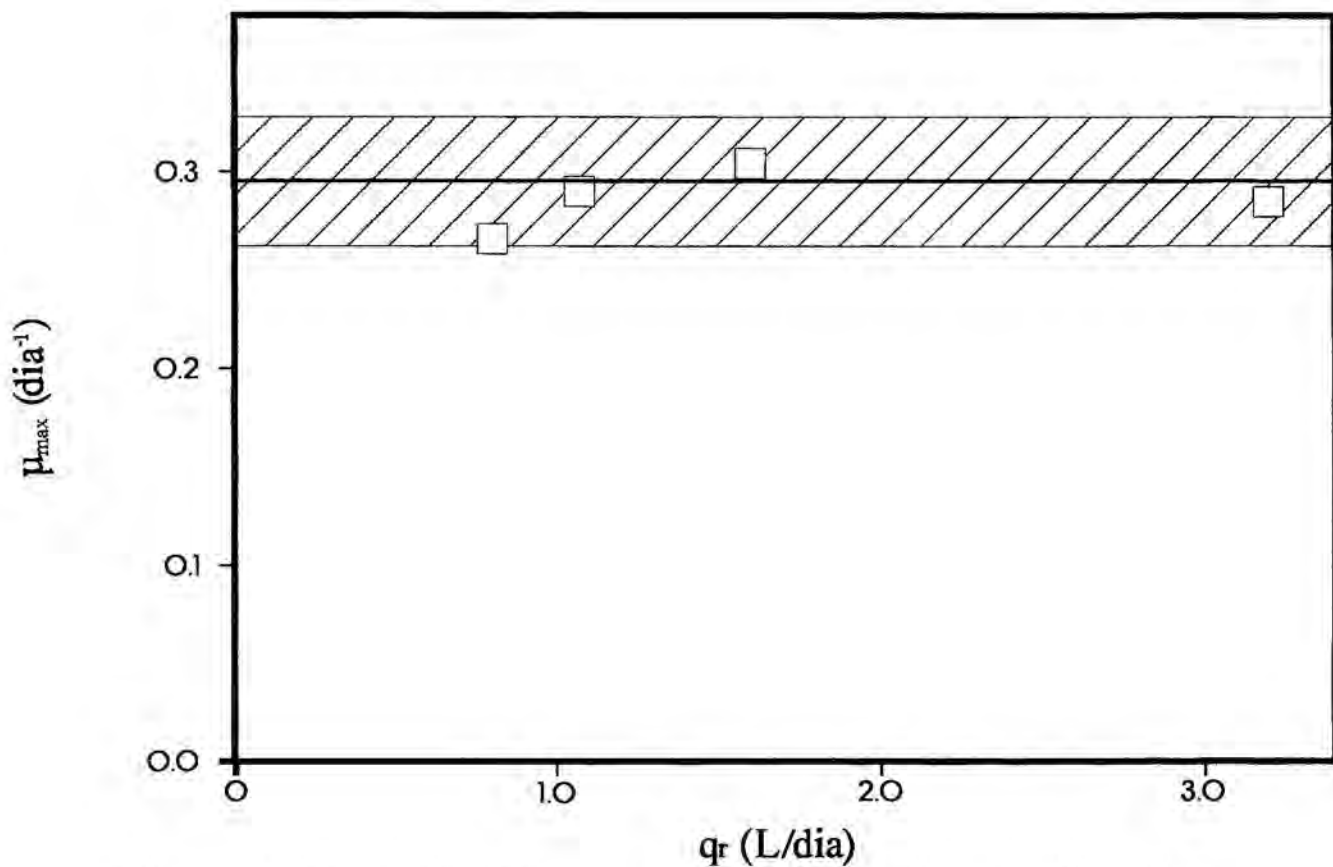


Figura 6.133. Relació  $\mu_{max}$ - $q_r$  en operar al 74 % d'humitat.

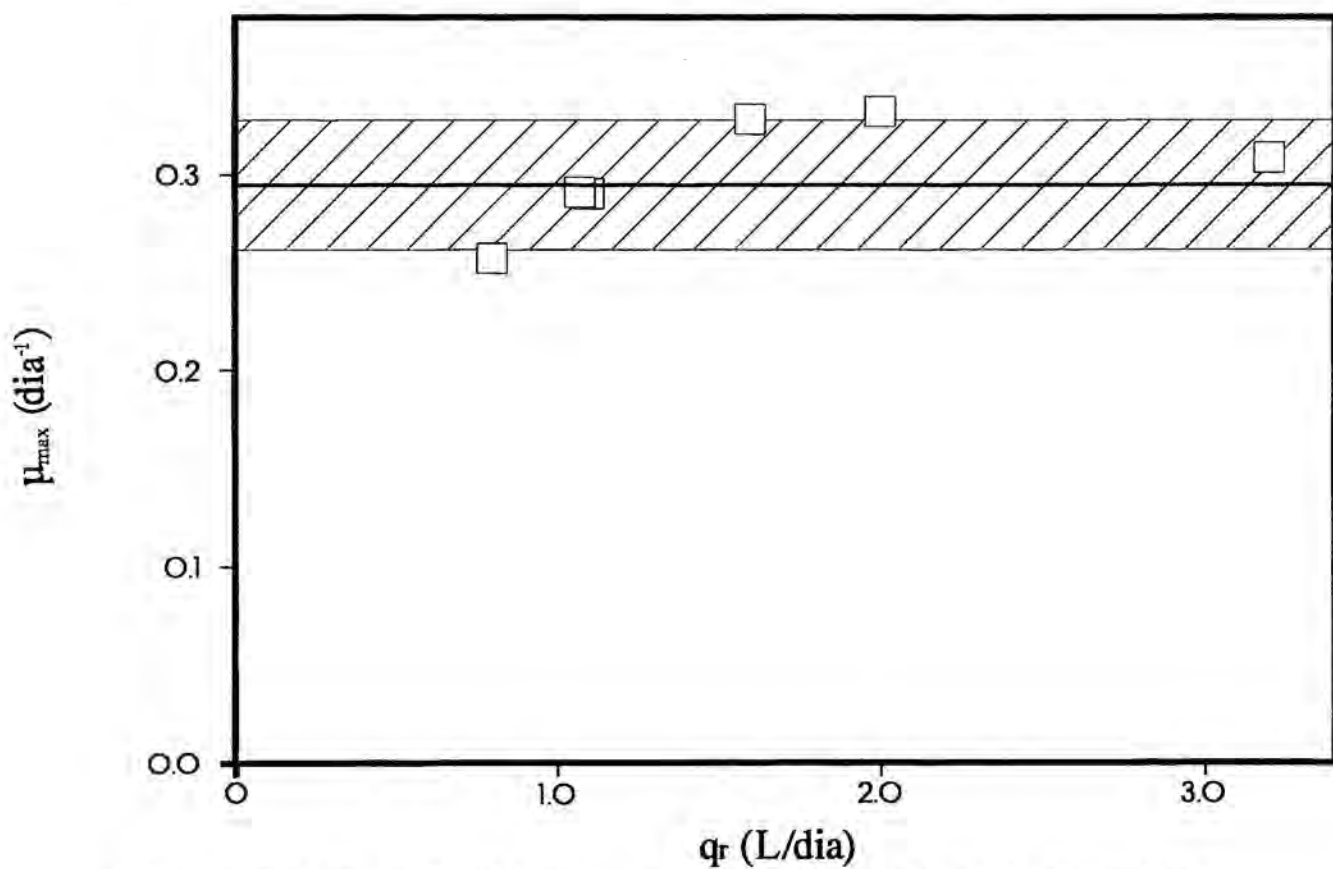


Figura 6.134. Relació  $\mu_{max}$ - $q_r$  en operar al 86 % d'humitat.



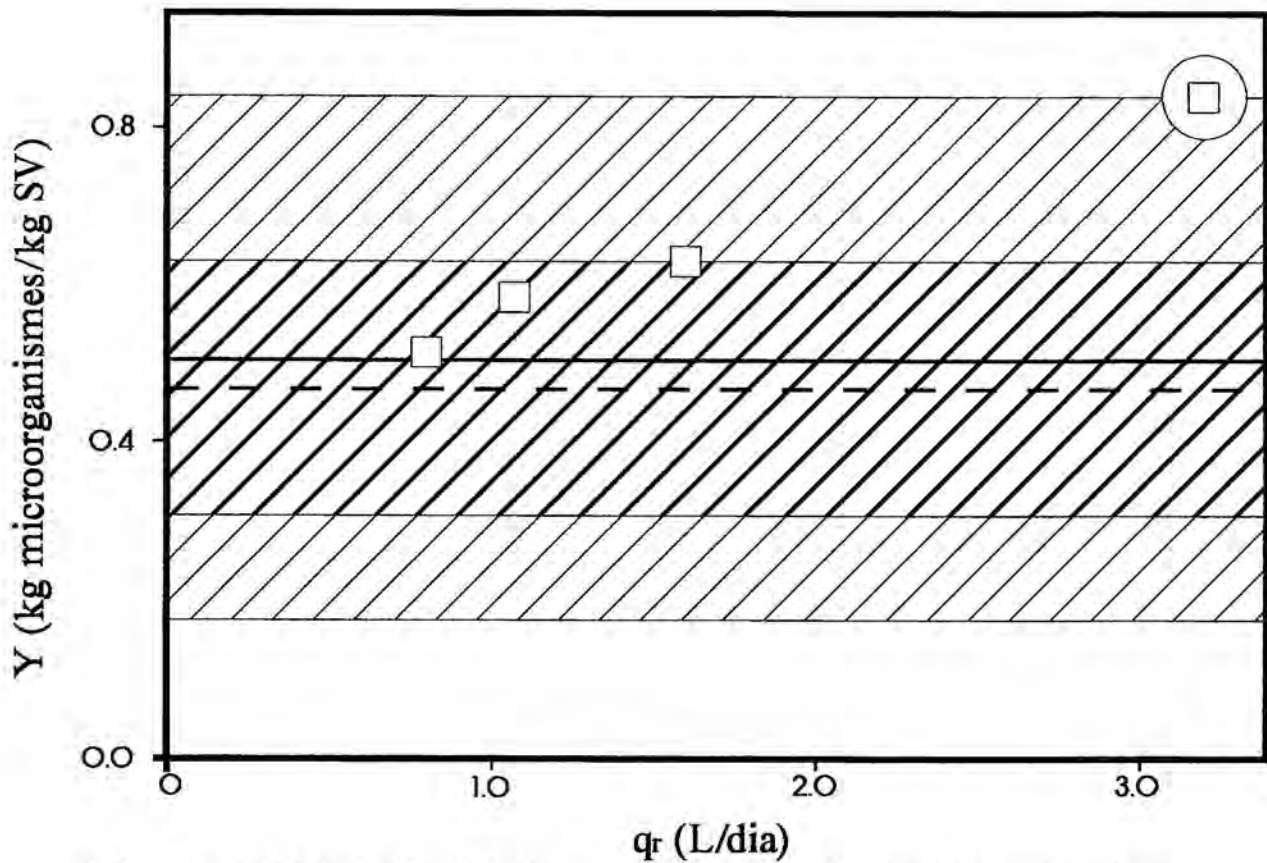


Figura 6.135. Relació  $Y$ - $q_r$  en operar al 74 % d'humitat.

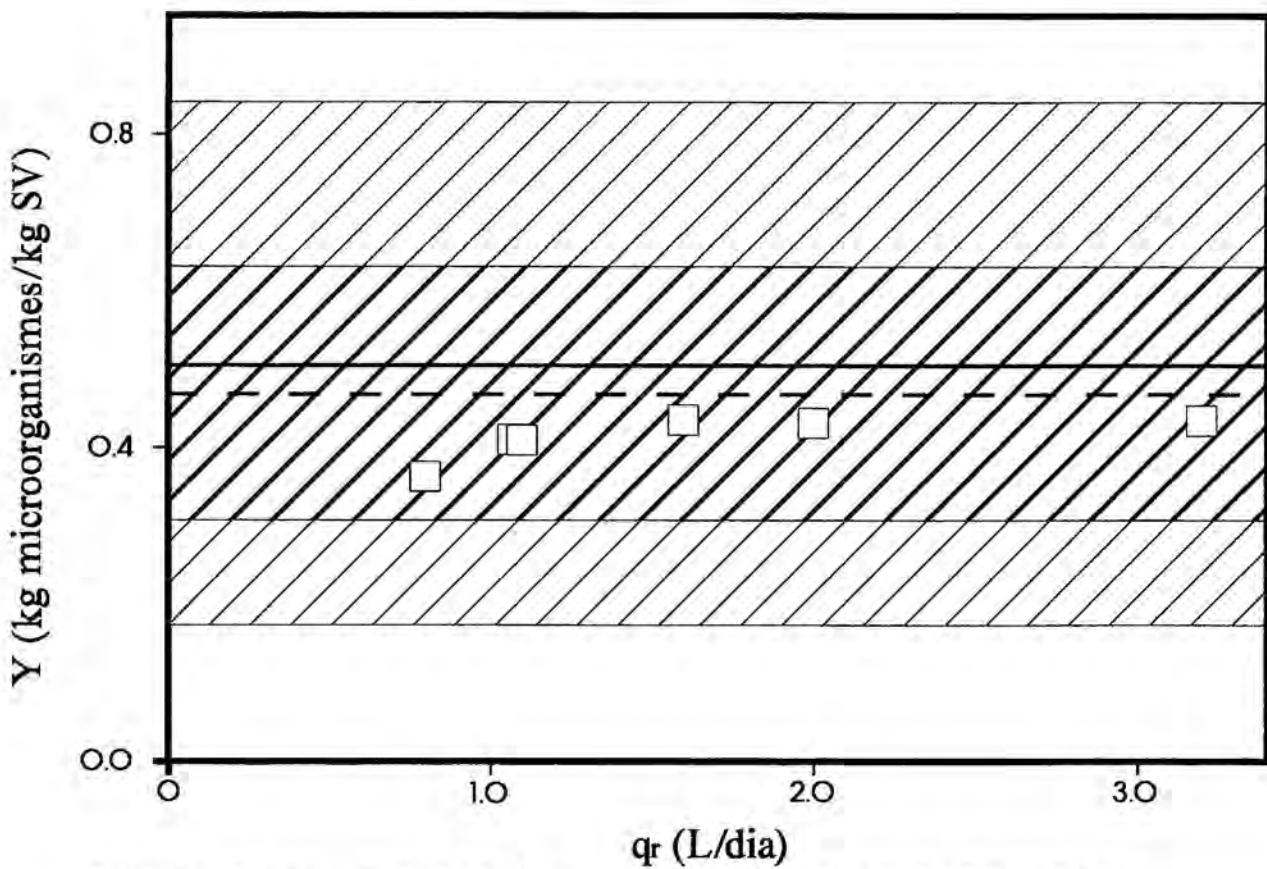


Figura 6.136. Relació  $Y$ - $q_r$  en operar al 86 % d'humitat.

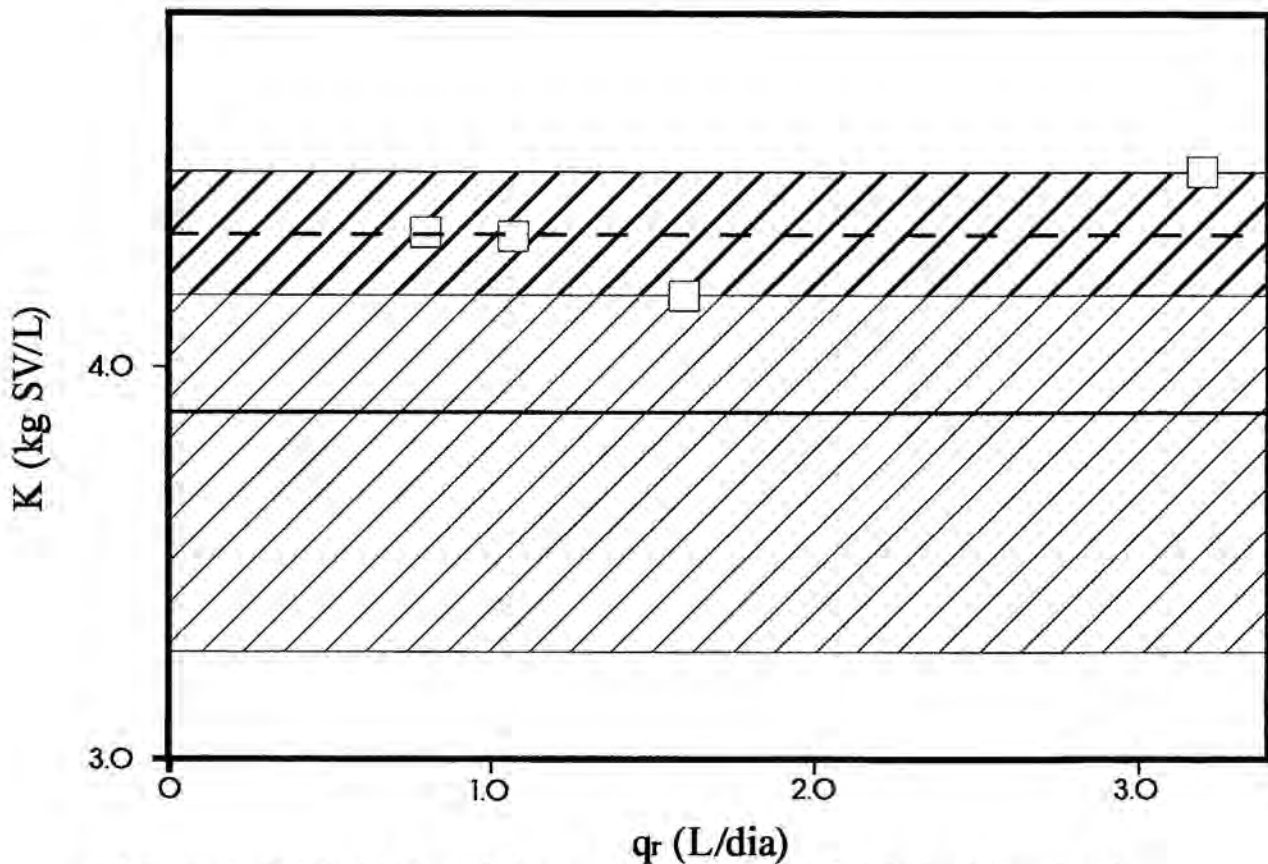


Figura 6.137. Relació  $K$ - $q_r$  en operar al 74 % d'humitat.

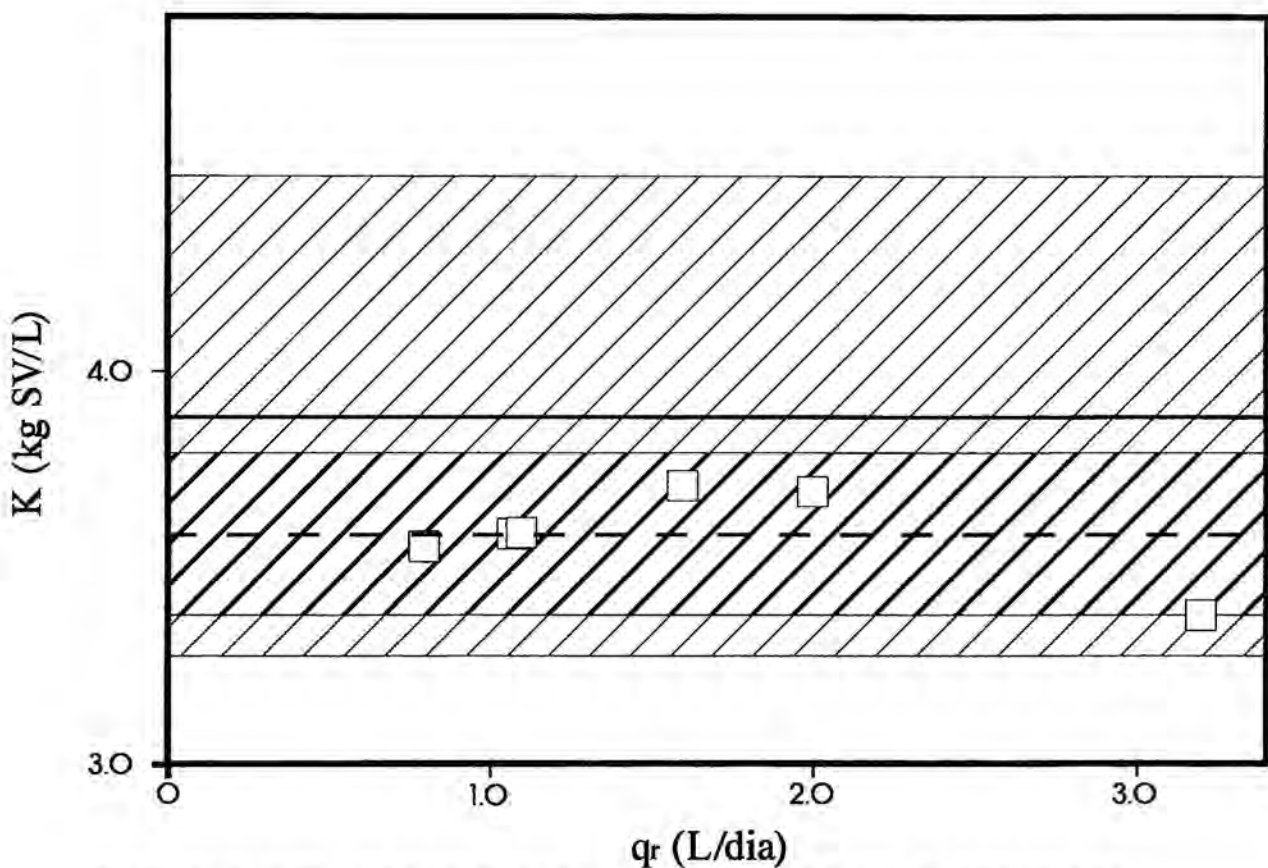


Figura 6.138. Relació  $K$ - $q_r$  en operar al 86 % d'humitat.

tòxics o inhibidors, igualment no analitzats, en la primera sèrie experimental.

En qualsevol d'aquest dos darrers supòsits, i com es dedueix de l'expressió 2.42, el valor de la constant K augmenta quan augmenta la inhibició, és a dir quan la velocitat de digestió disminueix.

Així les coses, pot trobar-se novament un valor estimat mig per a aquesta constant. Prenent totes les K ajustades, aquest valor es situa en  $3,884 \pm 0,612$  kg SV/L, i es representa amb traçada contínua en les Figures 6.137 - 6.138, amb el marge d'error corresponent.

Com sembla aconsellable separar els valors de K en funció de la humitat de treball, s'ha trobat un valor mig per a ambdues humitats experimentades. En la primera sèrie (74 % d'humitat), presumiblement amb més inhibició, el valor mig obtingut és de  $4,338 \pm 0,158$  kg SV/L. Aquest valor mig, amb el seu marge d'error, s'ha representat en la Figura 6.137 amb traçada discontinua. Per a les sèries II i III (86 % d'humitat), s'obté un valor mig de  $3,582 \pm 0,207$  kg SV/L, que novament ha estat representat amb traçada discontinua en la Figura 6.138.

### 6.3. HIDROLITZADORS.

Donat que l'objectiu fixat per a aquesta fase experimental és elaborar un model cinètic senzill per a la hidròlisi del substrat descrit en la secció 5.3.1, en aquesta secció s'exposen i comenten molt breument els resultats de la part experimental descrita en el punt 5.3. Amb aquests resultats s'ha ajustat un model cinètic de primer ordre que englobi les etapes hidrolítica i acidogènica. Aquest model, que té en compte el pH d'hidròlisi, posteriorment s'incorporarà al model cinètic de digestió en dues fases.

### 6.3.1. Seguiment del procés.

Segons que es desprèn de la secció 5.3, la composició inicial en els hidrolitzadors és la indicada en la Taula 6.24.

#### 6.3.1.1. Producció de biogàs.

En la Taula 6.25 es presenta un resum de la producció de biogàs obtinguda en cadascun dels hidrolitzadors. També s'hi assenyala la concentració màxima en  $\text{CH}_4$  aconseguida i la producció total d'aquest component. D'aquesta taula es desprèn que l'objectiu d'aïllar les fases hidrolítica i acidogènica ha estat aconseguit, donat que la producció de biogàs és pràcticament nul·la i que la composició d'aquest està constituïda majoritàriament per l'aire inicialment present en els hidrolitzadors, fruit de la dilatació inicial d'aquest. Cal advertir que en aquesta Taula 6.25, la producció total de biogàs inclou l'aire recollit.

#### 6.3.1.2. $N_{\text{total}}$ , $N_{\text{am}}$ , Carboni i pH.

No s'ha seguit l'evolució del  $N_{\text{total}}$  ni la del nitrogen amoniacal ( $N_{\text{am}}$ ) en els lixiviats eliminats, de manera que no es poden comparar les respectives quantitats inicials amb les finals. Així per exemple, la quantitat inicialment afegida de  $N_{\text{total}}$  fou de 544 mg,

TAULA 6.24. Composició inicial en els hidrolitzadors.

	<u>Quantitat inicial (g)</u>	<u>Concentració (%)</u>
ST	18,445	4,01
SV	15,246	3,31
C	7,565	1,64
N	0,544	0,12
P	0,084	0,02
S	0,066	0,01

mentre que el valor final d'aquest paràmetre en els diferents hidrolitzadors oscil·la entre 141 mg i 314 mg. Cal recordar que s'ha eliminat diàriament el lixiviat, substituint-lo per aigua, sense afegir cap font de  $N_{total}$ .

Tampoc s'ha resseguit la concentració de carboni pròpiament, però com s'han eliminat i analitzat els AGV, podrà tancar-se el balanç parcial de carboni en aquells hidrolitzadors en els que s'ha realitzat una anàlisi final de C (sèrie III).

Pel que respecte al pH dels lixiviats, pot dir-se que s'ha mantingut constant en el valor tamponat inicialment. Les petites fluctuacions produïdes, el valor màxim de les quals fou de  $\pm 0,1$  unitats de pH, eren corregides cada vegada que es buidaven i reomplien els hidrolitzadors.

**TAULA 6.25. Resum de la producció de biogàs.**

pH de treball	Producció total de biogàs en L (CN)	CH <sub>4</sub> màxim (%)	Producció total de CH <sub>4</sub> en L (CN)
5,00	0,317	0,78	$1,10^{-5}$
5,20	0,497	0,93	$4,10^{-4}$
5,40	0,321	1,66	$1,10^{-3}$
5,60	0,335	2,14	$1,10^{-3}$
5,80	0,341	5,63	$4,10^{-3}$
6,00	0,626	2,29	$2,10^{-3}$
6,20	0,420	3,01	$2,10^{-3}$
6,40	0,396	2,33	$2,10^{-3}$
6,60	0,297	2,73	$2,10^{-3}$
6,80	0,321	1,96	$1,10^{-3}$
7,00	0,430	2,17	$2,10^{-3}$
7,20	0,317	2,35	$2,10^{-3}$
7,40	0,343	1,89	$1,10^{-3}$
7,60	0,382	1,22	$1,10^{-3}$
7,80	0,294	0,45	$6,10^{-4}$
8,00	0,308	0,51	$3,10^{-4}$

### 6.3.1.3. Sòlids.

Els percentatges de ST i de SV obtinguts en aquest procés d'hidròlisi es presenten en les Taules C.68 - C.83, en ordre creixent segons el pH de treball. En aquestes taules també s'inclou el volum lixiviat cada vegada que s'ha buidat un hidrolitzador. Pot apreciar-se que la lixiviació millora dia a dia, ja que el volum lixiviat va augmentant amb el temps.

Les dades dels ST i dels SV que es presenten en les Taules C.68 - C.83 denoten una tendència decreixent en ambdues magnituds, la qual ve provocada pel procés d'acidogènesi. Eliminant els AGV del lixiviat, s'elimina també aquella fracció de ST i de SV de la qual en formen part.

Les Taules C.68 - C.83 també manifesten un augment en la concentració de sòlids quan el pH de treball s'incrementa fins a 5,80. A partir d'aquest valor el percentatge de sòlids torna a disminuir.

La concentració de SV respecte dels ST també augmenta amb el pH, el que podria indicar una millor solubilització d'aquells en medi bàsic. Així si el percentatge normal de SV respecte dels ST a pH 5,00 o 5,20 es situa entre un 55 % i un 65 % gairebé en cada operació d'extracció del lixiviat, a valors de pH de 5,40 o 5,60 es troba entre un 60 % i un 68 %. A partir de 5,80, aquests nivells ja es troben entre un 60 % i un 85 %, mantenint-se així fins al màxim valor de pH experimentat.

S'ha realitzat un petit seguiment de sòlids solubles, tant STS com SVS, en tres dels hidrolitzadors. Aquests han estat els que operaven als valors de pH de 5,80, 6,00, i 6,40. Les dades de la fracció soluble d'aquests tres hidrolitzadors es troben en les Taules C.84 - C.86, en ordre creixent segons el pH de treball. Lògicament s'observa la mateixa tendència decreixent amb el temps que es presenta en els ST i en els SV. Ara, els valors més elevats de la concentració de solubles corresponen al pH d'hidròlisi de 6,00, que com es veurà en la propera secció és el que més AGV proporciona.

**TAULA 6.26. g d'AGV totals acumulats per a pH entre 5,00 i 6,40.**

temps (dies)	pH d'hidròlisi							
	5,00	5,20	5,40	5,60	5,80	6,00	6,20	6,40
0,00	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
1,00	0,197					1,477		
1,10				0,788			2,195	1,537
1,15			0,446					
1,20		0,348						
1,31					1,290			
1,95	0,338							
2,00						2,848		
2,05				1,394			3,826	2,736
2,16			0,886					
2,20		0,606						
2,33					2,241			
2,80	0,496							
3,10				2,032			5,389	3,943
3,16						4,302		
3,20		0,880						
3,30			1,343					
3,58					3,346			
3,75	0,644							
4,10				2,636			6,659	5,037
4,30	0,742	1,147						
4,33			1,745					
4,70						6,003		
4,75				3,006			7,376	5,680
4,80	0,843							
4,88					4,382			
4,90		1,330						
5,07			2,006					
5,30	0,923							
5,40		1,523						
5,45				3,385			8,114	6,241
5,70						6,964		
5,76			2,277					
5,85					5,114			
5,90	1,008							
6,00		1,687		3,677			8,654	6,655
6,30			2,484			7,530		
6,40	1,088							
6,52					5,572			
6,60				3,974			9,178	7,187
6,70		1,833						
6,80	1,122							
6,99			2,728					
7,00	1,183							
7,10				4,229		8,219	9,572	7,487
7,20		1,954						
7,25					6,061			
7,30	1,225			4,326			9,725	
7,53			2,931					

**TAULA 6.26 (cont.). g d'AGV totals acumulats per a pH entre 5,00 i 6,40.**

temps (dies)	pH d'hidròlisi							
	5,00	5,20	5,40	5,60	5,80	6,00	6,20	6,40
7,55		2,014						
7,55		2,014						
7,70				4,507			10,020	7,918
7,77			3,004					
7,80	1,258					8,654		
7,93					6,491			
8,00		2,110		4,652			10,233	
8,16			3,148					
8,20	1,295							
8,23				4,754			10,383	8,247
8,31						9,027		
8,35					6,746			
8,50		2,189		4,877			10,562	
8,55			3,257					
8,80	1,344		3,339					
8,85				5,038			10,771	8,638
8,94					7,101			
9,03			3,438					
9,10		2,237						
9,20	1,503					9,647		
9,28					7,296			
9,40			3,561					
9,54					7,471			
9,74					7,586			
9,80		2,300						
9,90						9,997		
10,00				5,548			11,435	9,329
10,30						10,263		
10,50		2,384			7,988			
10,58			3,950					
10,80					8,132			
10,90						10,511		
11,50		2,649						
11,70						10,836		
12,00						11,097		10,322
12,24					8,805			
14,10						11,935		



**TAULA 6.27. g d'AGV totals acumulats per a pH entre 6,60 i 8,00.**

temps (dies)	pH d'hidròlisi							
	6,60	6,80	7,00	7,20	7,40	7,60	7,80	8,00
0,00	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
0,98						0,500		
1,10	1,168	0,851	0,767	0,617	0,584		0,317	0,191
2,00						0,919	0,575	
2,05	2,066	1,589		1,134	1,051			0,296
2,10			1,370					
2,95							0,865	
3,10	3,022	2,348		1,714	1,548	1,402		0,476
3,20			2,005					
4,10	3,885	3,026		2,232	1,992	1,833		0,534
4,15							1,198	
4,20			2,572					
4,70			2,941					
4,75	4,400	3,453		2,549	2,284	2,091		0,620
5,12							1,464	
5,40			3,323					
5,45	4,937			2,882	2,585	2,365		0,701
5,50		3,963						
6,00	5,332	4,273	3,610	3,136	2,822	2,579	1,706	0,732
6,60	5,729	4,636	3,923	3,409	3,060	2,808		0,816
6,94							1,960	
7,10	6,048	4,934	4,174	3,634	3,269	2,993		0,888
7,30	6,174				3,350	3,037		0,916
7,50			4,271					
7,70	6,403	5,273		3,866	3,506	3,195		0,971
7,82							2,183	
7,90			4,489					
8,00	6,604			3,983	3,631	3,304		0,998
8,20		5,516						
8,23	6,740				3,754	3,384		1,027
8,30			4,640					
8,40				4,184				
8,50	6,883				3,845	3,480		1,059
8,60			4,747					
8,75							2,456	
8,80			4,857					
8,85	7,090	5,893			4,013	3,604		1,090
9,00				4,447				
9,20			5,025					
9,50		6,218		4,672				
9,60							2,673	
9,90				4,840				
10,00	7,723	6,462	5,537		4,442	3,996		1,218
10,45				5,059				
10,60							2,901	
10,80		6,801						
11,00							3,006	
11,60							3,141	
12,00		7,336						
12,50							3,384	
13,30							3,574	
14,00							3,729	

#### 6.3.1.4. AGV.

Les anàlisis d'AGV realitzades en cada lixiviat recollit, donen lloc a les Taules 6.87 - 6.102. En aquestes taules es presenten els AGV produïts individualment i la suma d'aquests per a cada pH experimentat.

Les Taules 6.26 - 6.27 resumeixen les taules de producció de l'Apèndix C, i presenten la quantitat d'AGV total per a cada extracció de lixiviat per a cada valor del pH d'hidròlisi. Cal destacar la màxima producció d'àcids al pH de 6,20. Presumiblement el màxim de producció d'àcids es situa entre 6,00 i 6,20, donada la producció acumulada d'AGV a pH = 6,00 i a pH = 6,40.

En allunyar-se el pH d'operació de 6,20, bé disminuint o bé augmentant, la producció acumulada d'AGV decreix; però ho fa més acusadament en baixar el pH d'hidròlisi.

#### 6.3.2. Balanç de matèria.

Els balanços de matèria a nivell global poden tancar-se en tots els hidrolitzadors, on també s'hi podran tancar dos balanços parcials: el de ST, i el SV. D'altra banda, en els hidrolitzadors que operaven als pH de 5,80, 6,00, i 6,40 també s'ha realitzat anàlisis finals de C, de manera que es podrà tancar el seu balanç parcial.

##### 6.3.2.1. Balanç global de matèria.

Com s'ha comentat en la secció 5.3.2, la massa inicial total present en cada hidrolitzador era de 460 g. Les quantitats recollides al final del procés d'hidròlisi s'exposen en la Taula 6.28, on no hi consta el biogàs recollit per haver-se considerat negligible (l'hidrolitzador que més en proporciona és el que opera a pH = 6,60, amb 12 mg de biogàs).

En tots els hidrolitzadors s'observa el fet que la darrera columna de la Taula 6.28 (diferència entre la quantitat final i la quantitat inicial), per bé que és baixa i permet donar el balanç global de matèria per tancat, és negativa. Aquesta diferència ha estat calculada com:

$$\text{quantitat final total} - \text{quantitat inicial}$$

Aquest resultat negatiu indica que en tots els digestors ha existit pèrdues de matèria. Aquest fet és lògic si es té en compte tot el procés seguit per a la recuperació dels sòlids, exposat en la secció 5.3.3.

**TAULA 6.28. Quantitats finals aplegades en els hidrolitzadors.**

pH treball	Residu			AGV eliminats (g)	AGV + residu (g)	diferència amb quantitat inicial (g)
	sòlid (g)	líquid (g)	total (g)			
5,00	73,1	385,0	458,1	1,5	459,7	- 0,3
5,20	76,8	380,0	456,8	2,6	459,4	- 0,6
5,40	70,4	385,0	455,4	3,9	459,3	- 0,7
5,60	71,8	382,0	453,8	5,5	459,3	- 0,7
5,80	65,8	385,0	450,8	8,8	459,6	- 0,4
6,00	56,5	391,0	447,5	11,9	459,5	- 0,5
6,20	67,8	380,0	447,8	11,4	459,2	- 0,8
6,40	59,1	390,0	449,1	10,3	459,4	- 0,6
6,60	71,8	380,0	451,8	7,7	459,6	- 0,4
6,80	71,9	380,0	451,9	7,3	459,3	- 0,7
7,00	73,9	380,0	453,9	5,5	459,5	- 0,5
7,20	74,4	380,0	454,4	5,1	459,5	- 0,5
7,40	81,1	374,0	455,1	4,4	459,6	- 0,4
7,60	75,3	380,0	455,3	4,0	459,3	- 0,7
7,80	70,5	385,0	455,5	3,7	459,3	- 0,7
8,00	78,6	380,0	458,6	1,2	459,8	- 0,2

### 6.3.2.2. Balanços parcials.

Els balanços parcials realitzats són els següents: ST, SV, i C. Les quantitats inicials d'aquests tres components s'han exposat en la Taula 6.24, de manera que per a tancar els balanços només caldrà conèixer les quantitats finals.

La Taula 6.29 ofereix les quantitats finals de ST existents en els hidrolitzadors, per a cada pH de treball. D'una banda es mostra la quantitat de ST present en les fraccions sòlida i líquida, i la suma d'ambdues. Per una altra banda, els AGV exclosos amb el lixiviat s'expressen com a ST eliminats.

Donat que els sòlids s'han retornat al hidrolitzador, la quantitat total recuperada de ST serà la suma d'aquells que siguin

**TAULA 6.29. Quantitats finals de ST en els hidrolitzadors.**

pH treball	ST			ST (AGV) eliminats (g)	ST (finals+ eliminats) (g)	diferència amb quantitat inicial (g)
	sòlid (g)	líquid (g)	total (g)			
5,00	16,3	0,5	16,7	1,5	18,2	-0,2
5,20	14,8	0,5	15,3	2,6	18,0	-0,5
5,40	13,4	0,6	14,0	3,9	17,9	-0,5
5,60	11,7	0,8	12,4	5,5	18,0	-0,5
5,80	8,4	0,8	9,2	8,8	18,0	-0,4
6,00	5,2	1,0	6,2	11,9	18,1	-0,3
6,20	6,1	0,8	6,9	11,4	18,3	-0,2
6,40	6,4	1,2	7,6	10,3	17,9	-0,5
6,60	9,6	0,7	10,3	7,7	18,0	-0,4
6,80	9,9	0,7	10,5	7,3	17,9	-0,6
7,00	11,8	0,6	12,4	5,5	18,0	-0,5
7,20	12,6	0,3	12,9	5,1	17,9	-0,5
7,40	13,2	0,6	13,8	4,4	18,2	-0,2
7,60	13,4	0,5	14,0	4,0	18,0	-0,5
7,80	13,9	0,3	14,2	3,7	17,9	-0,5
8,00	16,8	0,2	17,1	1,2	18,3	-0,2

presentes en les dues fraccions finals més els eliminats en forma d'AGV. La darrera columna de la Taula 6.29, correspon a la diferència d'aquest valor menys la quantitat inicialment afegida de ST. Aquesta columna presenta uns valors prou baixos com per a donar per tancat el balanç parcial de ST, però cal tornar a destacar l'existència de pèrdues de ST donat que tots els valors d'aquesta columna són negatius. Aquestes pèrdues venen provocades per la resta de STS eliminats que no han estat computats com a AGV.

Per a poder tancar el balanç parcial de SV s'ha construït la Taula 6.30, similar a la dels ST, on s'hi fa constar, junt al pH de treball de cada hidrolitzador, les quantitats finals de SV en les fraccions sòlida i líquida residuals, en el conjunt d'ambdues, i la quantitat de SV eliminada en forma d'AGV. Igualment es presenta la suma d'aquestes quantitats i llur diferència amb el contingut inicial

**TAULA 6.30. Quantitats finals de SV en els hidrolitzadors.**

pH treball	SV			SV (AGV) eliminats (g)	SV (finals+ eliminats) (g)	diferència amb quantitat inicial (g)
	sòlid (g)	líquid (g)	total (g)			
5,00	13,3	0,3	13,5	1,5	15,1	-0,2
5,20	11,9	0,3	12,2	2,6	14,9	-0,4
5,40	10,7	0,4	11,1	3,9	15,1	-0,2
5,60	8,7	0,5	9,3	5,5	14,8	-0,4
5,80	5,5	0,8	6,4	8,8	15,2	-0,1
6,00	2,1	0,9	3,1	11,9	15,0	-0,3
6,20	2,9	0,7	3,6	11,4	15,1	-0,2
6,40	3,9	1,0	4,9	10,3	15,2	-0,1
6,60	6,7	0,7	7,4	7,7	15,1	-0,2
6,80	6,9	0,6	7,5	7,3	14,9	-0,4
7,00	8,8	0,5	9,3	5,5	14,9	-0,4
7,20	9,4	0,3	9,7	5,1	14,7	-0,5
7,40	10,2	0,5	10,7	4,4	15,1	-0,1
7,60	10,6	0,5	11,1	4,0	15,1	-0,2
7,80	11,0	0,2	11,2	3,7	14,9	-0,3
8,00	13,7	0,2	13,9	1,2	15,1	-0,1

de SV per a cada pH d'hidròlisi, que com en els casos anteriors ha estat calculada en la forma final - inicial. Els baixos valors d'aquesta darrera columna permeten tancar el balanç parcial de SV, i s'hi poden aplicar els mateixos raonaments que en el balanç de ST per a explicar el fet que tots siguin menors de 0.

Com ja s'ha comentat, el balanç de C només es tancarà en els hidrolitzadors que operaven als pH de 5,80, 6,00, i 6,40, donat que són els únics on s'ha practicat l'anàlisi d'aquest element en el seu residu sòlid final.

La qualitat inicialment afegida de carboni en cada hidrolitzador també ve recollida en la Taula 6.24. Ara, operant amb la Taula C.72 i la Taula C.91, i coneixent el pes molecular de cada àcid produït s'obtenen les quantitats parcials eliminades d'AGV per al hidrolitzador tamponat a pH = 5,80. La suma d'aquestes quantitats parcials dóna el carboni total eliminat en forma d'AGV ( $C_{AGV}$ ). El mateix s'obté per als altres dos hidrolitzadors quan s'opera amb les Taules C.73, C.75, C.92, i C.94. Els resultats d'aquestes operacions

**TAULA 6.31. Quantitats finals de C en els hidrolitzadors.**

	<u>pH d'operació</u>		
	<u>5,80</u>	<u>6,00</u>	<u>6,40</u>
acètic (mg)	1201	1643	1626
propioníc (mg)	669	838	667
i-butíric (mg)	187	301	140
butíric (mg)	1068	1586	1378
i-valèric (mg)	263	475	96
valèric (mg)	635	883	966
i-caproic (mg)	128	62	21
caproic (mg)	244	106	135
heptanoic (mg)	<u>0</u>	<u>44</u>	<u>28</u>
$C_{AGV}$ (mg)	4395	5937	5059
$C_{residu}$ (mg)	<u>2671</u>	<u>1438</u>	<u>2123</u>
$C_{AGV} + C_{residu}$ (mg)	7066	7375	7182
$C_{total} - C_{inicial}$ (mg)	-499	-190	-383

es resumeixen en la Taula 6.31, on també s'exposen les quantitats totals finals de C presents en el residu sòlid, així com la diferència entre el C recuperat ( $C_{total}$ ) i el C inicial. Aquesta diferència és prou petita com per a permetre tancar el balanç de carboni. Novament hi ha coincidència en el signe de les tres substraccions, torna a ésser negatiu, el que implica que no només s'ha eliminat C en forma d'AGV sinó que també s'ha eliminat una petita porció d'aquest element en el líquid lixiviat no retornat als hidrolitzadors.

### 6.3.3. Cinètica d'hidròlisi.

La velocitat de degradació de la matèria biodegradable és proporcional a la seva concentració; per això, generalment la cinètica d'hidròlisi es considera de primer ordre (W. Verstraete et al., 1981; J. Mata-Àlvarez, 1987; P. Llabrés-Luengo i J. Mata-Àlvarez, 1988; A. Martínez-Viturtia, 1987). D'altra banda en la secció 2.2.3.3 s'ha vist que la velocitat de degradació és funció del pH del medi.

Amb tot això, i tornant a assimilar el substrat biodegradable a la quantitat de SV, es proposa un model de primer ordre on la degradació dels SV ve donada per l'expressió 2.30, ara en la forma:

$$(dSV/dt) = - K_n \cdot SV \quad (6.11)$$

Treballant en unitats màsiques, la qual cosa es possible quan s'opera a volum constant, pot posar-se:

$$SV = SV_0 - AGV \quad (6.12)$$

és a dir; la quantitat de SV que resta per degradar (SV) és igual a la quantitat inicial ( $SV_0$ ) menys els AGV produïts (AGV).

D'aquesta manera l'expressió 6.11 pot posar-se com:

$$(dAGV/dt) = K_n \cdot (SV_0 - AGV) \quad (6.13)$$

En integrar aquesta equació diferencial entre  $t = 0$  i un temps qualsevol,  $t$ , i els valors corresponents d'AGV (0 per al temps inicial, i AGV per un temps qualsevol) s'arriba a:

$$AGV = SV_0 \cdot [1 - \text{Exp}(-K_n \cdot t)] \quad (6.14)$$

expressió fàcilment linealitzable si s'expressa com:

$$\ln(SV_0/SV) = K_n \cdot t \quad (6.15)$$

A partir de les Taules 6.26 i 6.27, i tenint en compte el valor que es dona en la Taula 6.24 per a  $SV_0$ , pot ajustar-se la recta 6.15, per mínims quadrats, als valors experimentals de cada pH d'operació. El resultat de l'ajust proporciona una  $K_n$  per a cada pH experimentat tal i com mostra la Taula 6.32.

**TAULA 6.32.  $K_n$  ajustades per als diferents pH de treball.**

<u>pH</u> <u>d'operació</u>	<u><math>K_n</math></u> <u>(dia<sup>-1</sup>)</u>	<u>ordenada en</u> <u>l'origen</u>	<u>coeficient</u> <u>de regressió</u>
5,00	0,0109 ± 8,6·10 <sup>-6</sup>	0,0025	0,9972
5,20	0,0167 ± 5,0·10 <sup>-5</sup>	0,0081	0,9913
5,40	0,0284 ± 9,0·10 <sup>-5</sup>	-0,0017	0,9999
5,60	0,0451 ± 6,4·10 <sup>-5</sup>	0,0035	0,9999
5,80	0,0708 ± 5,5·10 <sup>-4</sup>	-0,0048	0,9999
6,00	0,1084 ± 1,2·10 <sup>-3</sup>	-0,0053	0,9998
6,20	0,1384 ± 1,1·10 <sup>-3</sup>	0,0045	0,9999
6,40	0,0940 ± 2,7·10 <sup>-4</sup>	0,0083	0,9998
6,60	0,0706 ± 2,7·10 <sup>-4</sup>	0,0028	0,9999
6,80	0,0552 ± 3,1·10 <sup>-4</sup>	-0,0024	0,9999
7,00	0,0438 ± 7,0·10 <sup>-5</sup>	0,0031	0,9993
7,20	0,0384 ± 1,3·10 <sup>-4</sup>	-0,0006	0,9999
7,40	0,0342 ± 8,1·10 <sup>-5</sup>	0,0003	0,9999
7,60	0,0302 ± 1,8·10 <sup>-5</sup>	0,0027	0,9999
7,80	0,0201 ± 4,5·10 <sup>-5</sup>	-0,0013	0,9999
8,00	0,0081 ± 1,0·10 <sup>-5</sup>	0,0028	0,9983



D'aquesta Taula 6.32 es desprèn que el model proposat s'ajusta força bé a les dades experimentals. Així, el coeficient de regressió,  $r$ , resulta molt proper a la unitat, i l'ordenada a l'origen és força propera al valor desitjat de 0. Igualment l'error de les constants és situa al voltant de la mil·lèsima part d'aquesta, pel que resulta acceptable.

Les dades obtingudes en l'ajust de les diferents  $K_h$  permeten afirmar l'existència d'un pH d'operació que maximitza la constant d'hidròlisi. Aquest pH es situa al voltant de 6,20, valor que està dins del rang de pH òptim assenyalat en la bibliografia per diferents autors (veure secció 2.2.3.3).

L'aplicació d'aquest model d'hidròlisi al model cinètic en dues fases passa per establir una relació entre el pH de treball i el valor de la  $K_h$ . Les dades obtingudes però, no sembla pas que puguin ajustar-se a una sola funció, per això s'ha ajustat una funció abans del valor màxim de  $K_h$  i una altra per als valors de pH que proporciona una  $K_h$  més elevada.

L'ajust del primer interval de pH (5,00 - 6,00) es realitza en una funció exponencial del tipus:

$$K_h = a \cdot \text{Exp}(b \cdot \text{pH}) \quad (6.16)$$

on  $a$  i  $b$  són les constants que proporcionarà l'ajust.

Aquesta igualtat pot linealitzar-se fàcilment, i per tant ajustar-se per mínims quadrats. L'expressió ajustada que s'ha obtingut és:

$$K_h = 9,628 \cdot 10^{-8} \cdot \text{Exp}(2,3271 \cdot \text{pH}) \quad (6.17)$$

amb un coeficient de regressió,  $r$ , de 0,9995. En aquesta igualtat 6,17,  $K_h$  ve donada en dies<sup>-1</sup>.

El segon interval de pH (6,20 - 8,00) s'ajusta a un polinomi de grau 3, del tipus:

$$K_h = a \cdot \text{pH}^3 + b \cdot \text{pH}^2 + c \cdot \text{pH} + d \quad (6.18)$$

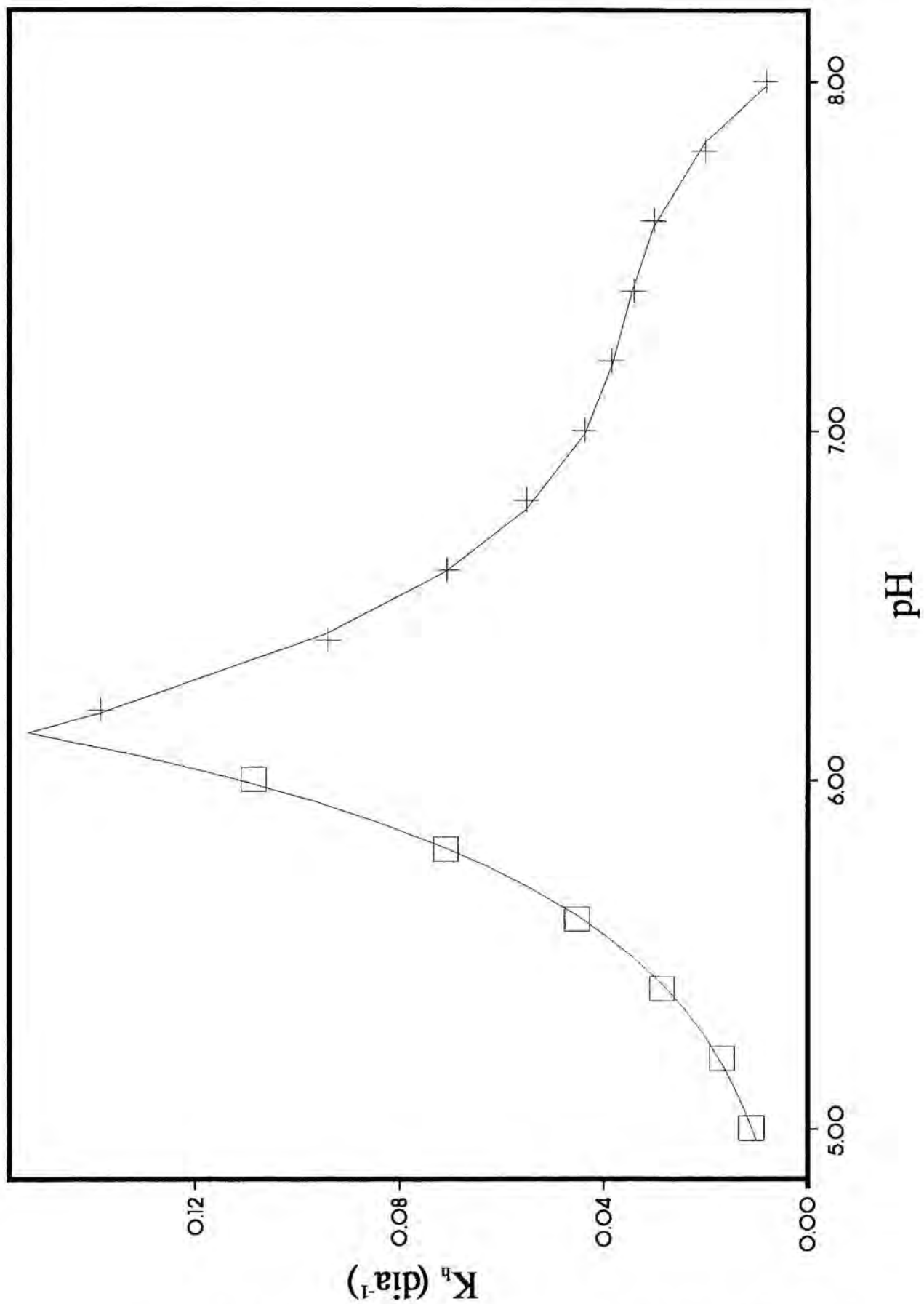


Figura 6.139. Ajust de la dependència de  $K_h$  amb el pH.

En aquest cas les constants són  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , i  $d$ , que després de l'ajust polinòmic prenen els valors indicats en l'expressió final que tot seguit s'indica:

$$K_n = -0,0561 \cdot \text{pH}^3 + 1,2337 \cdot \text{pH}^2 - 9,0611 \cdot \text{pH} + 22,2624 \quad (6.19)$$

Ara, el coeficient de regressió és de 0,9992, i  $K_n$  torna a venir donada en dies<sup>-1</sup>.

El punt de tall de les equacions 6.17 i 6.19 es situa en el valor de pH de 6,1348, proporcionant una  $K_n$  de 0,1526 dies<sup>-1</sup>. Així, per a valors del pH inferiors al punt de tall s'emprarà l'expressió 6.17, mentre que per a valors superiors s'emprarà l'igualtat 6.19.

La Figura 6.139 mostra els ajustos d'aquestes dues funcions a les dades experimentals. L'ajust per a pH inferiors al corresponent a la  $K_n$  màxima presenta els punts experimentals com a quadrats, mentre que l'ajust per a pH superiors els presenta en forma de creu. Les corbes ajustades s'han dibuixat en línies contínues tant l'una com l'altra. S'observa en aquesta figura la bona correspondència entre els valors experimentals i els ajustats.

## 6.4. PLANTA PILOT.

En aquesta secció s'exposen els resultats obtinguts en la digestió anaeròbica, discontinua en dues fases, realitzada en la planta pilot descrita en la secció 4.4. La durada de la part experimental ha estat de 58 dies quan, tant la producció de biogàs com la concentració d'AGV eren gairebé nul·les.

### 6.4.1. Seguiment del procés.

#### 6.4.1.1. Producció de biogàs.

La producció diària i acumulada de biogàs, mesurada en L a CN, per a l'hidrolitzador, el metanitzador, i el conjunt de la planta es recull en la Taula C.103 de l'Apèndix C. Les dades de producció acumulada de biogàs també s'ofereixen en forma gràfica en la Figura 6.140. Com pot apreciar-se s'ha obtingut una quantitat final de biogàs que és al voltant de 1000 vegades superior a l'obtinguda en els experiments en dues fases realitzats a nivell de laboratori (veure Taula 6.12). És a dir, aproximadament la mateixa relació que existia en la quantitat de substrat inicialment afegida als digestors.

De la Taula C.103 pot deduir-se que en aquesta planta es produeix al voltant d'un 58 % del biogàs en el metanitzador. Aquest percentatge és força similar al obtingut en el laboratori amb el S2<sub>III</sub> que operava a un cabal de recirculació similar.

En la Figura 6.140 s'observa una corba de producció de biogàs més regular en el cas dels metanitzadors que no pas en el dels hidrolitzadors. Aquest fet ja es feia evident en els treballs de laboratori, i ha estat comentat en el seu apartat corresponent.

En la mateixa Taula C.103 es presenta la composició del biogàs recollit, separant el que és procedent de cada fase del que és la composició mitja del biogàs total de la planta. Els percentatges en CH<sub>4</sub> i CO<sub>2</sub>, tant els globals com els corresponents als dos sistemes,

Producció acumulada de biogàs (L CN)

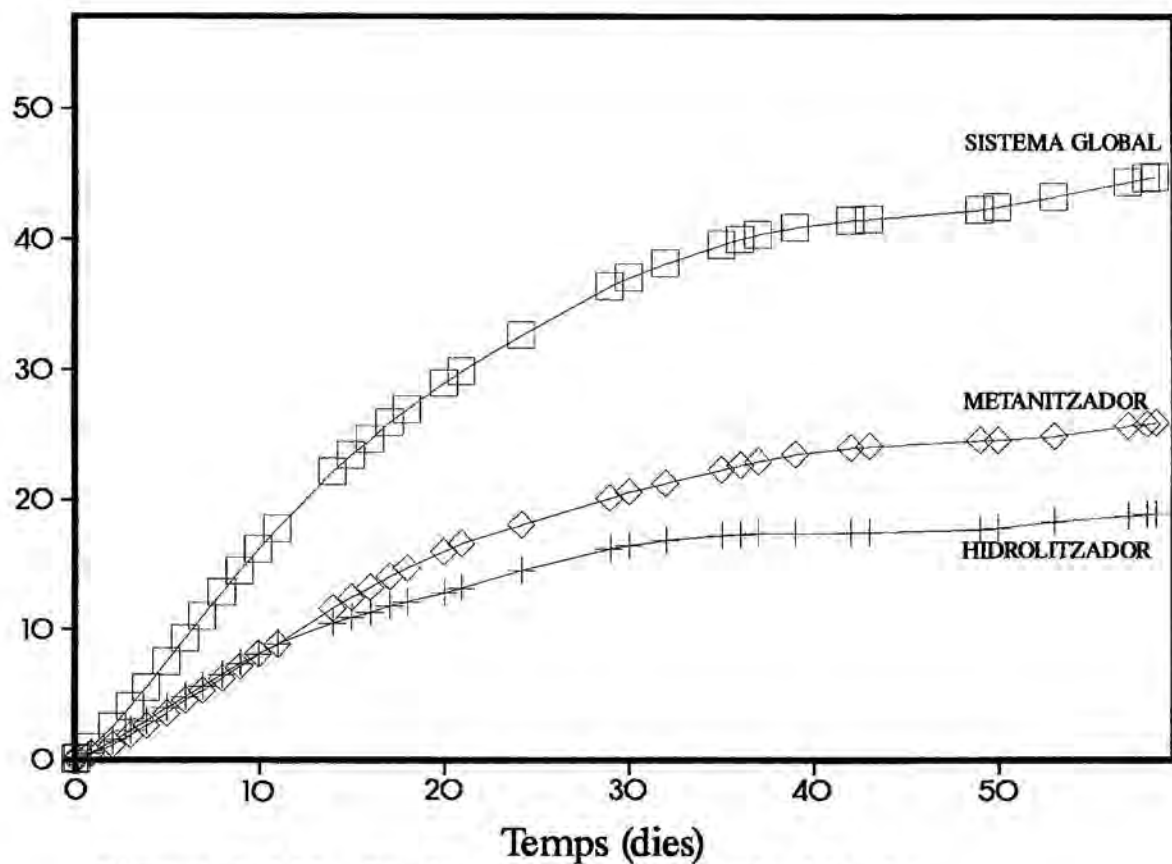


Figura 6.140. Producció acumulada de biogàs.

% CH<sub>4</sub>

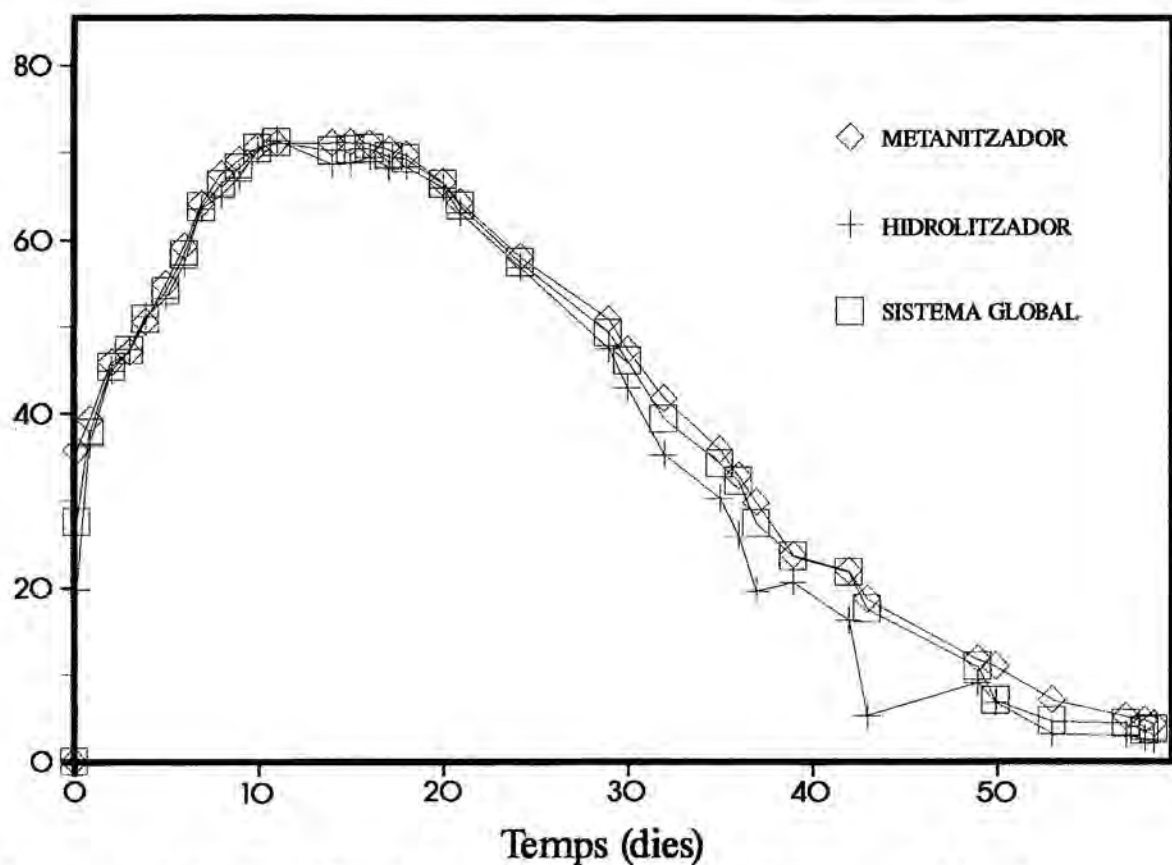


Figura 6.141. Perfil de concentració de CH<sub>4</sub> en el biogàs.

s'han representat gràficament en les Figures 6.141 i 6.142 respectivament.

El percentatge mig de  $\text{CH}_4$  en el biogàs total recollit és d'un 54 %, aproximadament el mateix que en cada fase per separat. Aquest percentatge és lleugerament inferior al trobat en el  $\text{S2}_{\text{III}}$  de la secció 6.2, però en aquesta planta pilot el cabal de recirculació també ha estat lleugerament superior.

El percentatge màxim de  $\text{CH}_4$  observat en el biogàs és aproximadament d'un 71 %, i ha estat assolit al voltant del dia 11 d'operació. Aquests valors són similars als que s'han trobat en el  $\text{S2}_{\text{III}}$  experimentat en el laboratori (veure Taula C.21).

Cap al final de la digestió el percentatge de  $\text{CH}_4$  es situa al voltant d'un 4 % i la producció de biogàs també és força baixa, pel que cal pensar que la digestió ha estat completada en un percentatge elevat. Aquesta concentració final en  $\text{CH}_4$  és inferior a la trobada en tots els experiments realitzats a nivell de laboratori. Als 41 dies d'operació (temps final per a les diferents sèries d'experiments realitzades en el laboratori) la concentració de  $\text{CH}_4$  era d'un 21 %, percentatge també inferior a la majoria dels assolits en els assajos de laboratori.

La Taula C.104 presenta la producció diària i acumulada de  $\text{CH}_4$ , així com la producció acumulada de  $\text{CO}_2$  per al sistema global i per a ambdues fases. Novament, la producció acumulada de  $\text{CH}_4$  s'expressa en termes de B; és a dir en L  $\text{CH}_4$  mesurats en CN per kg de  $\text{SV}_0$  afegit. Els valors de B també s'incorporen a la Taula C.104, i es representen gràficament en la Figura 6.143 per al sistema global i els dos subsistemes. La producció acumulada de  $\text{CH}_4$  obtinguda al final de la digestió en aquesta planta ha estat de 368,6 L  $\text{CH}_4$ /kg  $\text{SV}_0$ , que com en els experiments de laboratori queda dins del rang descrit en la bibliografia (veure secció 6.2.1.1.2). Aquesta B final és superior en uns 9 L  $\text{CH}_4$ /kg  $\text{SV}_0$  a la obtinguda en el laboratori amb el sistema de màxima producció ( $\text{S2}_{\text{III}}$ ), com pot comprobar-se en la Taula C.36. El valor de B per al mateix temps on van finalitzar aquells experiments és uns 5 L  $\text{CH}_4$ /kg  $\text{SV}_0$  superior (365,4 L  $\text{CH}_4$ /kg  $\text{SV}_0$ ). El valor de les B de l'hidrolitzador i del metanitzador són també del mateix ordre de les aconseguïdes en el laboratori amb el  $\text{S2}_{\text{III}}$ .

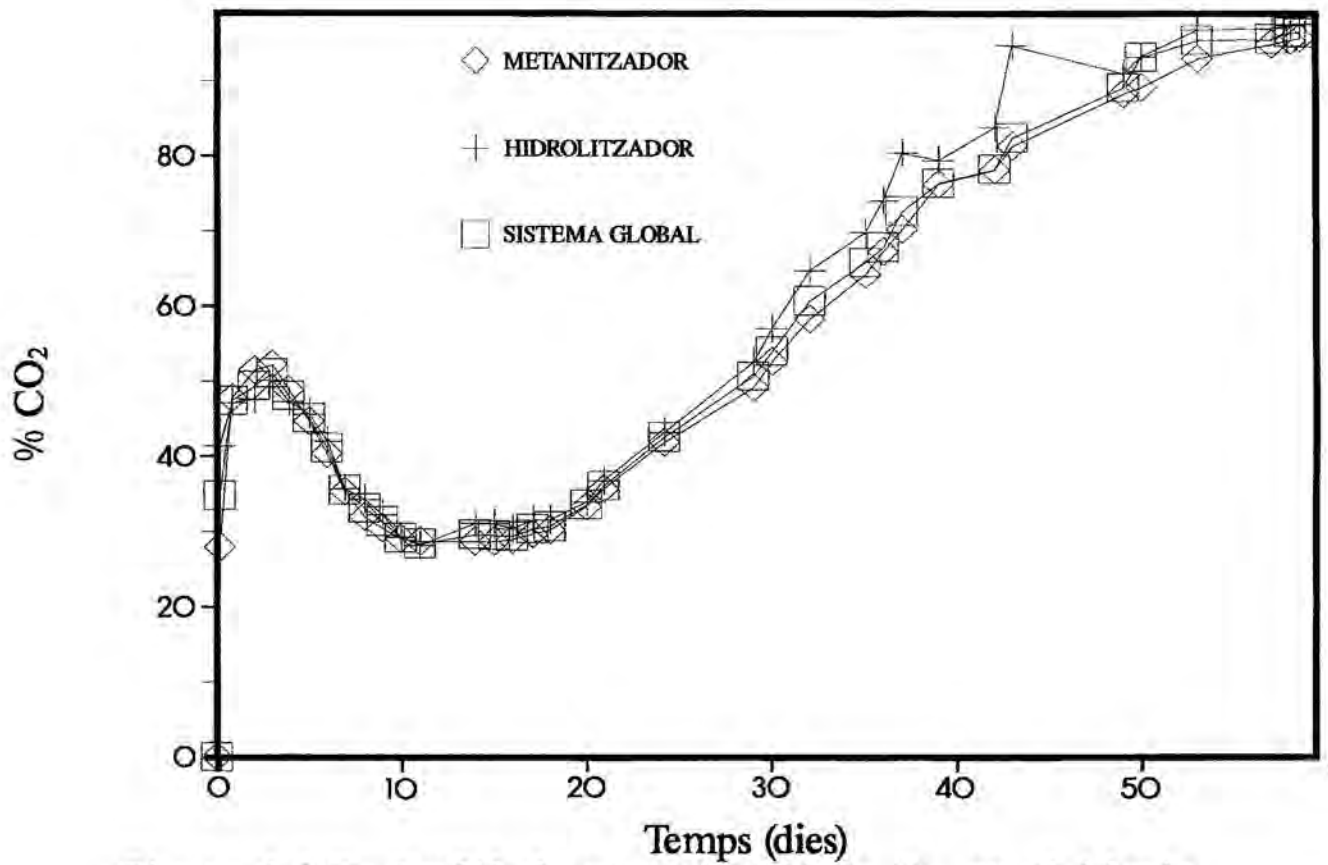


Figura 6.142. Perfil de concentració de  $\text{CO}_2$  en el biogàs.

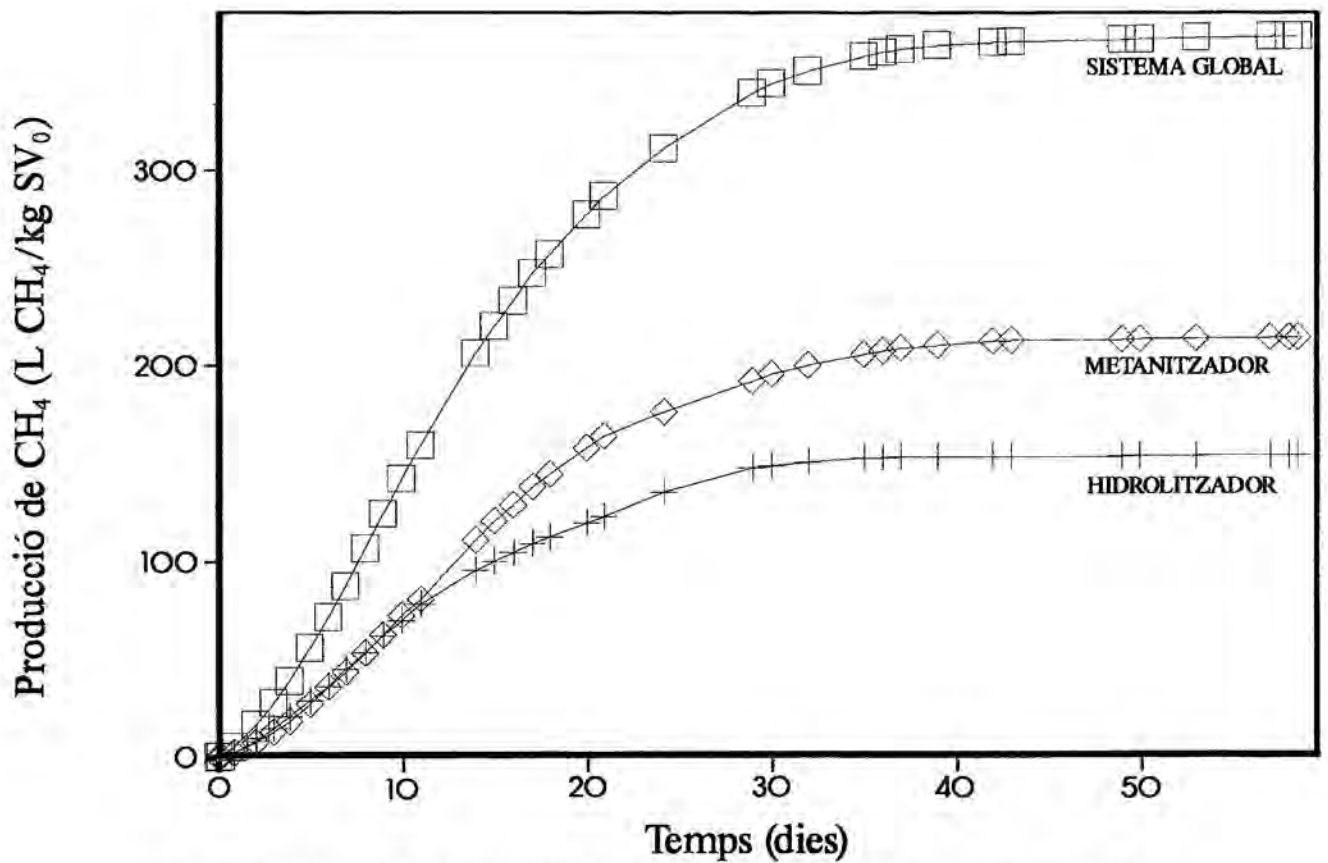


Figura 6.143. Producció de  $\text{CH}_4$  per unitat de  $\text{SV}_0$  (B).

#### 6.4.1.2. pH i AGV.

En les Taules C.105 i C.106 s'ofereixen els respectius valors mesurats del pH i les concentracions en ppm d'AGV, tant individual com globalment, per al lixiviat de l'hidrolitzador i del metanitzador. L'evolució d'aquestes dues variables s'observa també en les Figures 6.144 i 6.145, en el mateix ordre. S'aprecia una diferència de pH entre les dues fases superior a l'existent en els sistemes assajats en el laboratori, la qual cosa s'atribueix a una intercomunicació de microorganismes més dificultada en la planta pilot que en el laboratori; per bé que això provocaria una davallada en la producció de l'hidrolitzador i un augment en la del metanitzador que no s'ha constatat. Tot i això, el perfil de pH del metanitzador resulta una mica més suau que el de l'hidrolitzador. De les Taules C.105 i C.106 es desprèn que els valors de pH que segueix el metanitzador són molt similars als del sistema S2<sub>III</sub> experimentat en el laboratori, mentre que els que segueix l'hidrolitzador es distancien del sistema del laboratori en el darrer període de digestió.

Pel que fa als AGV també pot dir-se que el nivell d'àcids assolit per l'hidrolitzador i el metanitzador és similar al del S2<sub>III</sub> assajat en el laboratori, però una mica més elevats cap al final de la digestió, fruit de la lleugera disminució dels temps de retenció hidràulics. També hi ha força coincidència en la distribució dels valors màxims d'AGV, tot i que s'hagin desplaçat 2 dies per el motiu ja esmentat.

#### 6.4.1.3. Sòlids.

En la Taula C.107 s'exposen els percentatges trobats en els lixiviats d'ambdues fases, en STS, SVS, ST, i SV. Aquestes dades es representen també en les Figures 6.146 i 6.147. La primera mostra les concentracions en ST i SV, mentre que la segona presenta les de STS i SVS. En aquestes figures s'observa el mateix comportament decreixent dels sòlids que ja s'observava en les corresponents als experiments de laboratori, però cal destacar que els valors són força més baixos que els obtinguts en el laboratori. Aquesta disminució de la concentració de sòlids en el lixiviat ve donada perquè, així com en



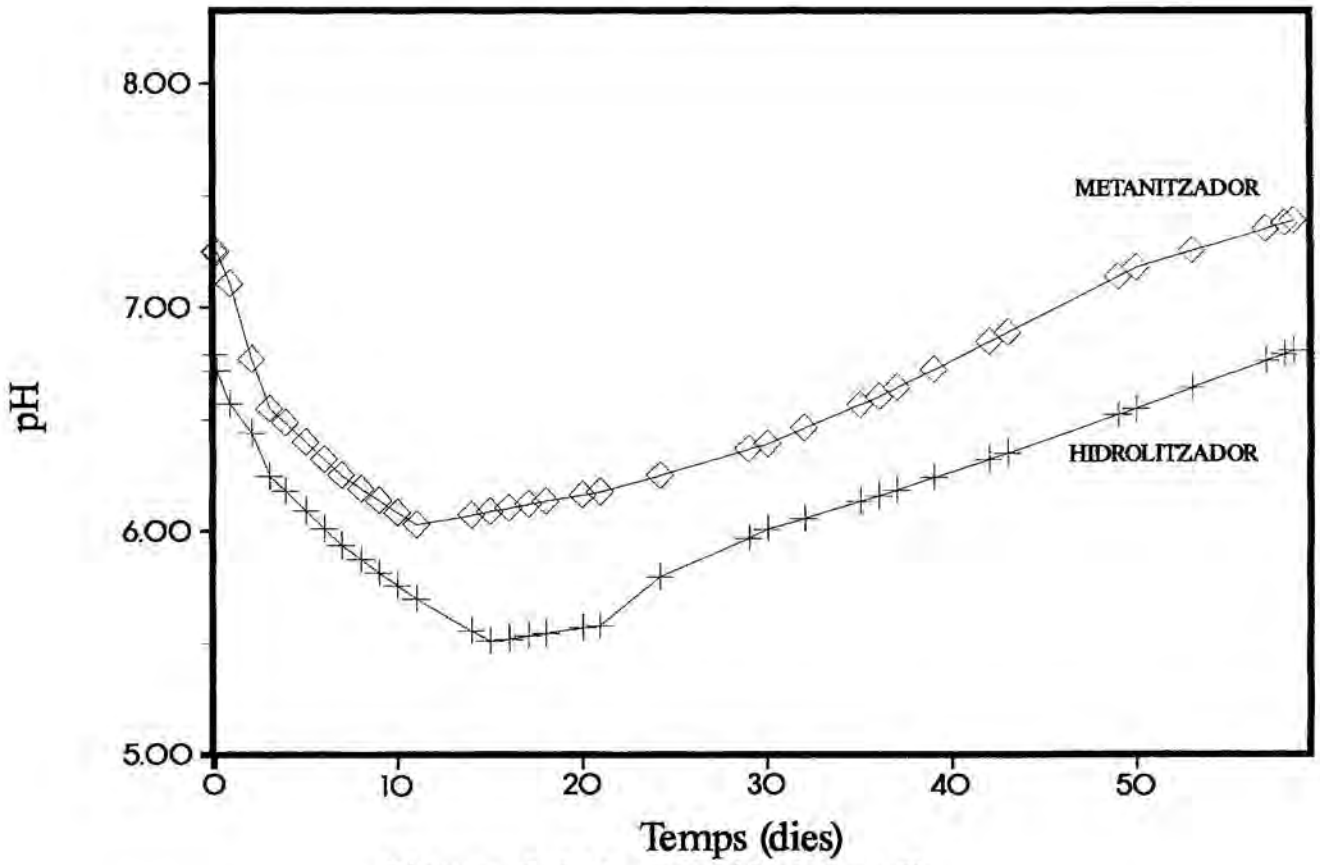


Figura 6.144. Perfil dels pH.

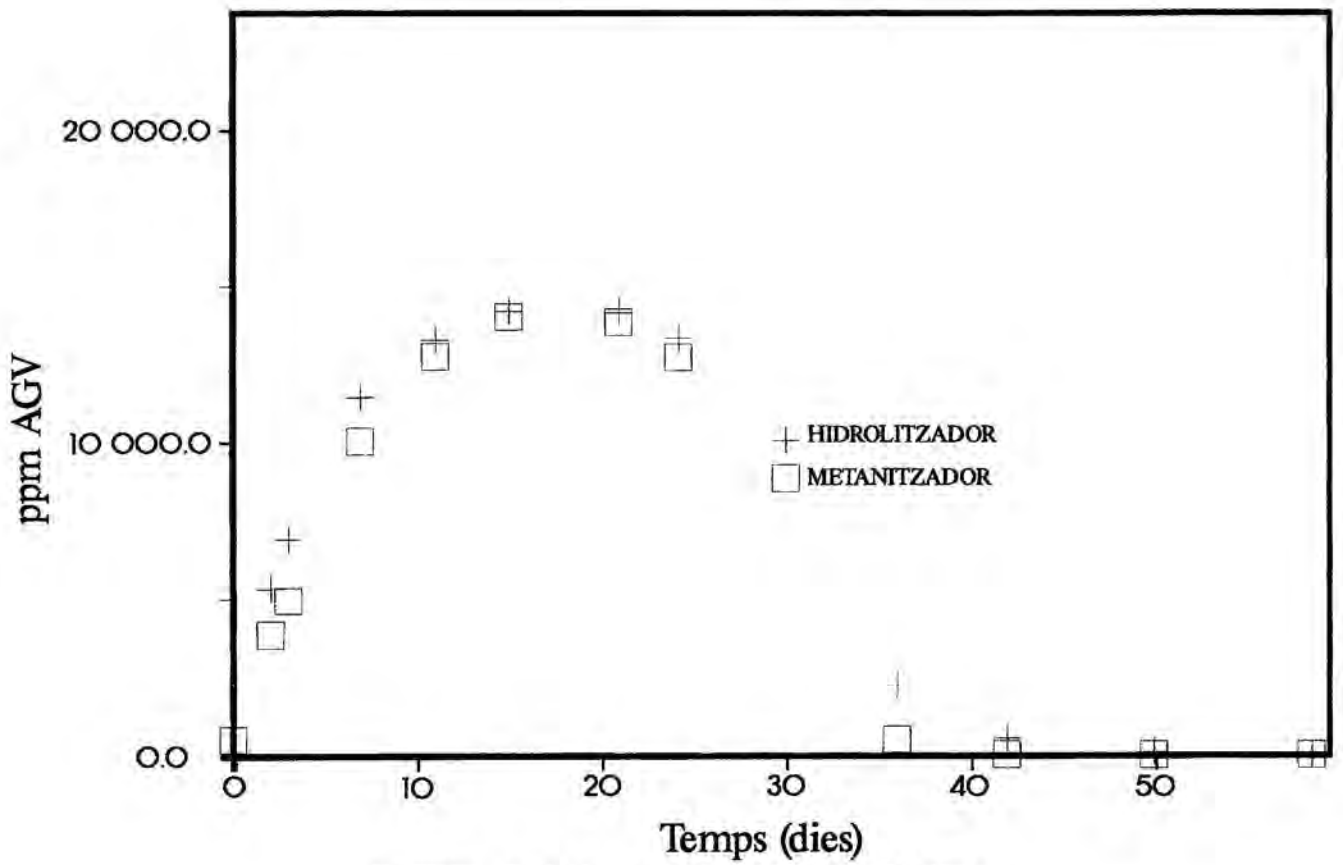


Figura 6.145. Concentració d'AGV.

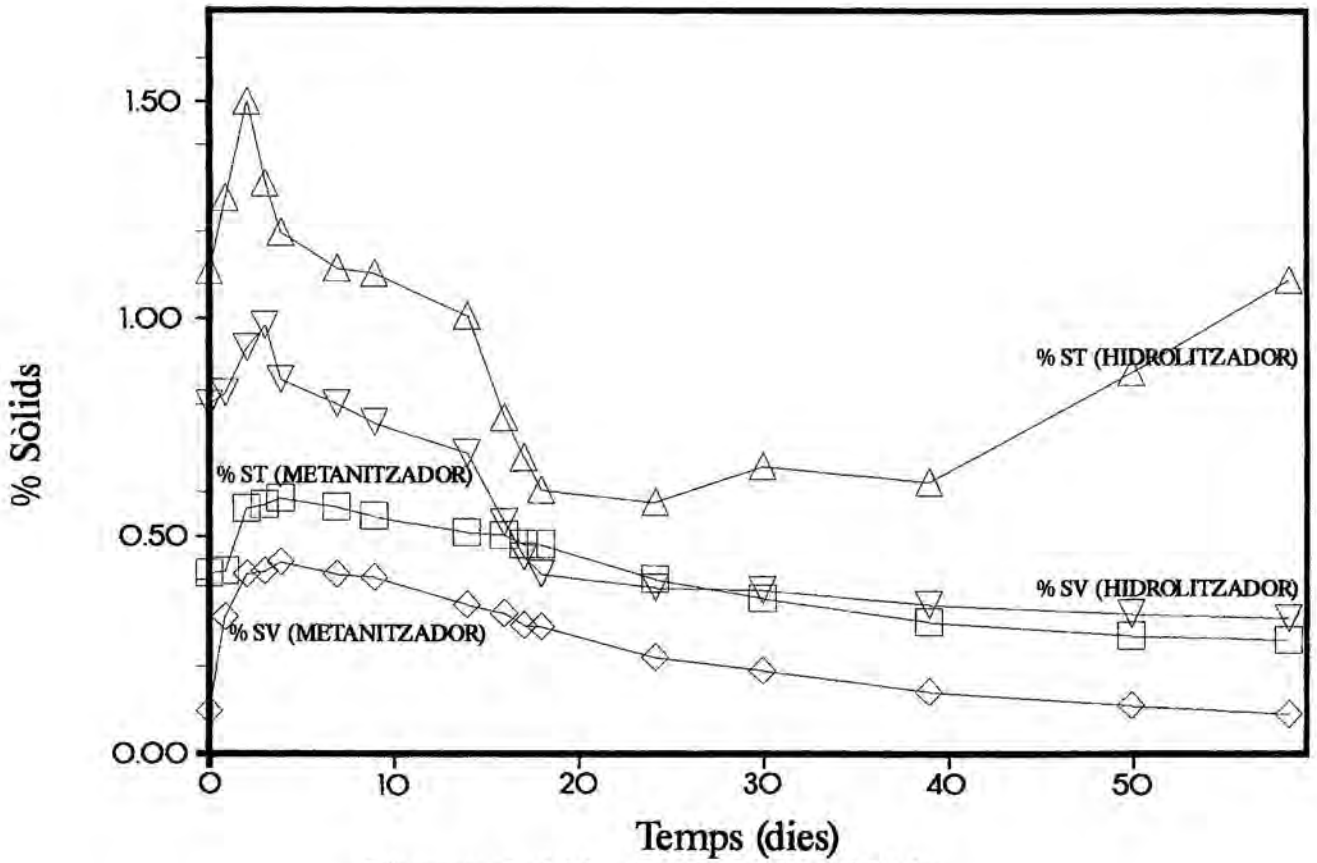


Figura 6.146. Perfil de sòlids.

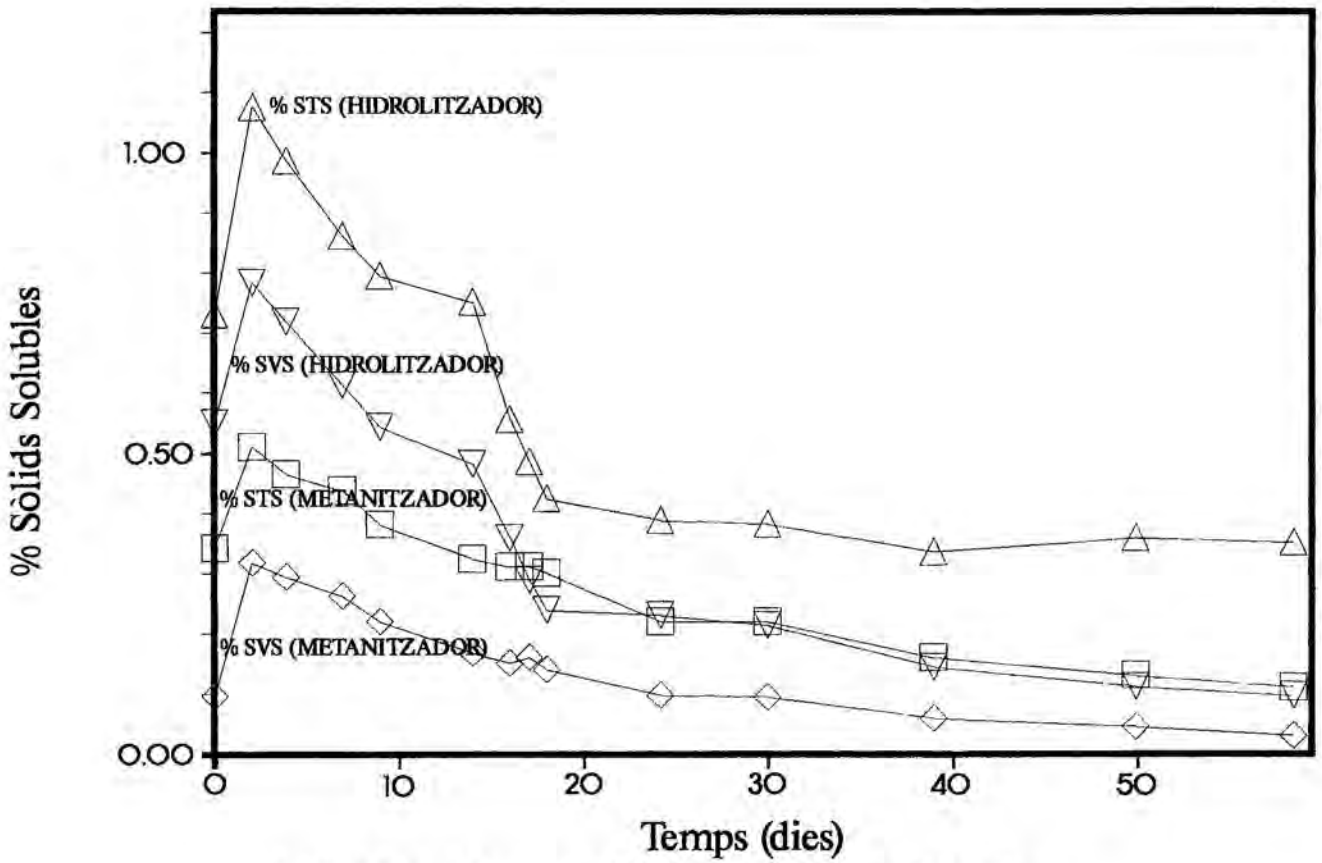


Figura 6.147. Perfil de sòlids solubles.

el laboratori la recirculació era discontinua i per tant acumulava sòlids; en aquesta planta la recirculació va ésser contínua, de manera que no s'acumulen sòlids ni al fons dels digestors ni a les canonades.

#### 6.4.2. Estudi del perfil de temperatures en les dues fases.

La Taula 6.33 presenta les dades de temperatura recopilades al llarg de l'experimentació en la planta pilot. T3 i T4 corresponen a la part superior de l'hidrolitzador i metanitzador respectivament, T1 i T6 corresponen a les respectives parts inferiors, i les parts centrals de l'hidrolitzador i del metanitzador venen representades per T2 i T5 respectivament. La ubicació física de les sondes de temperatura es descriu en les seccions 4.4.1.1 i 4.4.1.3. Cal recordar que el bescanviador de calor és ubicat entre les sondes T1 i T6.

En el cas de l'hidrolitzador, pot observar-se que la temperatura de la part superior presenta moltes fluctuacions. Aquest fet ve provocat perquè la sonda que enregistra aquesta temperatura ha estat situada just en el límit entre el líquid i el gas, el que fa que la temperatura mesurada sigui menor i, a més, no sigui constant. Aquesta zona del digestor és la que rep l'efluent del metanitzador, que probablement es refredi per les canonades i en el sistema distribuïdor de l'hidrolitzador.

Les zones mitja i inferior de l'hidrolitzador mantenen una temperatura similar, entre 33 i 34 °C, a partir del moment en que la massa líquida s'ha escalfat suficientment, el que succeix en el dia 7 - 8 d'operació. Però aquesta temperatura és lleugerament més elevada de la que es presenta en la part superior d'aquest digestor, el que confirma l'exotèrmia de les reaccions d'hidròlisi.

Les temperatures observades en el metanitzador no presenten variacions importants. A l'entrada, T6, és lleugerament més elevada per l'acció del bescanviador de calor sobre el lixiviat recirculat. La temperatura al centre del metanitzador (T5) és al voltant de

**TAULA 6.33. Temperatures a diferents nivells dels digestors (°C).**

temps (dies)	hidrolitzador			metanitzador		
	T1	T2	T3	T4	T5	T6
0,00	24,2	30,9	30,0	35,2	35,1	35,3
0,13	26,6	25,8	25,7	30,9	32,1	33,4
0,84	29,2	29,2	28,2	29,4	30,6	30,4
2,04	30,3	30,1	30,0	32,9	33,0	33,3
3,01	32,0	31,9	30,0	34,2	34,2	34,3
5,95	32,2	32,1	32,0	35,0	35,1	35,2
7,95	32,6	32,5	32,0	35,0	35,1	35,3
8,95	33,4	32,4	32,7	35,1	35,1	35,2
9,97	33,1	32,9	30,1	35,1	35,1	35,2
10,95	33,3	33,3	31,1	35,1	35,1	35,2
13,96	32,5	32,6	31,1	34,3	34,3	34,5
14,95	33,0	32,8	31,7	35,0	35,0	35,2
15,95	33,8	33,2	33,1	34,8	34,9	35,1
17,05	33,3	33,4	31,3	35,0	35,0	35,2
17,94	33,3	33,3	28,1	34,8	35,0	35,1
20,88	33,3	33,3	32,6	35,0	35,1	35,2
24,14	33,6	33,6	27,7	35,1	35,1	35,2
28,94	33,0	33,1	28,5	35,0	35,0	35,2
29,96	34,3	33,2	33,3	34,6	35,0	35,2
31,96	33,4	32,9	32,8	34,8	34,8	35,0
34,95	33,3	33,3	30,7	34,9	35,1	35,2
35,95	33,4	33,4	33,9	35,0	35,1	35,2
36,95	33,5	33,6	30,9	34,8	35,0	35,1
38,95	33,9	33,6	34,5	35,0	35,0	35,2
41,95	34,2	34,0	33,7	35,0	35,2	35,2
42,95	33,7	33,9	28,7	34,9	35,0	35,2
48,95	33,9	34,0	29,4	34,9	35,0	35,1
49,92	34,1	34,1	28,3	35,1	35,0	35,2
52,94	34,1	34,1	30,0	35,0	35,0	35,2
56,96	34,1	34,1	31,7	35,1	35,0	35,2
57,96	34,1	34,2	30,7	35,0	35,1	35,2

0,1 °C menor que T6, i aproximadament la mateixa diferència es troba entre T4 i T5.

### 6.4.3. Balanç de matèria.

#### 6.4.3.1. Balanç global de matèria.

De les dades presentades en la secció 5.4.2.2 es desprèn que la massa total inicialment afegida a l'hidrolitzador era de 1906,5 kg. Les quantitats recollides al final del procés de digestió han estat de 1404,3 kg, en forma de residu líquid, i de 441,6 kg, en forma de residu sòlid. La suma d'ambdues quantitats és de 1845,9 kg. Tenint en compte la quantitat de biogàs produïda (57,0 kg) i que les mostres preses per a realitzar les anàlisis pertinents no han estat reposades als digestors, la diferència de 3,6 kg amb la quantitat afegida inicialment permet donar per tancat el balanç global de matèria.

#### 6.4.3.2. Balanços parcials.

A més del balanç global de matèria s'ha efectuat un balanç de ST i un balanç de SV en l'hidrolitzador.

Novament, en la secció 5.4.2.2 es donen les dades per a calcular les quantitats inicials d'aquests dos components: 78,9 kg de ST i 65,2 kg de SV.

La concentració de ST en el residu líquid era del 0,37 %, el que proporciona 5,2 kg de ST en aquest residu. Igualment, si la concentració trobada en el residu sòlid no digerit era del 3,62 %, la quantitat final de ST present en aquest residu és de 16,0 kg. La suma dels ST d'ambdues fraccions és de 21,2 kg de ST, quantitat que sumada a la de biogàs recollit fa un total de 78,2 kg de ST. La petita diferència entre la quantitat inicial i la recollida finalment de ST (0,7 kg ST), bé com a tals bé en forma de gas, permet tancar el balanç parcial de ST.

Pel que fa a la concentració de SV en els ST dels residus líquid i sòlid, aquesta fou del 20,9 % i del 85,2 % respectivament. Aquestes dades proporcionen uns parcials de 1,1 kg de SV en la fracció líquida i de 6,8 kg en la sòlida. La suma d'ambdues quantitats i la producció de biogàs és de 64,9 kg, que també permet tancar el balanç parcial de SV, amb un marge de 0,3 kg de SV.

#### 6.4.4. Cinètica del procés.

En aquesta secció s'han ajustat els mateixos models que en la secció 6.2.3 per als experiments a nivell de laboratori. El càlcul de  $B_0$  també s'efectua seguint el mateix sistema gràfic.

Representant les dades de B de la Taula C.104, s'obté la Figura 148. Ajustant els tres darrers punts experimentals del gràfic es troba un valor per a  $B_0$  de  $378,10 \pm 0,27$ , un pendent de  $-552,9$ , i un coeficient de regressió,  $r$ , de  $0,998$ . Aquests valors han estat calculats expressant el temps en dies. D'aquestes dades pot apreciar-se com el pendent conforma una recta (representada en el gràfic en forma de línia contínua) molt més plana que en els experiments realitzats en el laboratori. Això és així perquè s'ha allargat el temps d'operació per tal d'arribar als darrers dies amb una producció molt baixa de biogàs. Per aquest mateix motiu, la  $B_0$  resulta lleugerament menor que les exposades en la Taula 6.20.

L'ajust del model de primer ordre, segons l'equació 6.3 i amb la funció objectiu 6.5, proporciona una constant,  $k$ , de  $0,0743 \text{ dia}^{-1}$ . L'ordenada a l'origen ajustada per mínims quadrats és de  $0,1019$ , i el coeficient de regressió és de  $0,9817$ . Amb això s'obté una suma de diferències de quadrats (SQ), per a aquest model, de  $0,1159$ , similar a les ja obtingudes en els assajos a nivell de laboratori. Com s'aprecia en la Figura 6.149, i ja donen a entendre els valors de  $r$  i SQ, l'ajust no resulta satisfactori.

L'ajust del model de Monod a la funció 6.8 es realitza amb la mateixa funció objectiu (equació 6.5) que per al model de primer ordre, i emprant el programa ja descrit en la secció 6.2.3.2.1. Ara

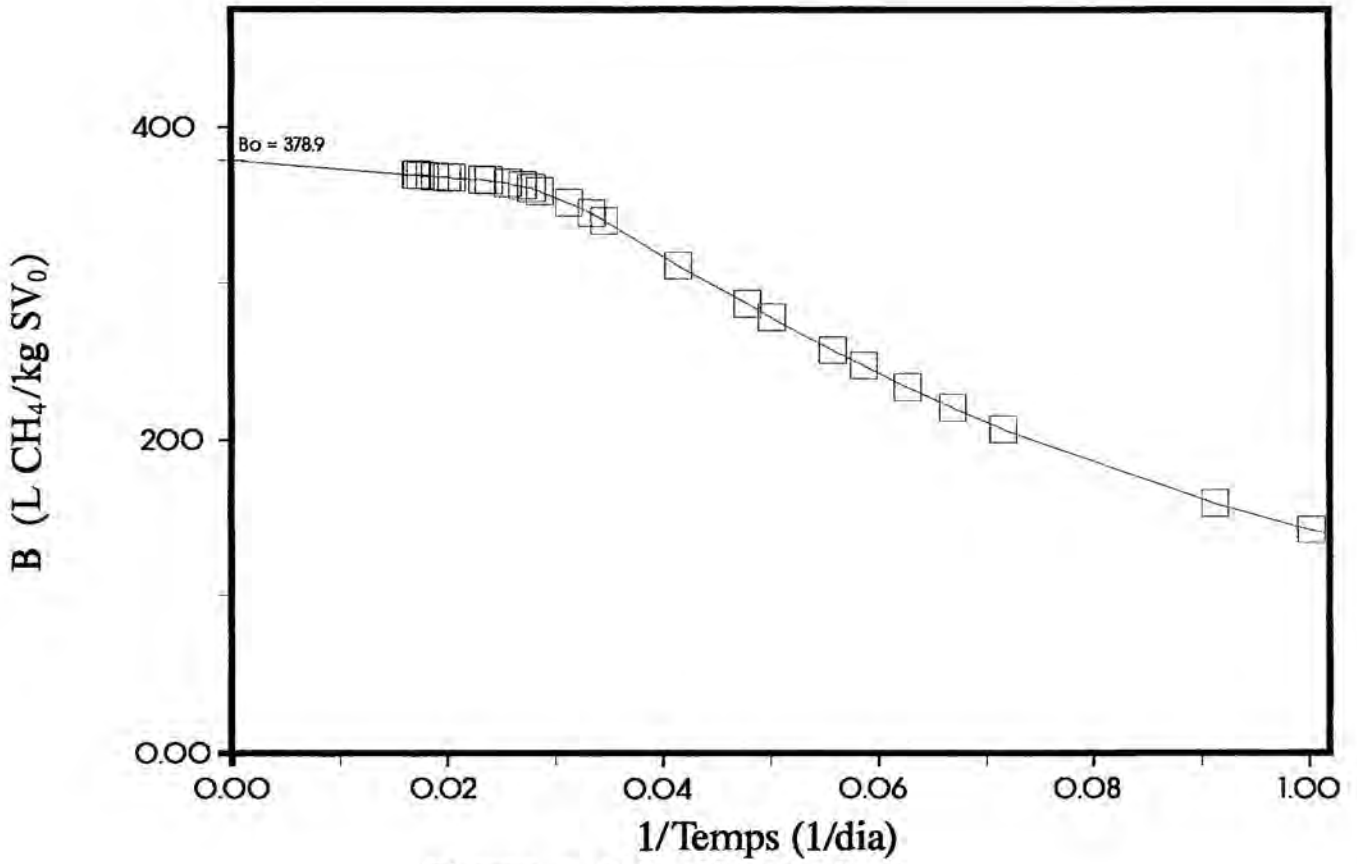


Figura 6.148. Càlcul de  $B_0$ .

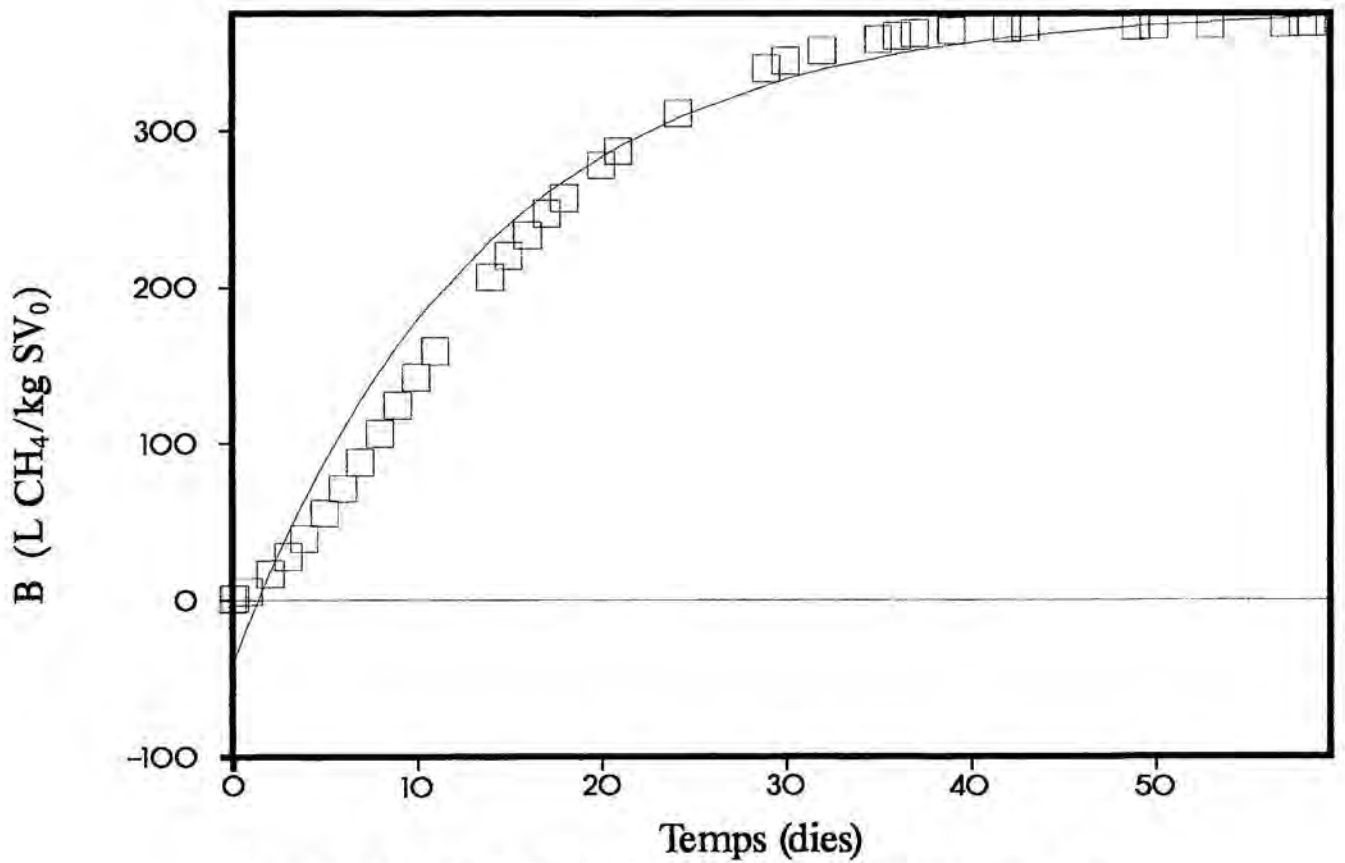


Figura 6.149. Ajust del model de primer ordre.

cal tenir en compte les noves constants de la planta, fàcilment deduïbles de la Taula 5.11:

$$S_o = 2,4971 \cdot 10^{-2} \text{ kg/L}$$

$$X_o = 5,5425 \cdot 10^{-4} \text{ kg/L}$$

El resultat de l'ajust d'aquest model (veure Figura 6.150) proporciona les següents constants:

$$\mu_{\max} = 0,3476 \text{ dies}^{-1}$$

$$Y = 0,0431 \text{ kg microorganismes/kg SV}$$

$$K_S = 0,1081 \text{ kg SV/L}$$

oferint una suma de diferències al quadrat de  $1,27 \cdot 10^{-2}$ , que és inferior a la proporcionada per el model de primer ordre, i que també és del mateix ordre que les ja obtingudes a escala de laboratori.

L'ajust del model de Chen i Hashimoto a l'expressió 6.10 també es realitza amb la funció objectiu representada per la igualtat 6.5, i amb el mateix programa ja descrit en la secció 6.2.3.2.1. Les constants del sistema són, òbviament, les mateixes que en l'ajust del model de Monod.

L'optimització del model de Chen i Hashimoto dona lloc a la corba representada en la Figura 6.151, que com en els anteriors casos presenta els punts experimentals en forma de quadrats i la funció ajustada com una línia contínua. Els paràmetres d'aquesta corba ajustada són:

$$\mu_{\max} = 0,3337 \text{ dies}^{-1}$$

$$Y = 0,4459 \text{ kg microorganismes/kg SV}$$

$$K = 3,4360 \text{ kg SV/L}$$

donant lloc a una suma de diferències al quadrat de  $2,41 \cdot 10^{-3}$ , inferior a la proporcionada per els anteriors models, i que també és del mateix ordre que les ja obtingudes a escala de laboratori.

Amb aquestes dades es conclou que, com s'esperava, el model que millor descriu la realitat és el de Chen i Hashimoto. A més, els valors de les constants ajustades són de l'ordre predit per els



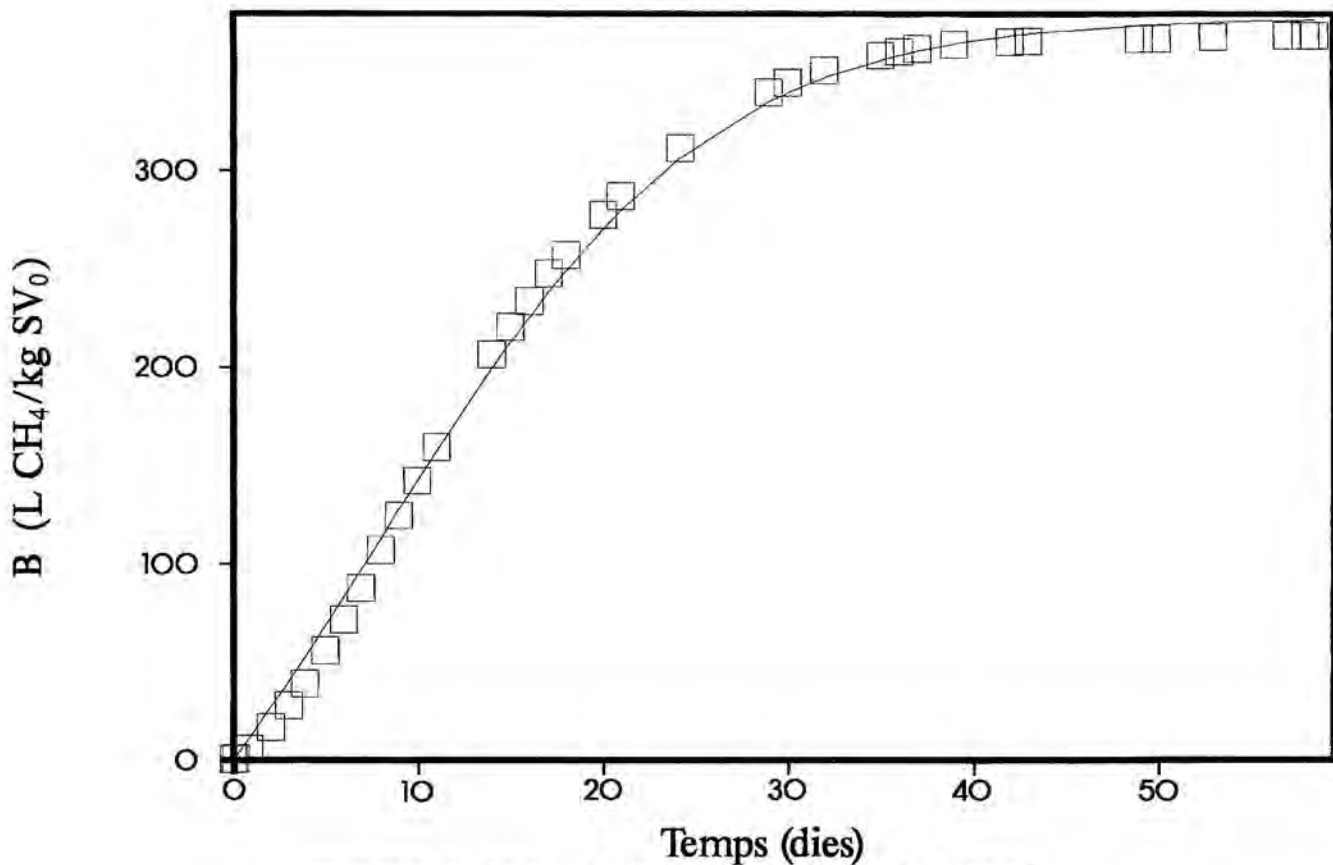


Figura 6.150. Ajust del model de Monod.

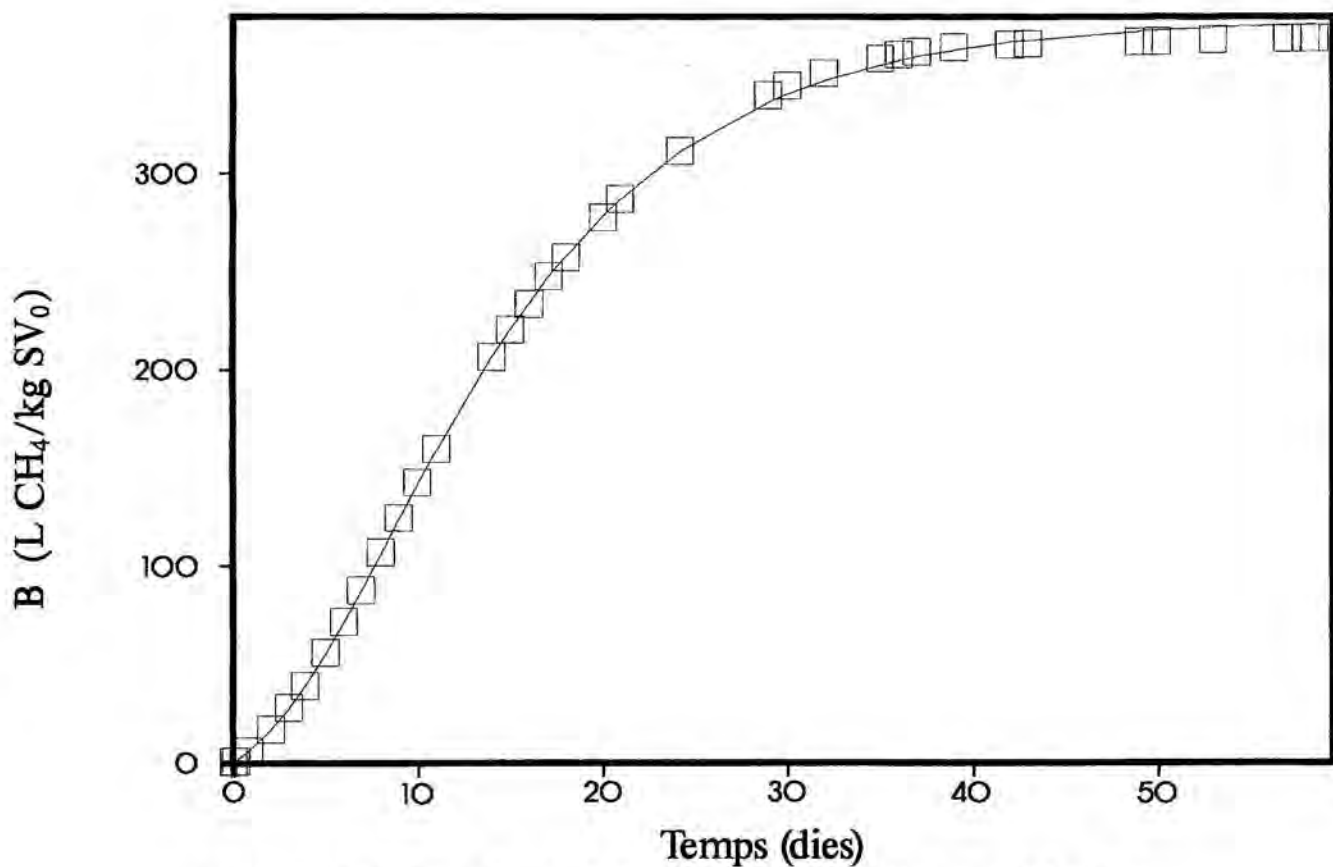


Figura 6.151. Ajust del model de Chen i Hashimoto.

models assajats en el laboratori, concordant amb les previsions de les Figures 6.134, 6.136, i 6.138. Lògicament, l'ajust dels models en aquesta planta proporciona uns valors similars als que el S<sub>2,111</sub> offeria en el laboratori.

### 6.5. ESTUDI DEL MODEL CINÈTIC EN DUES FASES.

En aquesta secció s'aplica un model cinètic, proposat per J. Mata-Àlvarez (1987), que té en compte les dues etapes de la digestió anaeròbica: hidrolítica i metanogènica. El model triat considera que la conversió de la matèria orgànica en AGV (hidròlisi + acidogènesi) té lloc exclusivament en l'hidrolitzador, mentre que la metanogènesi dels AGV pot tenir lloc en qualsevol de les dues fases.

Les expressions bàsiques del model considerat són les exposades anteriorment en la secció 2.4.8 (equació 2.76 per a l'hidrolitzador i equació 2.77 per al metanitzador).

El desenvolupament d'aquestes expressions és fruit de l'establiment dels respectius balanços d'AGV en l'hidrolitzador i el metanitzador.

#### 6.5.1. Balanç d'AGV en l'hidrolitzador.

Assumint que el comportament de l'hidrolitzador és del tipus tanc agitat, el balanç d'àcids en l'hidrolitzador obliga a considerar els quatre termes que a continuació es detallen.

El terme d'acumulació d'AGV en l'hidrolitzador pot expressar-se com segueix:

$$dAGV_n/dt \quad (6.20)$$

L'entrada i sortida d'àcids en l'hidrolitzador, que únicament té lloc per efecte de la recirculació, ve donada per l'expressió:

$$(AGV_m - AGV_h)/TRHH \quad (6.21)$$

La conversió de la matèria orgànica, assimilada als SV, en àcids grassos volàtils, considerant com un tot les etapes hidrolítica i acidogènica, dóna lloc a l'estudi realitzat en la secció 6.3.3, i anomenat globalment com procés d'hidròlisi. En la mateixa secció s'ha evidenciat que aquest procés global segueix l'equació 6.11:

$$(dSV/dt) = - K_h \cdot SV \quad (6.22)$$

on  $K_h$  és la constant d'hidròlisi, que depèn del pH d'acord amb les expressions 6.17 i 6.19.

En aquesta expressió 6.22 pot considerar-se el producte (AGV); i per tant, el terme de generació d'AGV pot escriure's com:

$$- (dSV/dt) = (dAGV/dt) = K_h \cdot SV \quad (6.23)$$

Per a descriure l'eliminació d'àcids per metanogènesi s'emprarà el model de Monod. Tot i que si es considera el procés global de les dues fases s'ajusta millor el model de Chen i Hashimoto, com ja s'ha comentat en la secció 6.2.3.4, la majoria d'autors coincideixen en afirmar que per a una fase el model de Monod és el que proporciona millors resultats.

Amb això, el terme de metanogènesi dels AGV, en l'hidrolitzador, vindrà donada per l'expressió 2.71 (W. Gujer i A. J. B. Zehnder, 1983<sup>a</sup>; M. Henze i P. Harremoës, 1983), a saber:

$$- \frac{dAGV_h}{dt} = \frac{K_{mh} \cdot AGV_h \cdot X_h}{K_{sh} + AGV_h} \quad (6.24)$$

on  $AGV_h$  és la concentració d'àcids grassos volàtils en l'hidrolitzador,  $K_{mh}$  i  $K_{sh}$  són les constants cinètiques del model per a l'hidrolitzador, i  $X_h$  és la concentració de microorganismes en el digestor representatiu de la fase en qüestió.

### 6.5.2. Balanç d'AGV en el metanitzador.

Si es suposa que el metanitzador es comporta també com un tanc perfectament agitat, el balanç d'àcids grassos volàtils en aquest digestor podrà descriure's amb una expressió similar a la de l'hidrolitzador, amb l'absència del terme d'hidròlisi del substrat. D'aquesta manera, per al balanç d'àcids en el metanitzador caldrà considerar tres termes.

El primer d'ells, a l'igual de l'hidrolitzador, és el terme d'acumulació d'àcids grassos volàtils en el metanitzador, el qual s'expressarà com:

$$dAGV_m/dt \quad (6.25)$$

El segon terme serà el d'entrada i sortida d'àcids. De forma similar al mateix terme desenvolupat per a l'hidrolitzador, el terme que descriu l'entrada i sortida d'AGV en el metanitzador pot posar-se com:

$$(AGV_n - AGV_m)/TRHM \quad (6.26)$$

Novament la conversió dels àcids grassos volàtils en biogàs es representa per l'expressió de Monod. Així, el terme de metanogènesi dels AGV en el metanitzador, vindrà donada per la expressió 2.72 (W. Gujer i A. J. B. Zehnder, 1983<sup>a</sup>; M. Henze i P. Harremoes, 1983); a saber:

$$- \frac{dAGV_m}{dt} = \frac{K_{mm} - AGV_m - X_m}{K_{sm} + AGV_m} \quad (6.27)$$

on  $AGV_m$  és la concentració d'àcids grassos volàtils en el metanitzador,  $K_{mm}$  i  $K_{sm}$  són les constants cinètiques del model per al metanitzador, i  $X_m$  és la concentració de microorganismes en aquest digestor.

### 6.5.3. Expressions dels balanços d'AGV.

Arribat aquest punt, es realitza la hipòtesi simplificadora de considerar les constants del model de Monod,  $K_{sH}$  i  $K_{sm}$ , iguals i independents del pH, ambdues s'anomenaran  $K_s$ . Alhora, també es consideren iguals ( $K_m$ ) les constants cinètiques de metanització,  $K_{mH}$  i  $K_{mm}$ , però aquestes es contempen com una funció del pH del medi, que es suposa el causant directe del nivell de metanització assolit en cadascuna de les fases.

Així, els balanços d'AGV en l'hidrolitzador i el metanitzador quedaran com:

$$\frac{dAGV_H}{dt} = \frac{AGV_m - AGV_H}{TRHH} + K_H \cdot SV - \frac{K_m \cdot AGV_H \cdot X_H}{K_s + AGV_H} \quad (6.28)$$

$$\frac{dAGV_m}{dt} = \frac{AGV_H - AGV_m}{TRHM} - \frac{K_m \cdot AGV_m \cdot X_m}{K_s + AGV_m} \quad (6.29)$$

#### 6.5.3.1. Balanç de sòlids volàtils.

Donada la dificultat que presenta conèixer la concentració dels sòlids volàtils que resten per degradar en cada moment, el terme SV de l'expressió 6.28 caldrà relacionar-lo amb altres variables conegudes o de més fàcil mesura.

En qualsevol moment donat pot establir-se un balanç de sòlids volàtils, on la quantitat de SV que resta per hidrolitzar serà igual a la quantitat inicial de sòlids volàtils ( $SV_0$ ) menys la suma de la quantitat de biogàs produïda per el sistema global fins aquest moment (P), i de la quantitat d'AGV present en el sistema global. Matemàticament, i expressant tots els termes en unitats massiques, aquest balanç de SV s'escriu com:

$$SV = SV_0 - P - (AGV_H + AGV_m) \quad (6.30)$$

Si es desitja conèixer la concentració de SV en l'hidrolitzador, només cal dividir el resultat d'aquesta equació 6.30 del volum de l'hidrolitzador.

### 6.5.3.2. Concentració de microorganismes.

També les concentracions de microorganismes en l'hidrolitzador i el metanitzador en un moment donat,  $X_h$  i  $X_m$ , són variables de difícil mesura. Per això caldrà expressar-les en funció d'altres variables més fàcilment avaluable.

Aplicant l'equació del rendiment (2.17) als AGV, per a llur transformació en biogàs en les dues fases, s'obté:

$$\frac{dX_h}{dt} = - Y_h \left[ \frac{dAGV_h}{dt} \right]_h \quad (6.31)$$

$$\frac{dX_m}{dt} = - Y_m \left[ \frac{dAGV_m}{dt} \right]_m \quad (6.32)$$

on  $Y_h$  i  $Y_m$  són les constants del rendiment per a l'hidrolitzador i el metanitzador respectivament.

Si s'anomena  $X_{oh}$  i  $X_{om}$  als valors inicials d'aquestes variables, de valors coneguts mercès a les anàlisis realitzades en els inòculs inicials; si es suposa que les dues constants del rendiment són iguals entre sí ( $Y_h = Y_m = Y$ ); i si es té en compte que la desaparició d'àcids grassos volàtils només dóna lloc al biogàs; llavors, les expressions 6.31 i 6.32 es poden escriure, en unitats màssiques, en la forma integrada següent:

$$X_h = X_{oh} + Y \cdot P_h \quad (6.33)$$

$$X_m = X_{om} + Y \cdot P_m \quad (6.34)$$

on  $P_h$  i  $P_m$  són les produccions acumulades de biogàs, mesurades en l'hidrolitzador i el metanitzador respectivament.

Com en el cas de l'equació 6.30, si es desitja conèixer la concentració bacteriana, en qualsevol moment, en l'hidrolitzador o en el metanitzador, només cal dividir  $X_h$  o  $X_m$  del volum del digestor corresponent.

### 6.5.3.3. Expressions finals dels balanços.

Amb les hipòtesis de treball comentades, poden combinar-se les darreres equacions per a obtenir les expressions finals del balanç d'AGV en l'hidrolitzador i el metanitzador:

$$\frac{dAGV_h}{dt} = \frac{AGV_m - AGV_h}{TRHH} + K_h \cdot (SV_o - P - AGV_h - AGV_m) - \frac{K_m \cdot AGV_h \cdot (X_{oh} + Y \cdot P_h)}{K_s + AGV_h} \quad (6.35)$$

$$\frac{dAGV_m}{dt} = \frac{AGV_h - AGV_m}{TRHM} - \frac{K_m \cdot AGV_m \cdot (X_{om} + Y \cdot P_m)}{K_s + AGV_m} \quad (6.36)$$

Aquestes dues darreres expressions són les que s'ajustaran a les dades experimentals de les seccions 6.2 i 6.4.

### 6.5.4. Programa per a l'ajust del model de dues fases.

El programa dissenyat per a l'optimització de les funcions 6.35 i 6.36, s'ha integrat amb el descrit en la secció 6.2.3.2.1, pel que també s'ha escrit en GFA-BASIC (v. 3.50). El llistat complet d'aquest programa, previ a la compilació, és el presentat en l'Apèndix D.

El programa optimitza totes les constants que calgui per tal que la diferència entre els valors experimentals i els valors proporcionats per l'ajust sigui mínima, o bé sigui menor d'un valor preestablert per l'usuari.

El mètode d'optimització emprat torna a ésser el mètode flexible de Simplex modificat, amb coeficients de reflexió, contracció i estirament de 1, 0,5, i 0,5 respectivament (D. H. Himmelblau, 1970).

La funció objectiu a minimitzar segueix essent la presentada en la subrutina PROCEDURE funcio\_objectiu(g%), ja que aquesta és vàlida per a qualsevol nombre de variables. Modificant aquesta subrutina adequadament, pot realitzar-se l'optimització sobre qualsevol altre funció.

L'entrada de dades i el funcionament del programa és idèntic als descrits en la secció 6.2.3.2.1; però en el cas del model cinètic de dues fases caldrà triar aquest model amb l'opció 3 del menú de models.

Novament la secció gràfica del programa permet seguir l'evolució de les variables en canviar qualsevol paràmetre o constant. Aquesta opció resulta de gran utilitat per a triar els valors inicials dels paràmetres.

En aquest model, les funcions a optimitzar (equacions 6.35 i 6.36) s'han introduït, sense integrar per la dificultat que aquest procediment analític comporta en aquest tipus d'expressions, en la subrutina PROCEDURE funcio\_3. Aquesta subrutina és capaç de calcular el valor de la constant  $K_n$  en funció del pH d'hidròlisi que s'hagi introduït.

Lògicament, cal integrar les dues expresions del model. El mètode d'integració numèrica emprat ha estat el de Runge-Kutta IV, procediment de Gill (veure PROCEDURE runge\_kutta(t,t1)), de pas variable en funció de l'error d'integració comès en un pas i en un pas meitat (M. J. Romanelli, 1960).

#### 6.5.5. Ajust del model per a digestors en dues fases.

Les equacions 6.35 i 6.36 s'ajusten a les dades experimentals minimitzant una funció objectiu similar a la 6.5. En aquest cas es treballa amb dues variables, i per tant es tindrà:

$$SQ = \sum_{p=1}^n [(AGV_{n,e,p} - AGV_{n,a,p})^2 + (AGV_{m,e,p} - AGV_{m,a,p})^2] \quad (6.37)$$



on els subíndexs  $h$  i  $m$  indiquen l'hidrolitzador i el metanitzador respectivament, els subíndexs  $e$  i  $a$  indiquen la variable experimental i ajustada respectivament, i el subíndex  $p$  és el punt en qüestió d'una llista total de  $n$  punts.

Donat que el model global que millor s'ha ajustat a les dades experimentals ha estat el de Chen i Hashimoto (veure secció 6.2.3.5), els valors emprats per a la  $Y$ , en l'ajust del model en dues fases, han estat els proporcionats per l'esmentat model. Aquests valors del paràmetre  $Y$  poden trobar-se en la Taula 6.23, mentre que els valors dels diferents cabals de recirculació i dels temps de retenció hidràulics emprats s'exposen en la Taula 5.9.

Els valors inicials emprats en l'ajust han estat trobats mitjançant la part gràfica del programa descrit en l'Apèndix D. Lògicament aquests valors han estat diferents per a cada sistema optimitzat.

Igualment el valor emprat per a les diferents  $K_h$  ha estat el proporcionat per les expressions 6.17 i 6.19, segons el pH de l'hidrolitzador.

Les dades experimentals emprades en l'ajust del model cinètic per a digestors en dues fases s'exposen en les Taules C.108 - C.118, que són un compendi de les ja mostrades anteriorment en aquest mateix Apèndix C.

La resta de paràmetres generals d'operació es presenten en la Taula 6.34.

**TAULA 6.34. Paràmetres d'operació per al model en dues fases.**

	<u>sèrie I</u>	<u>sèries II i III</u>	<u>planta pilot</u>
Volum hidrolitzador (L)	1,124	2,225	1827,6
Volum metanitzador (L)	0,784	0,784	670,0
$X_{Oh}$ (mg/L)	464	247	253
$X_{Om}$ (mg/L)	1400	1400	1400
$SV_o$ (mg)	87530	87990	$65176 \cdot 10^3$

Els valors ajustats per a les diferents  $K_s$  s'exposen en la Taula 6.35. Aquests valors entren dins del rang 530 - 890 mg/L tots ells, i són perfectament comparables als que poden trobar-se en la bibliografia. Així, com a valor màxim d'aquest paràmetre es troben els 3280 mg/L que A. Martínez-Viturtia (1989) obté treballant amb residus de fruites i verdures, mentre que com a valors mínims poden trobar-se els calculats per a cada àcid individualment per G. E. Powell et al. (1983), que oscil·len entre els 5 mg/L assignats a l'àcid butíric i els 680 mg/L per a àcids de cadena més llarga.

Els valors ajustats en aquest treball estan més d'acord amb aquests darrers autors, i amb el valor mig de  $K_s$  proposat per J. Mata-Àlvarez (1987) en un treball de simulació, que és de 400 mg/L.

Cal observar en aquesta Taula 6.35, però, els baixos valors de  $K_s$  corresponents a la sèrie experimental I realitzada en el laboratori. Aquests valors, alhora, són força homogènis per a tota la sèrie. Igualment pot apreciar-se que el valor ajustat de  $K_s$  per a l'experiment realitzat en la planta pilot és lleugerament inferior a l'obtingut en les sèries II i III en el laboratori. Aquest fet s'atribueix a la diferent procedència dels substrats emprats en cada

**TAULA 6.35. Valors ajustats de les constants  $K_s$  y de  $S_0$ .**

<u>sistema</u>	<u><math>K_s</math> (mg/L)</u>	<u><math>S_0</math></u>
S1 <sub>x</sub>	531	0,00021
S2 <sub>x</sub>	574	0,00024
S3 <sub>x</sub>	543	0,00017
S4 <sub>x</sub>	542	0,00021
S1 <sub>xx</sub>	857	0,00017
S2 <sub>xx</sub>	857	0,00020
S3 <sub>xx</sub>	829	0,00018
S4 <sub>xx</sub>	866	0,00022
S1 <sub>xxx</sub>	838	0,00033
S2 <sub>xxx</sub>	885	0,00030
Planta pilot	792	0,00016

fase experimental, la qual cosa pot haver donat lloc a la presència d'elements tòxics o inhibidors en el substrat emprat en la sèrie experimental I realitzada en el laboratori, i en menor mesura en el jaç emprat en l'experimentació en planta pilot.

En la mateixa Taula 6.35 s'exposen els valors trobats per a la funció 6.37, SQ. Aquests poden comparar-se amb els valors aconseguits en l'ajust dels models globals assajats en la secció 6.2.3. (veure Taules 6.21 - 6.23) per a comprovar que són fins i tot menors que en el cas del model de Chen i Hashimoto, tot i que la suma de diferències al quadrat, en aquells models, s'efectuava sobre una magnitud compresa entre 0 i 1, mentre que en el cas del model cinètic per a digestors que operen endues fases el càlcul de SQ es realitza sobre els valors d'AGV.

Igualment els valors trobats per a les constants  $K_m$  venen reflectits en les Taules 6.36 - 6.46. Aquestes mateixes taules presenten els valors estimats de  $\mu_{max}$ , a partir de les  $K_m$ , mitjançant el càlcul següent:

$$\mu_{max} = K_m \cdot Y \quad (6.38)$$

Cal dir però, que la constant Y emprada en aquesta estimació ha estat la mateixa per a tot un experiment determinat i que el seu valor, procedent de l'ajust del model de Chen i Hashimoto, està referit als SV i no als AGV.

En les Figures 6.152 - 6.162 s'han representat els perfils experimentals d'àcids grassos volàtils totals (en forma de creu per als valors corresponents als hidrolitzadors, i en forma de rombe per als corresponents als metanitzadors), i els perfils ajustats per a ambdues fases (en línia contínua).

Pel que fa a la constant  $K_m$ , ja s'ha comentat en la secció 6.5.3 que es considera funció del pH. Així J. Mata-Àlvarez (1987) proposa la seva dependència amb el pH en forma parabòlica, amb el màxim situat al voltant del valor 7,30. La Figura 6.163 presenta gràficament la relació trobada en aquest treball entre la  $K_m$  i el pH d'operació. La forma de la corba recorda una campana de Gauss.

**TAULA 6.36. Valors ajustats de les constants  $K_m$  (mg AGV/mg microorganismes), i valors de  $\mu_{max}$  (dia<sup>-1</sup>) per al S1<sub>T</sub>.**

temps (dies)	hidrolitzador			metanitzador		
	pH	$K_m$	$\mu_{max}$	pH	$K_m$	$\mu_{max}$
0,98	6,77	2,3885	1,2217	7,56	1,2206	0,6243
2,99	6,52	1,1492	0,5878	7,51	1,4700	0,7519
3,96	6,36	0,5581	0,2855	7,43	1,8484	0,9455
4,98	6,25	0,2976	0,1522	7,33	2,3613	1,2078
7,96	5,96	0,0403	0,0206	7,32	2,4027	1,2290
8,96	5,91	0,0282	0,0144	7,32	2,4417	1,2489
9,97	5,88	0,0208	0,0106	7,26	2,6857	1,3737
12,03	5,87	0,0189	0,0097	7,43	1,8523	0,9475
13,95	5,90	0,0244	0,0125	7,48	1,6147	0,8259
17,98	6,21	0,2468	0,1262	7,59	1,1100	0,5678
26,04	6,40	0,6880	0,3519	7,62	0,9710	0,4967
37,98	6,66	1,8064	0,9240	7,70	0,6620	0,3386

**TAULA 6.37. Valors ajustats de les constants  $K_m$  (mg AGV/mg microorganismes), i valors de  $\mu_{max}$  (dia<sup>-1</sup>) per al S2<sub>T</sub>.**

temps (dies)	hidrolitzador			metanitzador		
	pH	$K_m$	$\mu_{max}$	pH	$K_m$	$\mu_{max}$
0,98	6,69	1,9513	1,2272	7,56	1,2212	0,7680
2,99	6,26	0,3162	0,1988	6,69	1,9689	1,2383
3,96	6,17	0,1854	0,1166	6,59	1,4416	0,9067
4,98	6,06	0,0873	0,0549	6,47	0,9245	0,5814
7,96	5,82	0,0125	0,0078	6,27	0,3383	0,2128
8,96	5,78	0,0087	0,0055	6,22	0,2586	0,1626
9,97	5,73	0,0054	0,0034	6,21	0,2458	0,1546
12,03	5,48	0,0004	0,0002	6,26	0,3229	0,2031
13,95	5,34	0,0001	0,0000	6,31	0,4233	0,2662
17,98	5,44	0,0003	0,0002	6,48	0,9671	0,6082
26,04	5,84	0,0153	0,0096	6,90	2,9059	1,8275
37,98	6,38	0,6223	0,3914	7,39	2,0881	1,3132

**TAULA 6.38. Valors ajustats de les constants  $K_m$  (mg AGV/mg microorganismes), i valors de  $\mu_{max}$  (dia<sup>-1</sup>) per al S3<sub>T</sub>.**

temps (dies)	hidrolitzador			metanitzador		
	pH	$K_m$	$\mu_{max}$	pH	$K_m$	$\mu_{max}$
0,98	6,39	0,6364	0,5338	7,47	1,6617	1,3938
2,99	6,11	0,1295	0,1086	6,47	0,9225	0,7738
3,96	6,02	0,0635	0,0533	6,34	0,4964	0,4164
4,98	5,93	0,0315	0,0264	6,16	0,1767	0,1482
7,96	5,69	0,0038	0,0032	6,02	0,0643	0,0539
8,96	5,59	0,0013	0,0011	5,94	0,0345	0,0289
9,97	5,50	0,0005	0,0004	5,86	0,0185	0,0155
12,03	5,33	0,0001	0,0001	5,76	0,0070	0,0059
13,95	5,20	0,0000	0,0000	5,72	0,0051	0,0043
17,98	5,07	0,0000	0,0000	5,84	0,0146	0,0122
26,04	5,42	0,0002	0,0002	6,04	0,0743	0,0623
37,98	6,17	0,1852	0,1553	6,35	0,5393	0,4524

**TAULA 6.39. Valors ajustats de les constants  $K_m$  (mg AGV/mg microorganismes), i valors de  $\mu_{max}$  ( $dia^{-1}$ ) per al S4<sub>T</sub>.**

temps (dies)	hidrolitzador			metanitzador		
	pH	$K_m$	$\mu_{max}$	pH	$K_m$	$\mu_{max}$
0,98	6,74	2,2449	1,3095	7,46	1,7239	1,0056
2,99	6,30	0,4111	0,2398	7,26	2,6955	1,5723
3,96	6,25	0,3111	0,1815	6,97	3,0764	1,7945
4,98	6,18	0,1995	0,1164	6,73	2,1953	1,2805
7,96	6,08	0,1027	0,0599	6,39	0,6319	0,3686
8,96	6,00	0,0576	0,0336	6,34	0,5145	0,3001
9,97	5,89	0,0223	0,0130	6,32	0,4486	0,2617
12,03	5,87	0,0190	0,0111	6,35	0,5348	0,3119
13,95	5,90	0,0244	0,0142	6,48	0,9829	0,5733
17,98	6,14	0,1510	0,0881	6,82	2,5970	1,5148
26,04	6,34	0,5076	0,2961	7,22	2,8251	1,6479
37,98	6,94	3,0121	1,7570	7,55	1,2721	0,7420

**TAULA 6.40. Valors ajustats de les constants  $K_m$  (mg AGV/mg microorganismes), i valors de  $\mu_{max}$  ( $dia^{-1}$ ) per al S1<sub>TT</sub>.**

temps (dies)	hidrolitzador			metanitzador		
	pH	$K_m$	$\mu_{max}$	pH	$K_m$	$\mu_{max}$
0,62	6,57	1,3855	0,6002	7,42	1,9014	0,8237
2,82	6,22	0,2525	0,1094	6,73	2,1743	0,9419
3,63	6,04	0,0772	0,0334	6,37	0,5720	0,2478
6,61	5,81	0,0116	0,0050	6,22	0,2553	0,1106
8,62	5,67	0,0029	0,0013	6,05	0,0842	0,0365
9,60	5,47	0,0003	0,0001	5,95	0,0378	0,0164
10,61	5,37	0,0001	0,0000	5,90	0,0244	0,0106
13,63	5,27	0,0000	0,0000	5,87	0,0197	0,0085
14,58	5,23	0,0000	0,0000	5,96	0,0402	0,0174
18,71	5,19	0,0000	0,0000	6,15	0,1620	0,0702
28,63	5,52	0,0006	0,0003	7,16	3,0167	1,3068
38,59	6,14	0,1536	0,0665	7,05	3,1581	1,3681

**TAULA 6.41. Valors ajustats de les constants  $K_m$  (mg AGV/mg microorganismes), i valors de  $\mu_{max}$  ( $dia^{-1}$ ) per al S2<sub>TT</sub>.**

temps (dies)	hidrolitzador			metanitzador		
	pH	$K_m$	$\mu_{max}$	pH	$K_m$	$\mu_{max}$
0,62	6,82	2,6081	1,1317	7,60	1,0374	0,4501
2,82	6,38	0,6209	0,2694	6,64	1,6920	0,7342
3,63	6,23	0,2768	0,1201	6,72	2,1026	0,9123
6,61	5,97	0,0430	0,0187	6,48	0,9810	0,4257
8,62	5,88	0,0218	0,0095	6,39	0,6534	0,2835
9,60	5,78	0,0084	0,0036	6,37	0,5783	0,2509
10,61	5,72	0,0052	0,0023	6,34	0,5012	0,2175
13,63	5,67	0,0031	0,0013	6,35	0,5286	0,2294
14,58	5,66	0,0028	0,0012	6,50	1,0432	0,4526
18,71	6,07	0,0965	0,0419	6,67	1,8596	0,8069
28,63	6,49	1,0002	0,4340	7,05	3,1582	1,3703
38,59	7,18	2,9800	1,2930	7,42	1,8986	0,8238

**TAULA 6.42. Valors ajustats de les constants  $K_m$  (mg AGV/mg microorganismes), i valors de  $\mu_{max}$  ( $dia^{-1}$ ) per al S3<sub>TR2</sub>.**

temps (dies)	hidrolitzador			metanitzador		
	pH	$K_m$	$\mu_{max}$	pH	$K_m$	$\mu_{max}$
0,62	7,10	3,1271	1,2780	7,63	0,9205	0,3762
2,82	6,68	1,9255	0,7870	7,59	1,0882	0,4447
3,63	6,50	1,0296	0,4208	7,56	1,2293	0,5024
6,61	6,34	0,4909	0,2006	7,54	1,3106	0,5356
8,62	6,10	0,1206	0,0493	7,58	1,1148	0,4556
9,60	5,84	0,0154	0,0063	7,60	1,0670	0,4361
10,61	5,82	0,0128	0,0052	7,61	0,9888	0,4041
13,63	5,75	0,0068	0,0028	7,64	0,8703	0,3557
14,58	5,89	0,0236	0,0096	7,67	0,7614	0,3112
18,71	6,36	0,5430	0,2219	7,69	0,7125	0,2912
28,63	6,93	2,9912	1,2225	7,72	0,6174	0,2523
38,59	7,37	2,1617	0,8835	7,73	0,5807	0,2373

**TAULA 6.43. Valors ajustats de les constants  $K_m$  (mg AGV/mg microorganismes), i valors de  $\mu_{max}$  ( $dia^{-1}$ ) per al S4<sub>TR2</sub>.**

temps (dies)	hidrolitzador			metanitzador		
	pH	$K_m$	$\mu_{max}$	pH	$K_m$	$\mu_{max}$
0,62	7,00	3,1244	1,1304	7,63	0,9079	0,3285
2,82	6,71	2,0783	0,7519	7,59	1,0955	0,3964
3,63	6,66	1,7888	0,6472	7,55	1,2489	0,4519
6,61	6,47	0,9151	0,3311	7,50	1,5080	0,5456
8,62	6,42	0,7582	0,2743	7,48	1,5853	0,5736
9,60	6,55	1,2800	0,4631	7,46	1,6904	0,6116
10,61	6,50	1,0289	0,3723	7,61	1,0245	0,3707
13,63	6,41	0,7236	0,2618	7,64	0,8990	0,3253
14,58	6,34	0,4976	0,1800	7,65	0,8564	0,3098
18,71	6,35	0,5271	0,1907	7,70	0,6813	0,2465
28,63	6,50	1,0466	0,3787	7,71	0,6291	0,2276
38,59	6,61	1,5719	0,5687	7,72	0,6157	0,2228

**TAULA 6.44. Valors ajustats de les constants  $K_m$  (mg AGV/mg microorganismes), i valors de  $\mu_{max}$  (dia<sup>-1</sup>) per al S1<sub>III</sub>.**

temps (dies)	hidrolitzador			metanitzador		
	pH	$K_m$	$\mu_{max}$	pH	$K_m$	$\mu_{max}$
1,94	6,83	2,6557	1,0829	7,65	0,8444	0,3443
2,94	6,59	1,4677	0,5985	7,58	1,1316	0,4614
5,94	6,37	0,5721	0,2333	7,54	1,3221	0,5391
6,94	6,33	0,4658	0,1899	7,54	1,3106	0,5344
8,17	6,14	0,1580	0,0644	7,58	1,1148	0,4546
9,13	5,91	0,0280	0,0114	7,60	1,0670	0,4351
10,10	5,80	0,0107	0,0044	7,61	0,9888	0,4032
12,92	5,74	0,0062	0,0025	7,65	0,8330	0,3397
14,25	5,87	0,0199	0,0081	7,67	0,7614	0,3105
14,96	5,85	0,0158	0,0065	7,68	0,7463	0,3043
16,00	6,03	0,0698	0,0285	7,68	0,7125	0,2905
17,27	6,35	0,5342	0,2178	7,69	0,7044	0,2872
19,92	6,34	0,5126	0,2090	7,70	0,6671	0,2720
21,94	6,29	0,3788	0,1545	7,76	0,5076	0,2070
22,98	6,39	0,6529	0,2662	7,74	0,5604	0,2285
24,17	6,51	1,0957	0,4468	7,75	0,5356	0,2184
26,96	6,94	3,0186	1,2309	7,74	0,5432	0,2215
30,25	7,29	2,5492	1,0395	7,77	0,4864	0,1983
35,17	7,53	1,3748	0,5606	7,80	0,3978	0,1622
38,00	7,71	0,6398	0,2609	7,81	0,3855	0,1572

**TAULA 6.45. Valors ajustats de les constants  $K_m$  (mg AGV/mg microorganismes), i valors de  $\mu_{max}$  (dia<sup>-1</sup>) per al S2<sub>III</sub>.**

temps (dies)	hidrolitzador			metanitzador		
	pH	$K_m$	$\mu_{max}$	pH	$K_m$	$\mu_{max}$
1,94	6,83	2,6557	1,0829	7,65	0,8444	0,3443
2,94	6,59	1,4677	0,5985	7,58	1,1316	0,4614
5,94	6,37	0,5721	0,2333	7,54	1,3221	0,5391
6,94	6,33	0,4658	0,1899	7,54	1,3106	0,5344
8,17	6,14	0,1580	0,0644	7,58	1,1148	0,4546
9,13	5,91	0,0280	0,0114	7,60	1,0670	0,4351
10,10	5,80	0,0107	0,0044	7,61	0,9888	0,4032
12,92	5,74	0,0062	0,0025	7,65	0,8330	0,3397
14,25	5,87	0,0199	0,0081	7,67	0,7614	0,3105
14,96	5,85	0,0158	0,0065	7,68	0,7463	0,3043
16,00	6,03	0,0698	0,0285	7,68	0,7125	0,2905
17,27	6,35	0,5342	0,2178	7,69	0,7044	0,2872
19,92	6,34	0,5126	0,2090	7,70	0,6671	0,2720
21,94	6,29	0,3788	0,1545	7,76	0,5076	0,2070
22,98	6,39	0,6529	0,2662	7,74	0,5604	0,2285
24,17	6,51	1,0957	0,4468	7,75	0,5356	0,2184
26,96	6,94	3,0186	1,2309	7,74	0,5432	0,2215
30,25	7,29	2,5492	1,0395	7,77	0,4864	0,1983
35,17	7,53	1,3748	0,5606	7,80	0,3978	0,1622
38,00	7,71	0,6398	0,2609	7,81	0,3855	0,1572

**TAULA 6.46. Valors ajustats de les constants  $K_m$  (mg AGV/mg microorganismes), i valors de  $\mu_{max}$  ( $dia^{-1}$ ) per a la planta pilot.**

temps (dies)	hidrolitzador			metanitzador		
	pH	$K_m$	$\mu_{max}$	pH	$K_m$	$\mu_{max}$
2,05	6,44	0,8081	0,3603	6,77	2,3870	1,0645
3,01	6,25	0,3100	0,1382	6,55	1,2573	0,5607
6,90	5,94	0,0340	0,0152	6,25	0,3029	0,1351
10,96	5,70	0,0042	0,0019	6,03	0,0722	0,0322
14,96	5,51	0,0006	0,0002	6,09	0,1104	0,0492
20,89	5,58	0,0012	0,0005	6,18	0,2027	0,0904
24,15	5,80	0,0107	0,0048	6,25	0,3088	0,1377
29,97	6,01	0,0605	0,0270	6,39	0,6554	0,2923
35,95	6,16	0,1765	0,0787	6,60	1,4905	0,6647
41,96	6,32	0,4593	0,2048	6,85	2,7139	1,2102
49,93	6,55	1,2782	0,5700	7,18	2,9439	1,3128

Amb això, la relació  $K_m$ -pH s'ha ajustat a una funció del tipus (A. Martínez-Viturtia, 1989):

$$K_m = \text{Exp}[a + b \cdot (\text{pH} - \text{pH}_{max})^2] \quad (6.39)$$

on  $a$  i  $b$  són les constants de la funció, i  $\text{pH}_{max}$  és el valor de pH que fa màxima la  $K_m$ .

La funció 6.39, fàcilment linealitzable, s'ha ajustat per mínims quadrats, obtenint-se, amb un coeficient de regressió de 0,99997, els següents paràmetres:

$$\begin{aligned} a &= 1,15 \pm 0,11 \\ b &= - 3,6467 \pm 0,0024 \\ \text{pH}_{max} &= 7,0504 \pm 0,0044 \end{aligned}$$

Així, el pH al que la metanització seria màxima és de 7,05, amb el que s'obté un valor màxim de  $K_m$  de 3,1586 mg AGV/mg microor.·dia. Aquest valor màxim de metanització, així com la pràctica inexistència d'aquesta activitat a valors de pH inferiors a 5,50 i superiors a 8,50 són força coincidents als que poden trobar-se en la bibliografia (G. E. Powell et al., 1983; J. Mata-Àlvarez, 1987; A. Mtnez-Viturtia, 1989).



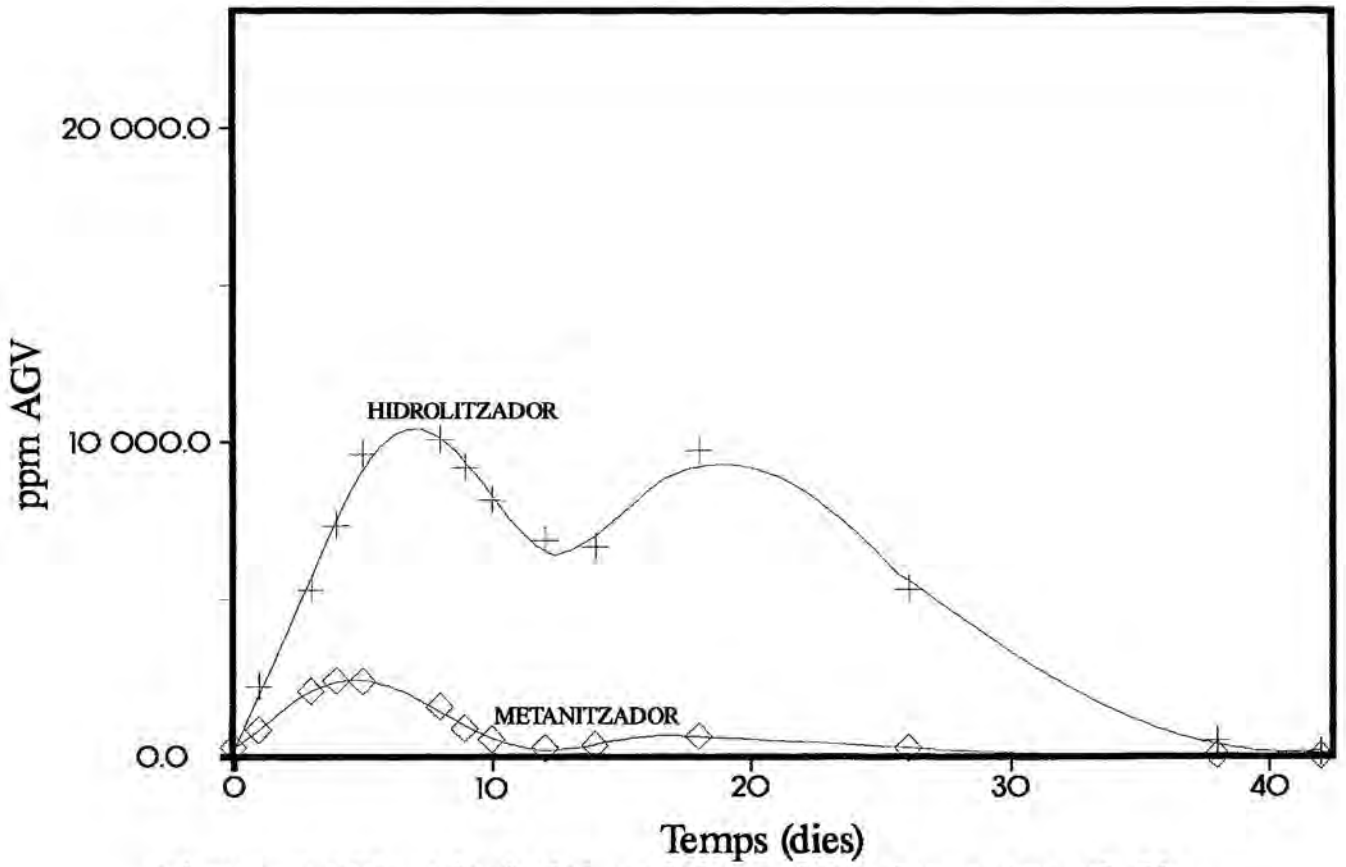


Figura 6.152. Ajust del model en dues fases per al S1<sub>T</sub>.

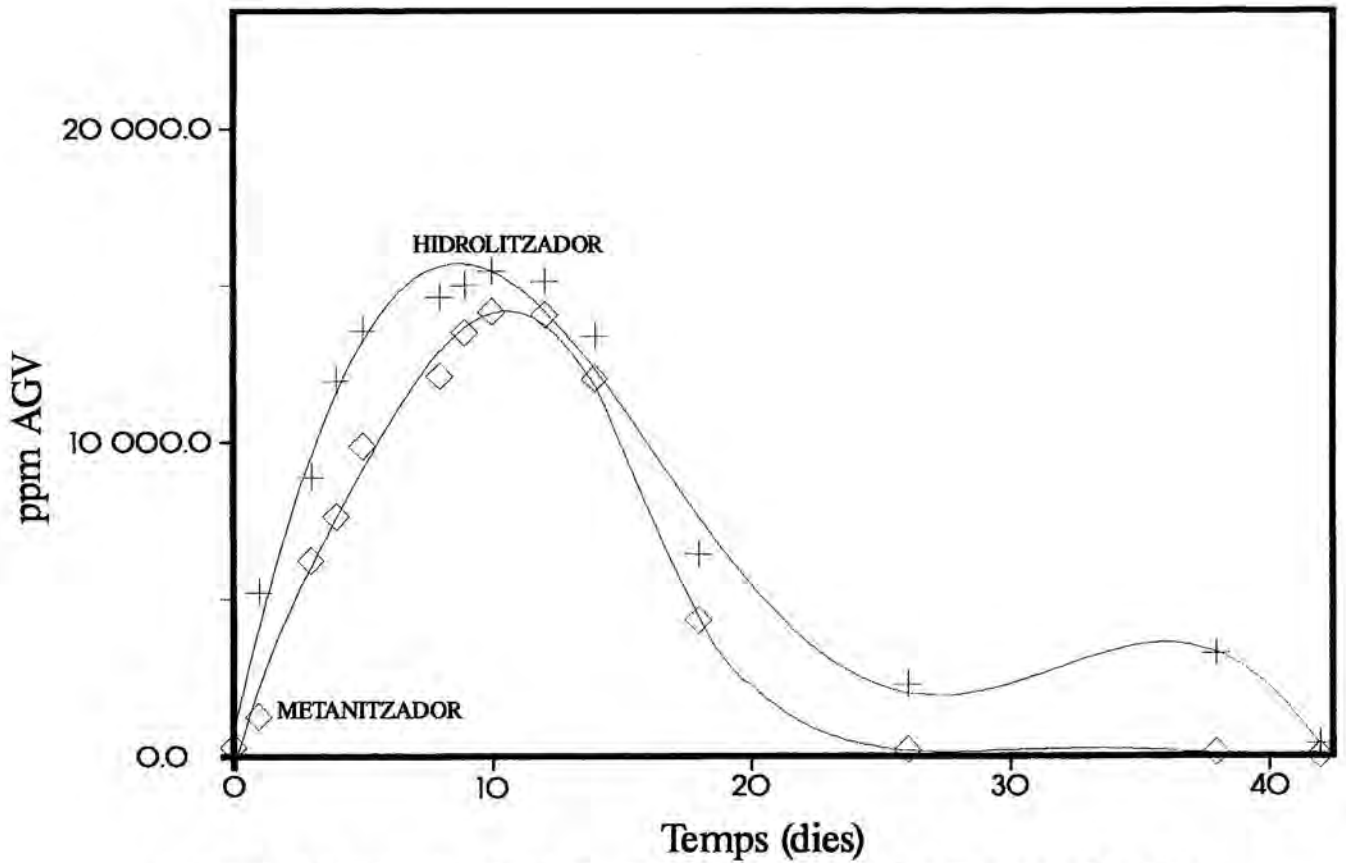


Figura 6.153. Ajust del model en dues fases per al S2<sub>T</sub>.

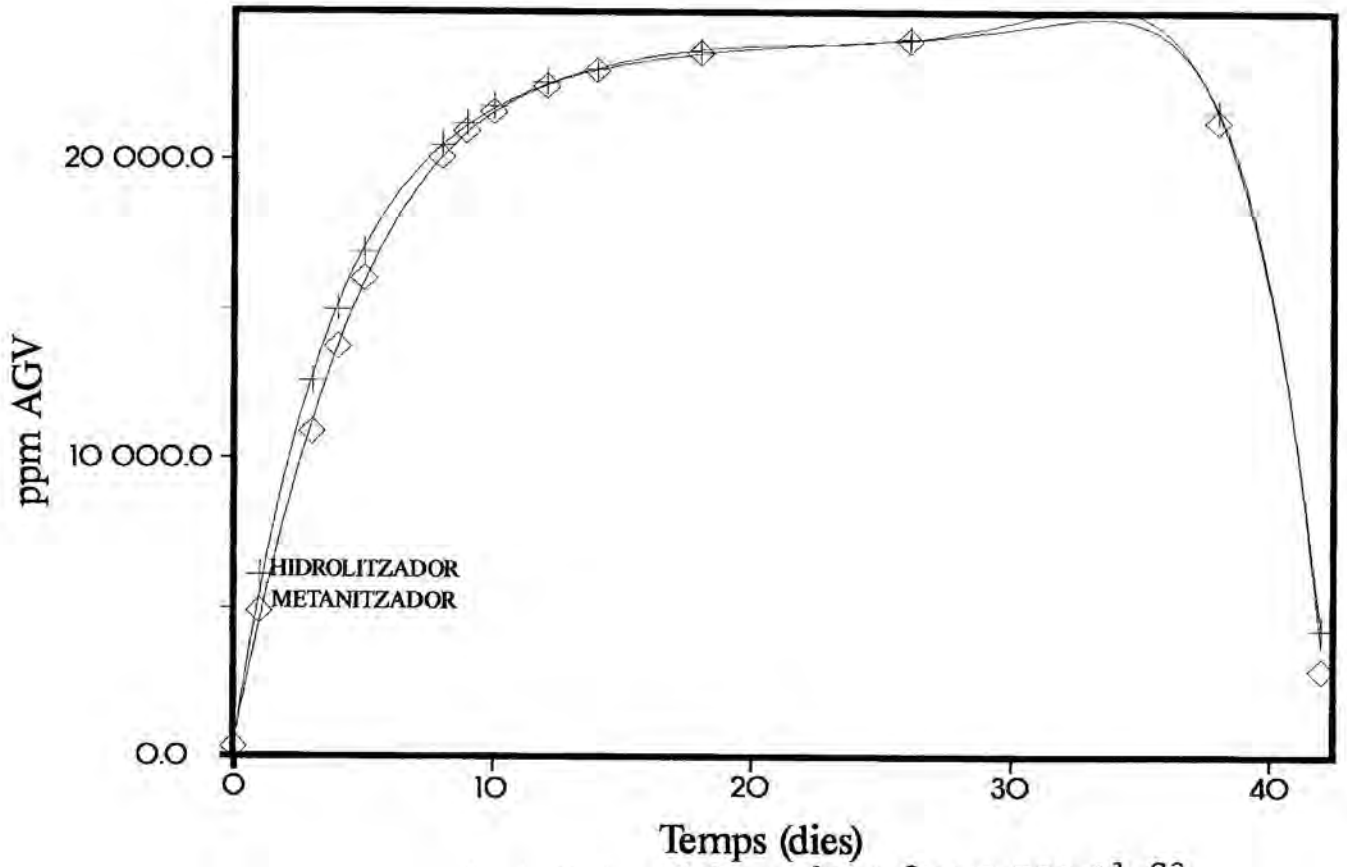


Figura 6.154. Ajust del model en dues fases per al S3<sub>r</sub>.

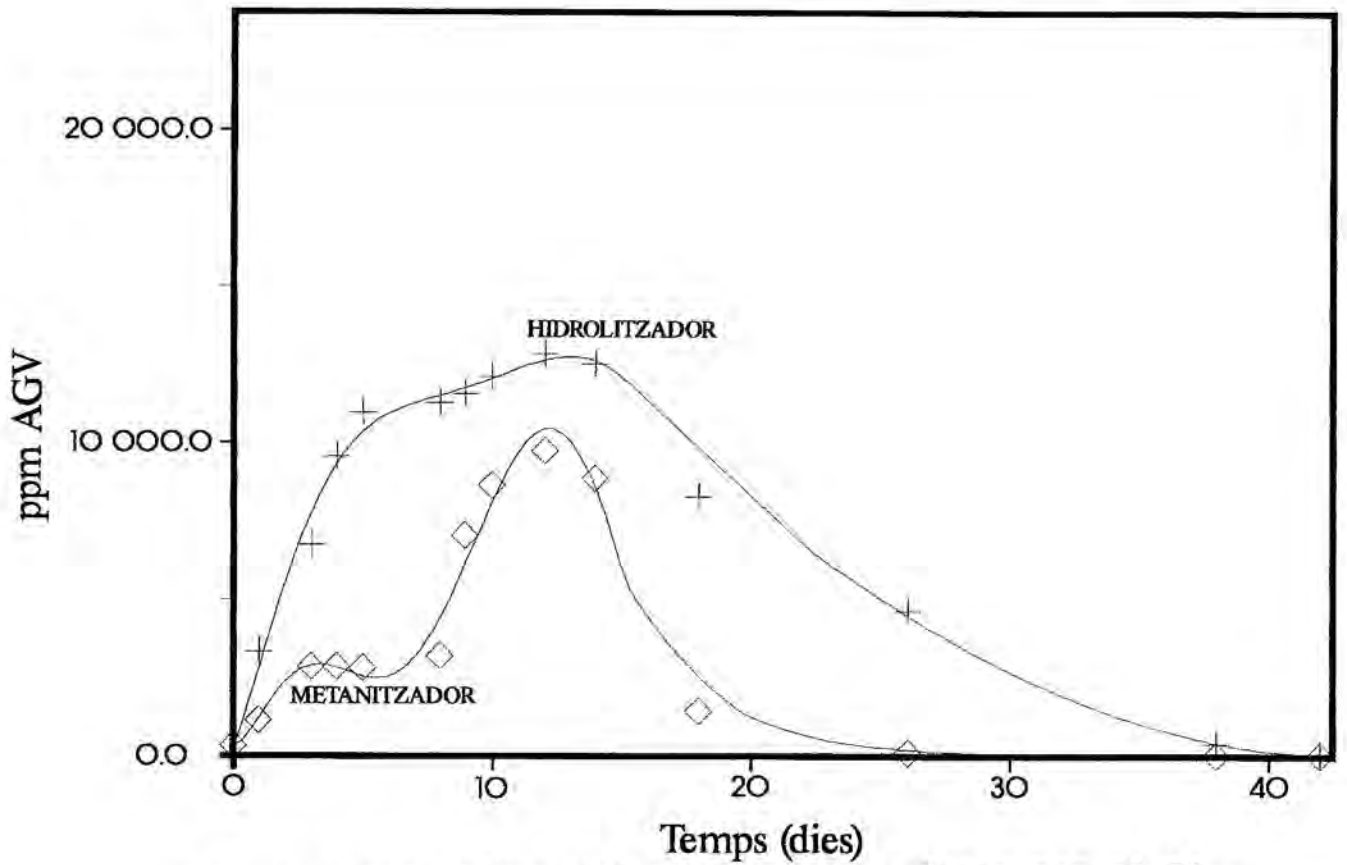


Figura 6.155. Ajust del model en dues fases per al S4<sub>r</sub>.

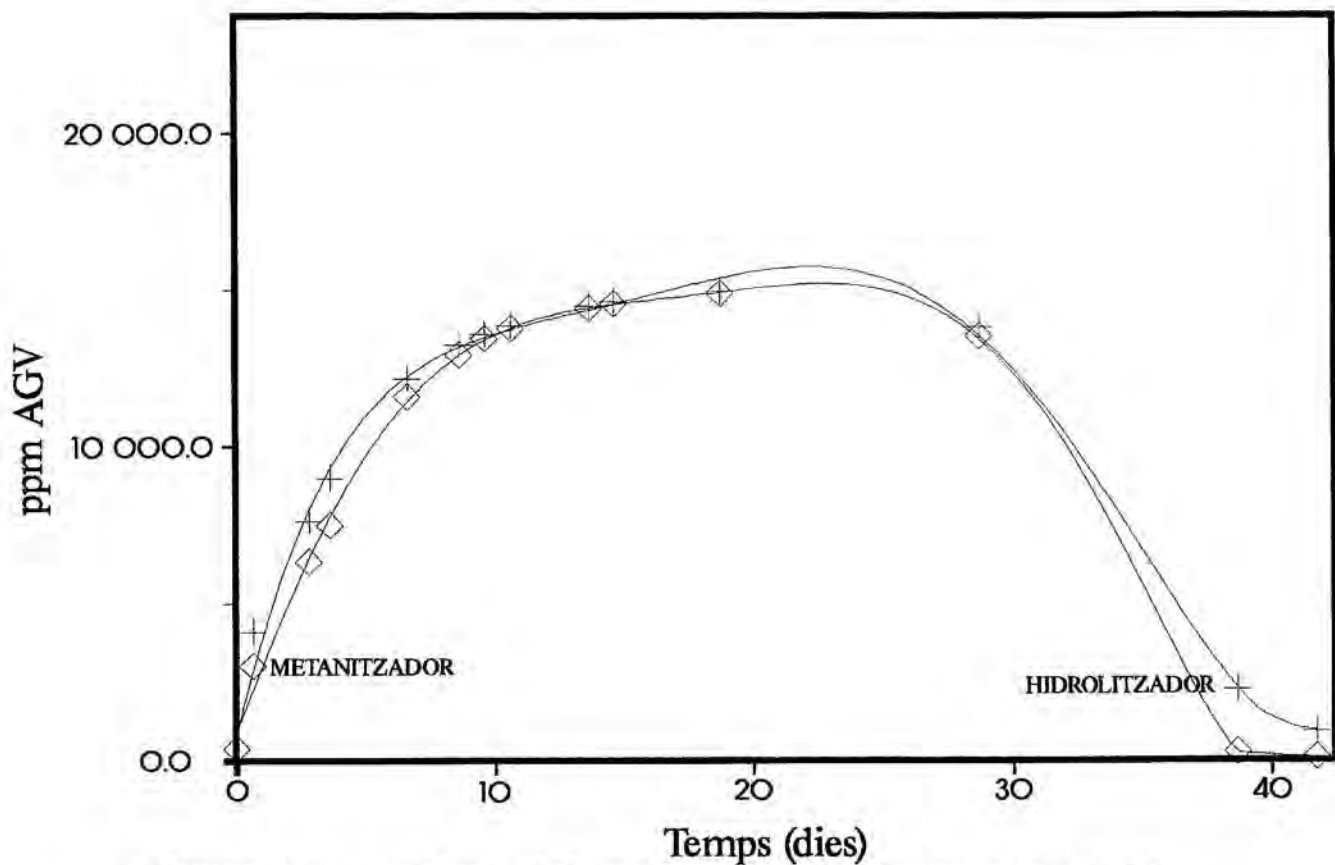


Figura 6.156. Ajust del model en dues fases per al S1<sub>II</sub>.

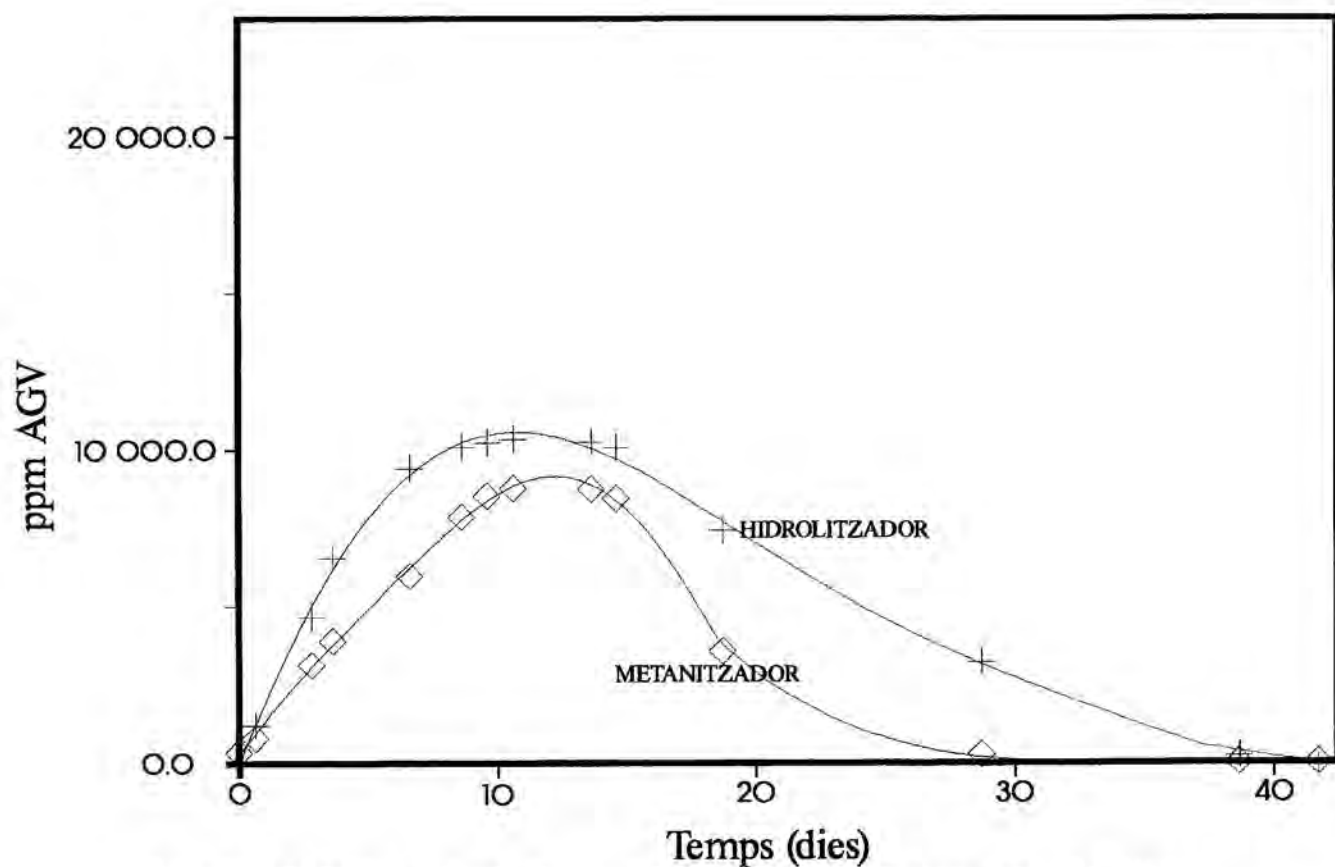


Figura 6.157. Ajust del model en dues fases per al S2<sub>II</sub>.

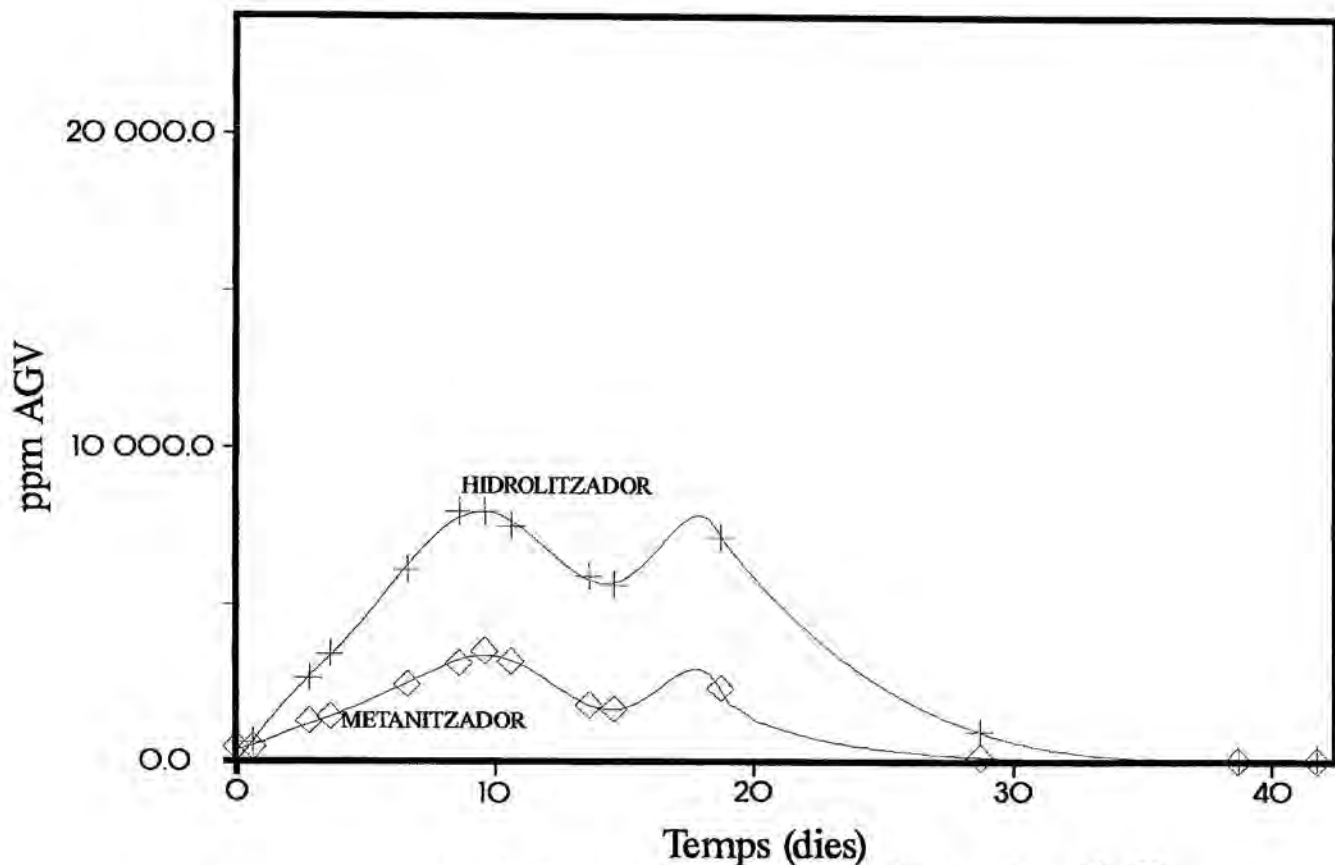


Figura 6.158. Ajust del model en dues fases per al S3<sub>rr</sub>.

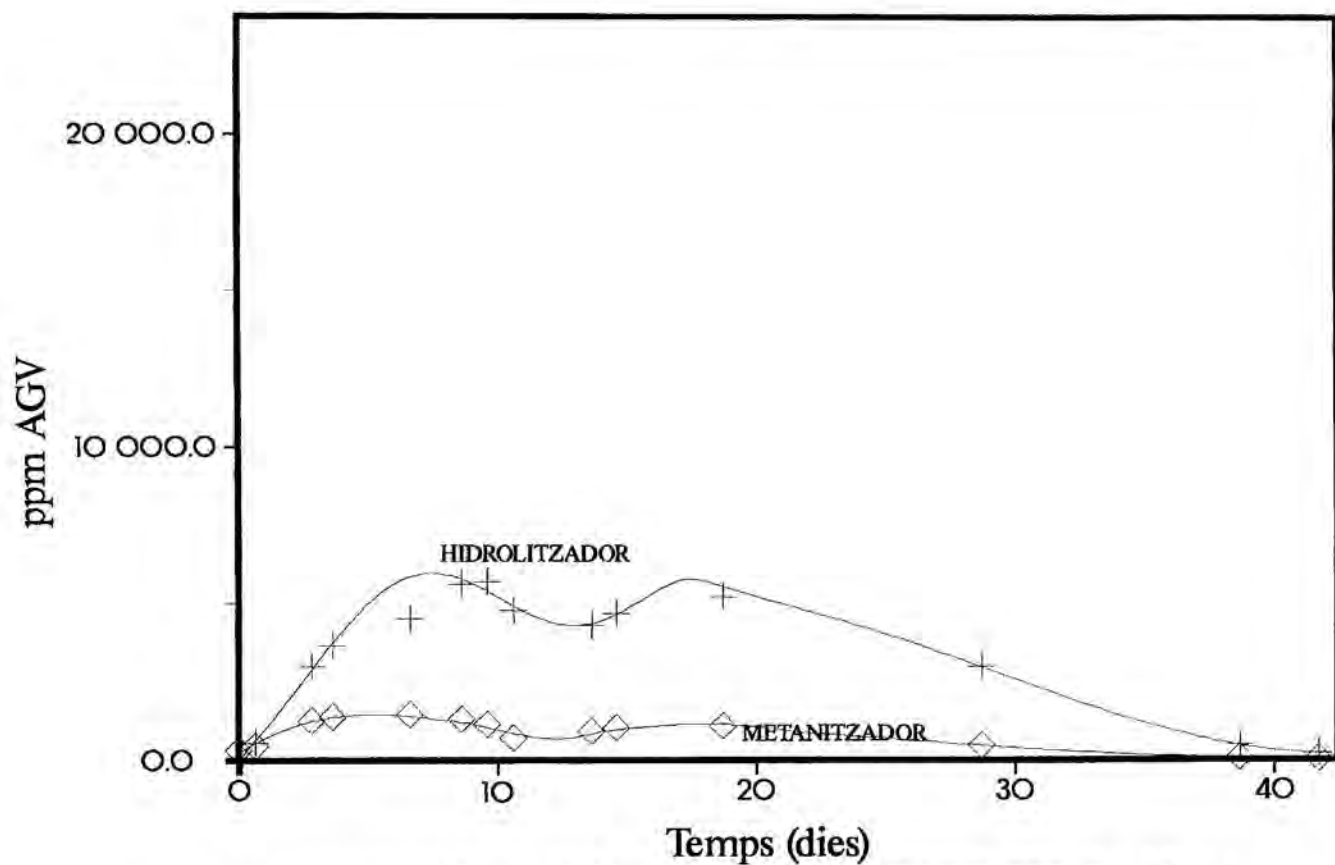


Figura 6.159. Ajust del model en dues fases per al S4<sub>rr</sub>.

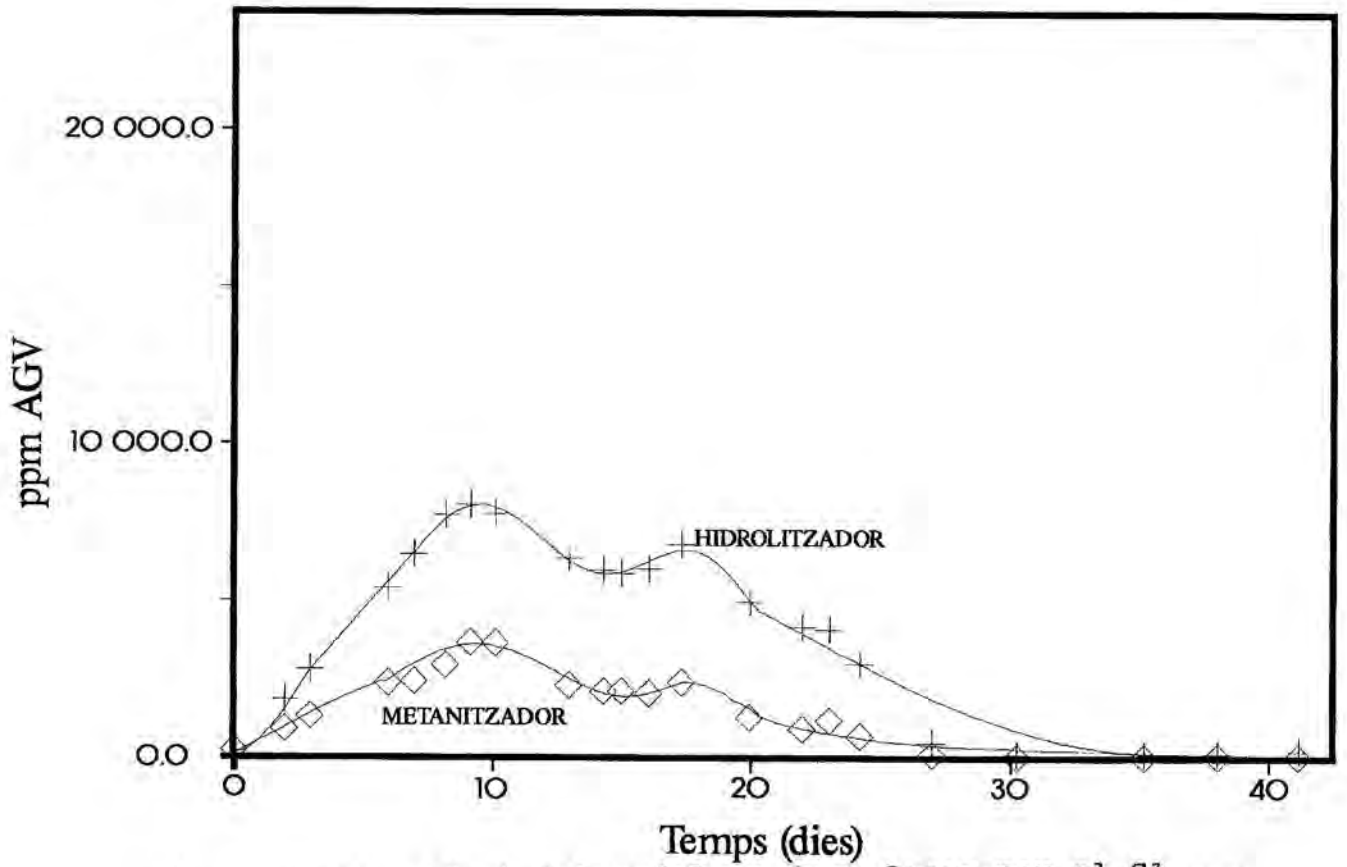


Figura 6.160. Ajust del model en dues fases per al S1<sub>III</sub>.

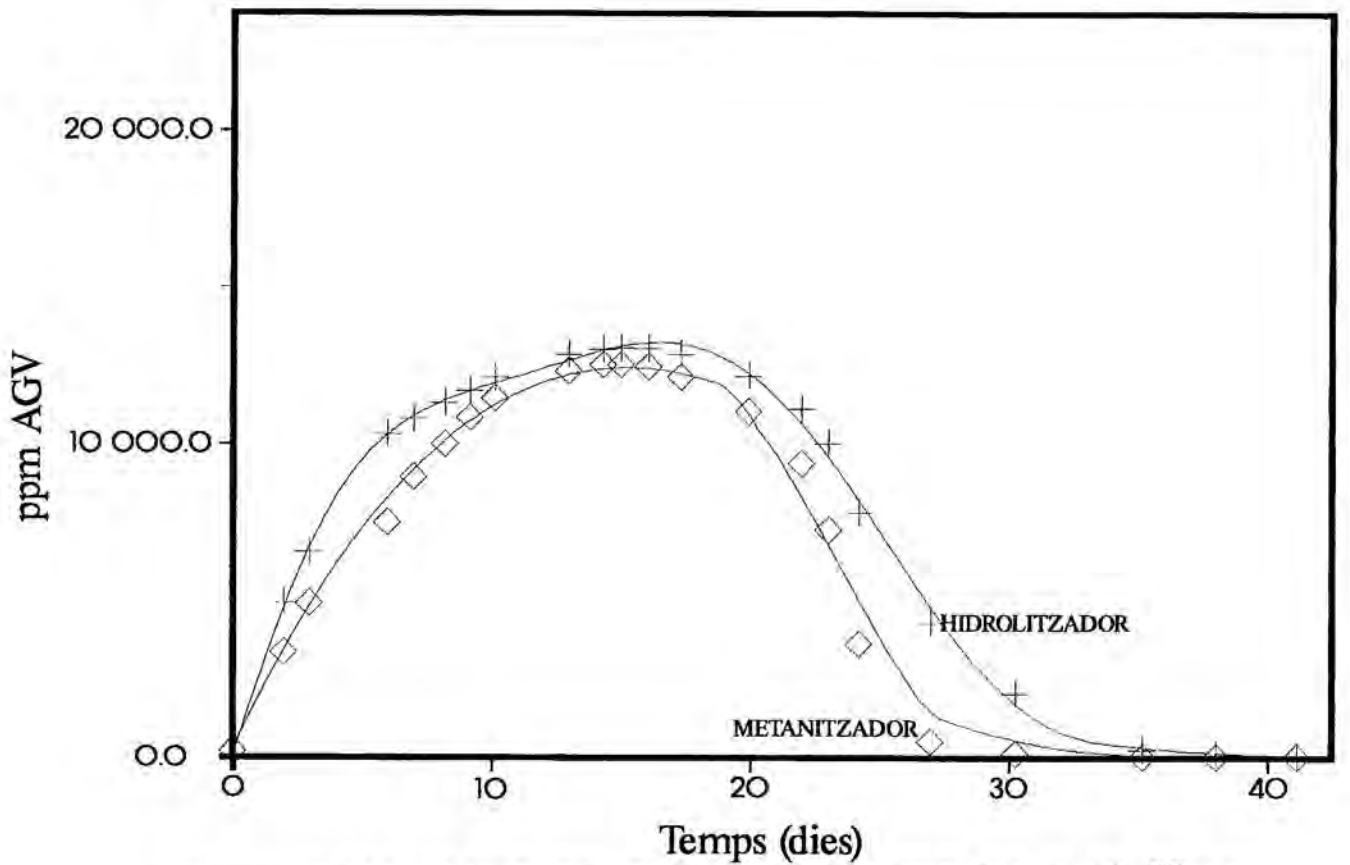


Figura 6.161. Ajust del model en dues fases per al S2<sub>III</sub>.

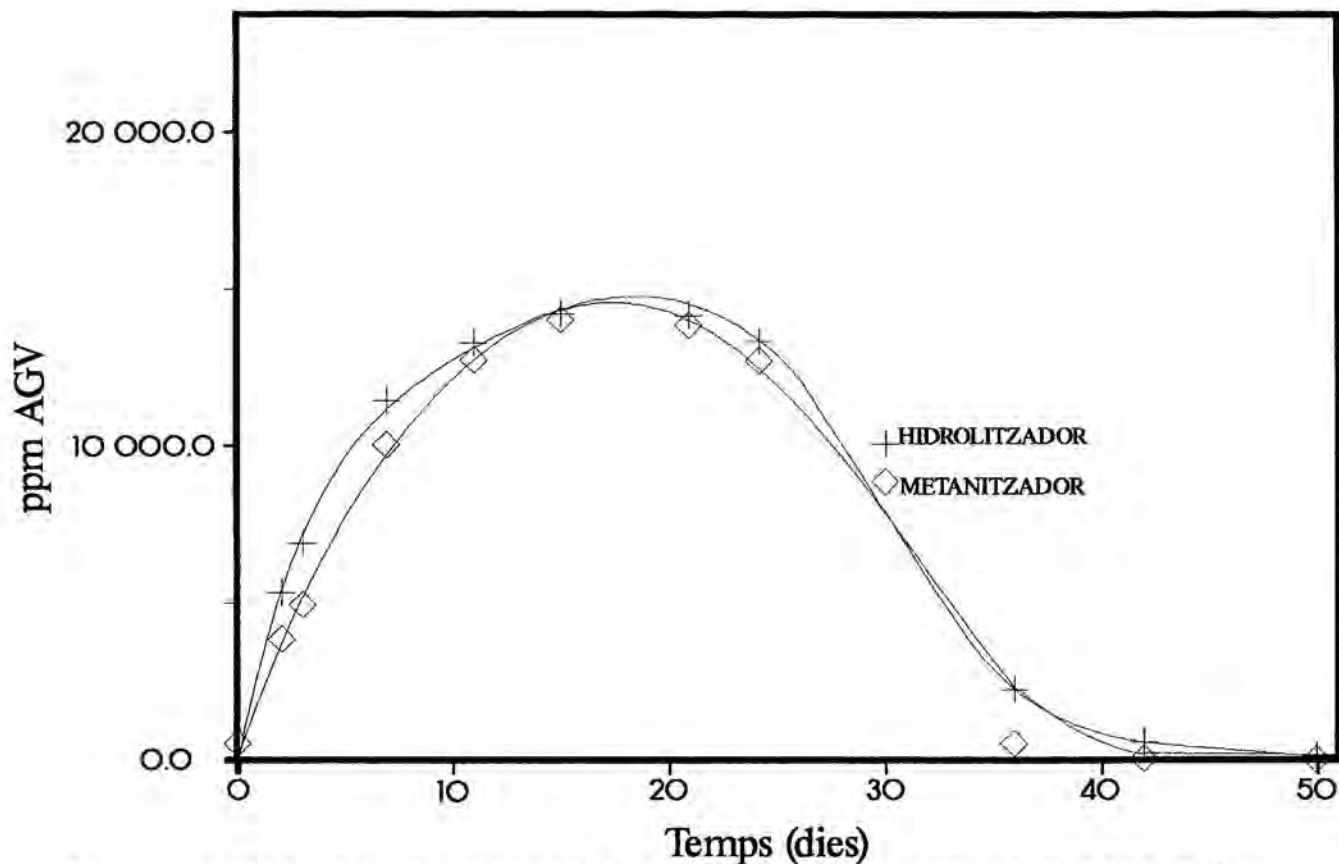


Figura 6.162. Ajust del model en dues fases per la planta pilot.

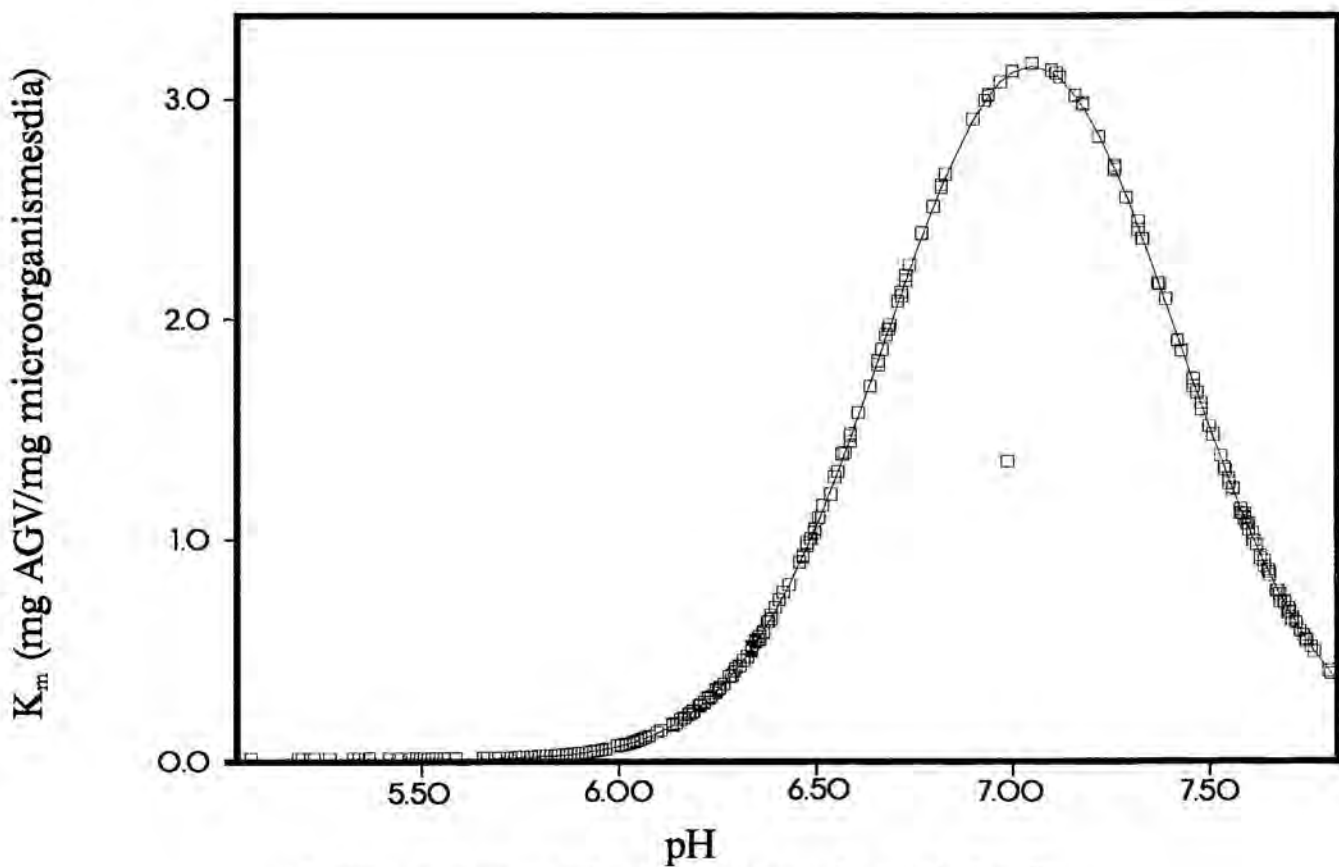


Figura 6.163. Relació entre el pH i la K<sub>m</sub>.

Donant un cop d'ull a la funció 6.39 pot veure's fàcilment que també pot expressar-se en la forma:

$$K_m = \text{Exp}(a) \cdot \text{Exp}[b \cdot (\text{pH} - \text{pH}_{\text{màx}})^2] \quad (6.40)$$

on  $\text{Exp}(a)$  val 3.1586 mg AGV/mg microorganismes·dia; és a dir, és el màxim valor de  $K_m$ . L'altre terme exponencial és sempre menor de l'unitat donat que  $b$  és negativa.

Amb això, pot considerar-se la primera exponencial com la constant de metanització pròpiament,  $K_{m0}$ , mentre que la segona exponencial pot ésser considerada com un factor d'inhibició que, en funció del pH, redueix l'activitat metabòlica en els microorganismes productors de  $\text{CH}_4$ . El producte d'ambdues exponencials proporciona la constant de metanització,  $K_m$ , per a cada moment, segons el valor del pH del medi.

D'aquesta manera l'expressió que proporciona la constant de metanització,  $K_m$ , queda com:

$$K_m = K_{m0} \cdot \text{Exp}[b \cdot (\text{pH} - \text{pH}_{\text{màx}})^2] \quad (6.40)$$

Pel que fa als valors estimats de  $\mu_{\text{màx}}$  que poden observar-se en les Taules 6.36 - 6.46, també són de l'ordre dels trobats en la bibliografia (veure Taula 2.6). Tot i això,  $\mu_{\text{màx}}$  pren algun valor massa elevat, fruit d'haver emprat la mateixa  $Y$  al llarg de tot l'experiment, i de que aquesta  $Y$  prové d'una modelització global del sistema com es fa en el model de Chen i Hashimoto. D'aquesta manera cal considerar els valors de  $\mu_{\text{màx}}$  ajustats en les seccions 6.2.3.2.2 i 6.2.3.3.2, on no es consideraven depenents del pH, com uns valors mitjos dels estimats en aquesta secció.

## 6.6. RESIDU SÒLID.

Tota la matèria orgànica sofreix un procés de mineralització; és a dir, passa a formes minerals. Per aquest motiu, i també per l'ús de fertilitzants inorgànics que deterioren les terres a llarg termini, els sòls van perdent matèria orgànica. De fet es considera que un sòl deixa d'ésser fèrtil quan conté menys d'un 2 % en matèria orgànica.

La digestió anaeròbica de residus orgànics, a més d'augmentar el contingut de nitrogen i de fòsfor respecte del de carboni, provoca la polimerització de la matèria orgànica donant lloc a l'humus, en un procés conegut amb el nom d'humificació. Aquest procés també té lloc espontàniament en els sòls, per bé que d'una forma molt més lenta. Per això, i donat que l'humus augmenta la porositat del sòl i li permet retenir més humitat, l'addició del residu digerit al sòl per a esmenar-lo es converteix en una pràctica d'efectes positius.

L'humus, una massa amorfa de color fosc i rica en carboni, està format per una barreja de substàncies complexes de composició poc definida (de fet no tenen cap fórmula química establerta) i molt variada. Aquest humus és el principal responsable de l'estructura dels sòls, actuant com a ciment de les diverses partícules d'argila, d'arena, i de llim, i evitant que els minerals vagin a parar al mar ràpidament mitjançant la quelació dels elements.

Normalment, s'estableix que un bon humus (que és fàcil d'extreure per part de les plantes) té una relació C/N propera a 10. En aquest cas l'humus serà relativament biodegradable, serà molt oxidable, i serà força higroscòpic.

Les unitats húmiques que conformen l'humus tenen un pes molecular d'entre 2000 i 300000 g/mol, i actuen com anions per la predominància de grups carboxílics i fenòlics.

Les unitats húmiques més importants són: els àcids húmics, els àcids fúlvics, i les humines. Aquestes darreres, en el fons, són la part de matèria orgànica que ha estat menys degradada.



Els àcids húmics estan formats per un nucli aromàtic al que s'uneixen una sèrie de cadenes ramificades formades per polipèptids i polisacàrids. Els àcids fúlvics tenen una estructura idèntica als anteriors, però les ramificacions són més curtes i més insaturades. L'ur pes molecular també és menor.

Els àcids húmics creen estructures integrades més favorables a les plantes que no pas els àcids fúlvics. Així, els primers eviten la immobilització del ferro i del fòsfor facilitant la seva transferència a les plantes, actuen com a reguladors del pH del sòl, i tenen una gran capacitat per a formar complexos amb argiles, inseparables per mètodes físics, que milloren la textura del sòl. Alhora, els àcids fúlvics tendeixen a complexar ions d'alumini i de ferro, i donat que són matèria orgànica no acabada de polimeritzar poden provocar acidificació en els sòls, especialment en climes plujosos. Per tot això, en un sòl fèrtil cal una presència superior d'àcids húmics respecte dels fúlvics.

Tot i que el jaç no és dolent per a esmenar sòls bàsics, típics a Catalunya per l'elevada càrrega de calç que porten les aigües catalanes, el seu contingut d'àcids fúlvics és superior al d'àcids húmics. Per aquest motiu és preferible esmenar els sòls aplicant el residu una vegada digerit.

#### 6.6.1. Estudi del valor agronòmic del residu digerit.

El residu sòlid recollit en els digestors de la sèrie experimental III realitzada en el laboratori s'ha assecat i ha estat objecte d'una anàlisi per a avaluar el seu valor agronòmic. Les característiques generals d'aquests residus es mostren en la Taula 6.47.

Els valors de pH i de conductivitat han estat avaluats sobre una barreja de sòlid residual amb aigua en una proporció relativa de 1 a 5 respectivament. Aquesta barreja s'ha mantingut en agitació mitja hora, i a continuació s'han mesurat el pH i la conductivitat a 18 °C.

La diferència en el valor del pH entre un i altre sòlid no és gaire important donat que ambdós són bàsics. El que sí serà important és el pH que podrà ocasionar el residu en el sòl.

La conductivitat expressa implícitament la salinitat que el residu conferirà al sòl. Així, un sòl presenta problemes de salinitat a partir de  $2.00 \cdot 10^{-4}$  S [1 S = 1 Siemens = 1/(ohm·cm)]. Donat que la conductivitat d'ambdós residus és inferior a aquest valor màxim, no presentaran problemes d'aquest tipus en el sòl on s'aboquin.

De les dades de carboni oxidable (l'únic utilitzable per les plantes), llur percentatge és referit a la matèria orgànica en la

**TAULA 6.47. Característiques generals dels sòlids residuals.**

	<u>Sòlid S1<sub>III</sub></u>	<u>Sòlid S2<sub>III</sub></u>
pH	7.45	8.22
Conductivitat (S)	$1.50 \cdot 10^{-4}$	$1.31 \cdot 10^{-4}$
Matèria orgànica (%)	91.06	90.86
Carboni oxidable (% mat. org.)	44.79	42.16
Nitrogen total (%)	4.18	4.09
Relació C/N	10.72	10.31
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	0.36	0.34
K (%)	0.18	0.16
Ca (%)	0.27	0.16
Mg (%)	0.39	0.27
Fe (ppm)	0.12	0.09
Mn (ppm)	620	630
Zn (ppm)	82	78
Cu (ppm)	51	68
Cr (ppm)	13	12
Ni (ppm)	73	79
Pb (ppm)	12	10
Cd (ppm)	0	0
Al (ppm)	0	0

Taula 6.47, i de nitrogen total pot trobar-se la relació C/N dels residus estudiats. Aquesta relació, que també s'inclou en la Taula 6.47, és força adient per a l'esmena de sòls, doncs és inferior a 18. Alhora la reducció d'aquesta relació ha estat important (d'un terç) ja que la relació C/N inicial era de 29.

Pel que fa als metalls, els més tòxics són el Cd i l'Al, però els residus en són exempts, de manera que el problema no tindrà lloc. El següent en toxicitat és el Fe per l'acidificació que pot provocar, però alhora també és necessari i donada la seva baixa concentració en les mostres analitzades no representa cap problema.

La resta de metalls també es troben presents en quantitats menors a les considerades tòxiques per al seu ús com a reacondicionador de sòls.

Pel que fa al fraccionament húmic presentat en la Taula 6.48; el primer que s'aprecia és el fet que els àcids húmics són majoritaris respecte dels àcids fúlvics, tal i com és de desitjar. A més s'observa que la relació entre els uns i els altres és lleugerament superior en el cas del S2<sub>III</sub>, el que indica que aquest residu és més evolucionat que el del S1<sub>III</sub>. Aquest fet pot apreciar-se igualment en la Taula 6.47 per la menor relació C/N que presenta el sòlid residual del S2<sub>III</sub>, i també per la superior producció de biogàs en aquest sistema.

**TAULA 6.48. Fraccionament húmic dels sòlids residuals.**

	<u>Sòlid S1<sub>III</sub></u>	<u>Sòlid S2<sub>III</sub></u>
C com a àcids húmics (%)	3.60	3.73
C com a àcids fúlvics (%)	1.96	1.78
C com a àcids húmics/C oxidable	0.08	0.09
C com a àcids fúlvics/C oxidable	0.04	0.04
C com a àcids húmics/C com a àcids fúlvics	1.84	2.10

## **7. CONCLUSIONS I RECOMANACIONS**

## 7.1. CONCLUSIONS.

1. La digestió anaeròbica discontinua de residus agrícoles i ramaders amb recirculació de lixiviat, tant en una com en dues fases, resulta tècnicament viable i no presenta problemes d'estabilitat.
2. Els sistemes aquí proposats resulten eficaços per a la depuració anaeròbica d'un residu com ara el jaç o d'una barreja de residus de collita amb residus ramaders. Els residus digerits s'enriqueixen en N i P, mentre disminueixen el seu contingut de C. El canvi en les proporcions relatives d'aquests elements provoca una millora en la seva aplicació com a fertilitzant. A més, la digestió anaeròbica produeix un biogàs amb possibilitats d'explotació energètica.
3. Els diferents substrats emprats en qualsevol de les fases experimentals no necessiten cap mena de tractament previ. Tampoc, requereixen l'addició de nutrients ni de substàncies reguladores del pH mentre té lloc la digestió.
4. La velocitat de digestió augmenta en fer-ho la temperatura. Així, la degradació del substrat en un sistema de digestió anaeròbica en una fase amb recirculació de lixiviat s'ha mostrat més ràpida a la temperatura de 35 °C que a la de 25 °C. La mateixa quantitat de biogàs obtinguda en 100 dies per a l'operació a 25 °C, s'obté entre 49 i 91 dies per a l'operació a 35 °C, en funció de la quantitat inicial d'inòcul boví. Igualment, la constant cinètica del model de primer ordre que podria regir el procés, augmenta amb la temperatura. Alhora, el percentatge mig de CH<sub>4</sub> en el biogàs és més elevat quan es treballa a 35 °C que quan es treballa a 25 °C, pel que pot concloure's que l'etapa més afectada per els canvis de temperatura és la metanogènica.

5. La quantitat de  $\text{CH}_4$  produït en un sistema en una fase amb recirculació de lixiviat és proporcional a la concentració inicial de substrat. Aquesta proporcionalitat és més suau en el cas de la menor temperatura d'operació emprada; de manera que el pendent de la recta ajustada per a l'operació a  $35\text{ }^\circ\text{C}$  és de  $10\text{ L CH}_4/(\text{kg SV}_0\text{-\% d'inòcul boví})$ , mentre que per a l'operació a  $25\text{ }^\circ\text{C}$  és de  $9\text{ L CH}_4/(\text{kg SV}_0\text{-\% d'inòcul boví})$ .
6. En els processos en una fase amb recirculació de lixiviat també s'ha presentat com un factor important per a la degradació del substrat, la distribució del líquid de lixiviat sobre el residu sòlid. Aquest factor actua directament sobre el contacte dels microorganismes amb el substrat, i per tant pot afavorir la biodegradació d'aquest.
7. Per a un substrat determinat, el valor final de pH al que tendeix el lixiviat dels digestors depèn de la temperatura de treball, la qual permet establir uns microorganismes o uns altres de diferents. Tenint això en compte, el valor d'aquesta variable pot emprar-se com a indicador del punt final del procés de digestió.
8. La producció específica de  $\text{CH}_4$  a temps infinit que pot proporcionar un jaç varia entre els 240 i els 380  $\text{L CH}_4(\text{CN})/\text{kg SV}_0$ , en funció de la composició inicial del substrat, de la temperatura de treball, i del sistema experimental emprat. Amb els temps d'operació emprats en aquest treball, la producció específica de metà al final de l'experimentació oscil·la entre 160 i 360  $\text{L CH}_4(\text{CN})/\text{kg SV}_0$ . D'aquesta manera, en 40 dies de digestió anaeròbica de jaç amb unes característiques similars a les de l'emprat en aquest estudi, podrien obtenir-se fins a un màxim de 4500 kw de potència amb el biogàs produït per cada 100 Tm de jaç digerit. Als 40 dies de digestió, quan ja es podria procedir a la descàrrega de l'hidrolitzador i a un nou procés de càrrega s'obtindrien també unes 20 Tm d'adob sec.

9. Els assajos realitzats en els sistemes experimentals en dues fases han evidenciat una producció de biogàs superior en augmentar el contingut d'aigua dels sistemes. Aquest augment de producció es situa entre el 5 i el 16 %, en funció dels temps de retenció emprats. L'augment d'humitat, a més, dilueix la possible presència d'inerts, inhibidors, o tòxics, i manté un nivell de pH superior, per la dilució dels AGV en el líquid lixiviat.
10. Els mateixos sistemes en dues fases també han posat de manifest un percentatge de metà superior, en el biogàs procedent dels sistemes que operen al menor valor d'humitat, quan es treballa a TRHM d'entre 0,39 i 0,73 dies. Per a valors de TRHM inferiors o superiors als compresos en aquest rang s'inverteixen els termes.
11. Per a una mateixa reducció de SV i per a una mateixa temperatura de digestió, els sistemes en dues fases, comparats amb els d'una fase amb recirculació de lixiviat, permeten reduir els temps d'operació. Així, les reduccions de SV aconseguides en 41 dies operant en els sistemes en dues fases, a 35 °C (d'entre el 48 i el 69 %) són perfectament comparables a les obtingudes en 110 dies d'operació amb els sistemes en dues fases amb recirculació de lixiviat, a la mateixa temperatura de treball, que han estat d'entre el 45 i el 60 %. Igualment, per a un mateix temps establert d'operació, la reducció dels SV és força superior en els sistemes en dues fases.
12. Seguint el criteri que un residu queda estabilitzat quan la reducció de SV ha estat superior a un 40 % (J. Winter, 1984), tots els residus digerits en aquest treball han estat estabilitzats; de manera que pot concloure's que els residus agrícoles i ramaders poden ésser estabilitzats per mitjà d'un pocés de digestió anaeròbica ja sigui en una o en dues fases.

13. Els sistemes en dues fases s'han mostrat eficaços per a separar les etapes d'hidròlisi i de metanogènesi, especialment en els primers 10 dies d'operació. Posteriorment, la intercomunicació de microorganismes metanogènics i el menor ritme de producció d'AGV, provoquen que l'hidrolitzador tingui una producció similar a la del metanitzador. Això dona peu a proposar un procés de digestió en el que podria emprar-se un metanitzador per a posar en marxa un digestor en una fase (que inicialment actuaria com a hidrolitzador), i després d'aquest període de posta en marxa podria ésser desconnectat per a posar en marxa un altre digestor en una fase. Després podria posar-ne en marxa un altre, i així successivament fins a completar un conjunt de digestors en una fase que formarien part d'un sistema global de digestió en una fase engegat per un sol metanitzador. Aquest procediment permetria una important reducció en el volum requerit per els digestors.

14. De tots els models ajustats, el model global que millor descriu el procés de digestió anaeròbica del jaç en sistemes en dues fases és el model de Chen i Hashimoto. Les constants d'aquest model són:

$$\mu_{max} = 0,295 \pm 0,033 \text{ dies}^{-1}$$

$$Y = 0,467 \pm 0,162 \text{ kg microorganismes/kg SV}$$

$$74 \% \text{ d'humitat: } K = 4,338 \pm 0,158 \text{ kg SV/L}$$

$$86 \% \text{ d'humitat: } K = 3,582 \pm 0,207 \text{ kg SV/L}$$

15. Existeix un cabal de recirculació que optimitza el procés de digestió, el qual és funció del contingut d'aigua en el sistema. Així, per a l'operació amb un 74 % d'humitat aquest cabal de recirculació òptim, per als sistemes i substrat emprats en aquest treball, correspon aproximadament a 1,5 L/dia (TRHH = 0,75 dies i TRHM = 0,53 dies), mentre que per a l'operació amb un 86 % d'humitat correspon a uns 2,0 L/dia (TRHH = 1,11 dies i TRHM = 0,4 dies).



16. La hidròlisi d'aquest tipus de residus segueix un model de primer ordre respecte dels SV. La constant cinètica del model és funció del pH, fent-se màxima al valor de pH de 6,13. Per a aquest substrat i a la temperatura d'operació de 35 °C, el valor màxim de  $K_n$  correspon a 0,1526 dies<sup>-1</sup>.
17. La hidròlisi d'aquest tipus de substrats, a la temperatura de 35 °C, proporciona com a producte majoritari l'àcid acètic, el qual és l'AGV menys tòxic, quedant afavorida l'etapa de metanogènesi.
18. En un sistema en dues fases, la disminució dels temps de retenció provoca l'acumulació d'àcids de cadena més llarga, els qual són més difícilment metanitzables.
19. L'aplicació d'aquests resultats a una escala superior, de planta pilot, és factible i manté les mateixes directrius bàsiques que en els digestors de laboratori. És a dir, segueix els mateixos patrons de producció d'àcids, de biogàs, i de metà, i té un comportament similar en el pH, ST, SV, i la resta de paràmetres d'operació.
20. A la temperatura de 35 °C, la metanització dels àcids grassos volàtils tant a l'hidrolitzador com al metanitzador, segueix una cinètica del tipus Monod. La constant cinètica,  $K_g$ , queda definida dins del rang d'entre 531 i 885 mg/L. Els valors més baixos d'aquest rang corresponen als assajos realitzats amb el mínim contingut d'aigua per al sistema global. La constant real de metanització d'aquest model,  $K_m$ , és funció del pH del medi i, per a 35 °C de temperatura, presenta el seu màxim (3,15 mg AGV/mg microorganismes-dia) a un valor de pH de 7,05. Aquesta constant real de metanització pot expressar-se com el producte de la constant màxima per un factor d'inhibició que és funció del pH del medi (veure equació 6.40).

21. La recirculació continuada dels lixiviats, en lloc de en forma semicontínua, proporciona més uniformitat en el comportament dels diferents paràmetres involucrats en la digestió anaeròbica, com ara el nivell d'AGV, de sòlids, i el valor del pH.
  
22. Les característiques d'estabilitat del residu digerit permeten emprar-lo per a esmenar terres de conreu, per al cultiu de plantes, i fins i tot per al creixement de fongs aptes per el consum humà i animal. La reducció en la relació C/N provocada per la digestió anaeròbica en els sistemes en dues fases ha estat de 29 (inicial) a 11 (final).

#### 7.2. RECOMANACIONS.

1. Millorar el sistema de distribució de líquid dels processos en una fase, o bé dotar-los d'un sistema apropiat d'homogeneïtzació.
  
2. Introduir un control mitjançant ordinador, en la planta pilot, per a tenir dades del sistema les 24 hores del dia. Estudiar el camp termòfil (55 °C), i provar l'estabilitat de la planta front als canvis de temperatura, tòxics, etc.
  
3. Estudiar la digestió anaeròbica del jaç en continu, en el mateix sistema o similar, per a contrastar les dades del present treball.
  
4. Realitzar un estudi hidrolític de la dependència del pH a diferents temperatures; i seguir amb un estudi econòmic en planta pilot a diferents temperatures.

5. Experimentar en planta pilot altres nivells d'humitat inferiors per a conèixer el límit d'humitat. Donat que l'aigua té un preu fixat, realitzar un balanç econòmic dels diferents nivells d'humitat.
  
6. Sotmetre el residu digerit a compostatge aeròbic, i avaluar el seu efecte sobre els microorganismes patògens.