



LIFE VALPORC
Valorization of pig carcasses
through their transformation into
biofuels and organic fertilizers
(LIFE13 ENV/ES/001115)



Name of the Deliverable:	<i>Informe de operación y optimización de módulo prototipo de biodigestión con pretratamiento de ultrasonidos</i>
Number and name of the associated action:	<i>Acción B3. Operación y optimización del proceso</i>
Submission date:	24/03/2021
Partner responsible for this deliverable:	Centro Tecnológico Fundación CARTIF

	<p>LIFE + VALPORC LIFE 13ENV/ES/001115 VALORIZACIÓN DE CADÁVERES DE PORCINO MEDIANTE SU TRANSFORMACIÓN EN BIOCOMBUSTIBLES Y FERTILIZANTES ORGÁNICOS</p>	
	<p>Valorization of pig carcasses through their transformation into biofuels and organic fertilizers</p>	

INDEX

A. Resumen ejecutivo.....	3
B. Executive Sumary.....	3
C. Participantes.....	4
D. Optimización de la etapa de pretratamiento con ultrasonidos	4
E. Optimización de la digestión anaerobia en dos fases.....	8

	LIFE + VALPORC LIFE 13ENV/ES/001115 VALORIZACIÓN DE CADÁVERES DE PORCINO MEDIANTE SU TRANSFORMACIÓN EN BIOCOMBUSTIBLES Y FERTILIZANTES ORGÁNICOS	
	Valorization of pig carcasses through their transformation into biofuels and organic fertilizers	

A. Resumen ejecutivo

Durante esta acción la Fundación CARTIF ha realizado dos tareas principales:

- 1) Optimización de la etapa de pretratamiento con ultrasonidos. En esta tarea se ha evaluado la eficacia del tratamiento en función de la mejora de la eficiencia del proceso de biodigestión medida como aumento en el grado de solubilización y en el aumento de la biodegradabilidad del sustrato.
- 2) Optimización de la digestión en dos fases, para lo cual se ha operado en continuo los dos digestores modificando tres parámetros de operación: tiempo de residencia, pH, y y rango de temperatura (termofílico o mesofílico) en ambos digestores.

Como resultado de la optimización de la etapa de pretratamiento con ultrasonidos, se puede concluir que tras 10 min de sonicación de la muestra a una potencia de ultrasonidos de 1 kW a una frecuencia de 25 KHz. se consigue un aumento en el grado solubilización del sustrato del 15,2 % y un factor de biodegradabilidad del 1,34, lo que supone un aumento en la producción de metano del 34.1%, lo que hace rentable este tipo de pretratamiento sobre la materia prima ensayada.

Tras la optimización del proceso de digestión en 2 fases, los mejores rendimientos se obtienen para un tiempo de residencia total de 30 días (6 para el reactor acidogénico y 24 para el reactor metanogénico), a un pH de 7,5 y a la temperatura de 35°C, consiguiéndose una producción media de metano de 832 ml/gSV/día de materia prima, con una concentración de CH₄ media en el biogas del 68,7 %.

B. Executive Summary

During this action the CARTIF Foundation has carried out two main tasks:

- 1) Optimization of the pretreatment stage with ultrasound. In this task, the efficacy of the treatment has been evaluated based on the improvement in the efficiency of the biodigestion process measured as an increase in the degree of solubilization and the increase in the biodegradability of the substrate.
- 2) Optimization of the digestion in two phases, for which the two digesters have been operated continuously, modifying three operating parameters: residence time, pH, and temperature range (thermophilic or mesophilic) in both digesters.

As a result of the optimization of the ultrasound pretreatment stage, it can be concluded that after 10 min of sonication of the sample at an ultrasound power of 1 kW at a frequency of 25

	LIFE + VALPORC LIFE 13ENV/ES/001115 VALORIZACIÓN DE CADÁVERES DE PORCINO MEDIANTE SU TRANSFORMACIÓN EN BIOCOMBUSTIBLES Y FERTILIZANTES ORGÁNICOS	
	Valorization of pig carcasses through their transformation into biofuels and organic fertilizers	

KHz. an increase in the solubilization degree of the substrate of 15.2% and a biodegradability factor of 1.34 is achieved, which represents an increase in methane production of 34.1%, which makes this type of pretreatment profitable on the raw material tested.

After optimizing the 2-phase digestion process, the best yields are obtained for a total residence time of 30 days (6 for the acidic reactor and 24 for the methanogenic reactor), at a pH of 7.5 and at a temperature of 35°C, achieving an average methane production of 832 ml / gSV / day of raw material, with an average CH₄ concentration in the biogas of 68.7%.

C. Participantes

Responsable de la Acción: Fundación CARTIF.

D. Optimización de la etapa de pretratamiento con ultrasonidos

Esta tarea comenzó la tercera semana del mes de agosto de 2020 con el aporte de las materias primas desde EGGA (harinas y aguas de proceso), así como de glicerina a través de la producción de biodiésel (tarea B3.3) y de purines obtenidos de una granja de cría de lechones situada en la localidad de Velilla (Valladolid).

A continuación, se procedió a la optimización de la etapa de pretratamiento con ultrasonidos, para lo cual se determinó el aumento en el grado de solubilización (S) obtenido en la muestra (50 % purín, 30% aguas de proceso, 10 % harinas y 10% glicerina) tras el proceso de sonicación, el cual se calcula como una ratio entre la DQO del líquido sobrenadante en la muestra ya sonicada (DQOf) y la DQO del sobrenadante en la muestra sin tratar (DQOo). Cuanto mayor sea este factor, mayor es el grado de solubilización obtenido. $S = \frac{DQOf - DQOo}{DQOo} * 100$.

Para la determinación de la DQO soluble la muestra previamente fue centrifugada durante 10 minutos a 4.000 rpm y filtrada por 0,45 µm, y posteriormente se empleó un método titulométrico, en el cual la muestra se llevó a ebullición en reflujo cerrado en presencia de dicromato potásico y en medio ácido. La materia orgánica se oxida de esta forma por el dicromato, valorando el exceso de este reactivo.

Los equipos necesarios para la realización de este análisis fueron: un digestor marca Hach, modelo COD Reactor (Figura 1) y una bureta digital marca Brand (Figura 2).



Figura 1. Digestor marca Hach, modelo COD



Figura 2. Bureta digital

Las referencias seguidas en la ejecución del análisis fueron:

- APHA-AWWA-WPCF “Métodos Normalizados para el análisis de aguas residuales y potables. 5220C. Reflujo cerrado, método titulométrico”
- Norma UNE 77-0004:2002. “Calidad del agua. Determinación de la Demanda Química de Oxígeno (DQO). Método del dicromato”. AENOR.

Para la realización de los ensayos se introdujeron 6L de muestra en el equipo de ultrasonidos del que dispone la planta piloto, y que trabaja con una potencia de 1 kW a una frecuencia de 25 KHz, y se probaron 3 tiempos de residencia (5, 10 y 15 minutos), resultando el tiempo de 10 minutos el que consigue mejores resultados teniendo en cuenta tanto el grado de solubilización (Tabla 1) como el coste económico que conlleva (coste de energía, y coste de ocupación del equipo, aunque este último dependerá de la escala a la que se realice el proceso).

Tabla 1. Grado de solubilización

DQO ₀ (mgO ₂ /L)	Tr (min)	DQO _f (mgO ₂ /L)	Grado de solubilización S(%)
58544	5	62894	7,4
	10	67428	15,2
	15	68112	16,3

Estos resultados hacen inferir que esta técnica es adecuada para mejorar la disponibilidad de la materia orgánica presente en la materia prima a ser degradada con un tratamiento anaerobio posterior. No obstante, para que el pre-tratamiento sea rentable el incremento en la producción de biogás (y por lo tanto de energía) ha de ser mayor al uso de energía en el pre-

	LIFE + VALPORC LIFE 13ENV/ES/001115 VALORIZACIÓN DE CADÁVERES DE PORCINO MEDIANTE SU TRANSFORMACIÓN EN BIOCOMBUSTIBLES Y FERTILIZANTES ORGÁNICOS	
	Valorization of pig carcasses through their transformation into biofuels and organic fertilizers	

tratamiento por ultrasonidos. Diferentes fabricantes de equipos indican que porcentajes de entre el 30-40% son suficientes para incrementar la producción de biogás hasta valores que dan un balance positivo entre la energía utilizada y el incremento en la producción de energía (biogás) (Kalogo and Monteith, 2008).

Referencias:

Kalogo, Y.; Monteith, H. (2008). State of Science Report: Energy and Resource Recovery from Sludge. Global Water Reserach Coalition (UKWIR, WERF & Stowa).

Para determinar el aumento de la biodegradabilidad de la muestra después del pretratamiento con ultrasonidos de la misma, se han realizado ensayos de biodegradabilidad, tanto de la muestra sonicada, como de la muestra sin sonicar. Como resultado de estos ensayos hemos obtenido una cantidad de metano producido por masa de sólido volátil ensayado (mL CH₄ / g SV alim). El cociente de los valores obtenidos para este parámetro en las experiencias con sustrato sonicado y sustrato sin tratar es el factor de biodegradabilidad. Cuanto mayor sea este factor, más efectivo será el pretratamiento de ultrasonidos realizado sobre la muestra.

Para llevar a cabo los test de biodegradabilidad se realizaron una serie de ensayos en batch (por cargas), en reactores de 1 L de volumen total y 300 mL de volumen efectivo. Todos los experimentos se llevaron a cabo en una cámara termostataada a 34±1 °C, con agitación continua en una mesa agitadora (Figura 3). En los casos en que fue necesario, el pH de las muestras fue corregido a 7,2 con HCl o NaOH. Todos los ensayos fueron llevados a cabo por triplicado y se mantuvieron operativos hasta que la producción de biogás fue nula. Además, se realizó un set de ensayos en blanco (sólo digerido) por triplicado para determinar la producción metanogénica endógena (la generada por el propio inóculo utilizado en los ensayos).

Las cantidades de sustrato e inóculo que se añadieron en cada reactor fueron seleccionadas de modo que la relación sustrato/inóculo (en bases a sus sólidos volátiles) fue de 0,5.

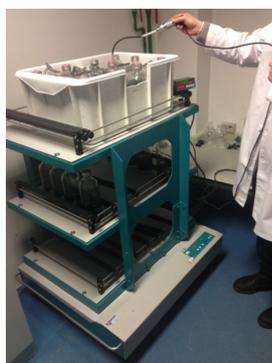


Figura 3. Determinación de presión en mesa agitadora.

	LIFE + VALPORC LIFE 13ENV/ES/001115 VALORIZACIÓN DE CADÁVERES DE PORCINO MEDIANTE SU TRANSFORMACIÓN EN BIOCOMBUSTIBLES Y FERTILIZANTES ORGÁNICOS	
	Valorization of pig carcasses through their transformation into biofuels and organic fertilizers	

La producción de biogás fue medida manualmente mediante un transmisor de presión (Druck, PTX 1400, rango 1 bar) conectado al espacio libre en la cabeza de cada reactor. Las diferencias de presión eran convertidas a volumen de biogás utilizando la Ley de gases ideales y condiciones normales de presión y temperatura ($P = 1 \text{ bar}$ y $T = 0 \text{ }^\circ\text{C}$). La composición del biogás fue medida de forma previa a cada liberación mediante un equipo Varian CP-4900 Micro-GC con detector térmico de conductividad (Figura 4).



Figura 4. Micro GC para determinación de CH_4 .

El método empleado en la realización de los análisis del biogás aparece en la Tabla 2.

Tabla 2. Condiciones del método de análisis de biogás mediante Micro-GC.

	Canal B
Temperatura de inyección	110 $^\circ\text{C}$
Temperatura del horno	60 $^\circ\text{C}$
Tiempo de adquisición	40 s
Tiempo de inyección	10 ms
Presión	10 psi
Gas portador	He

En la Tabla 3 se presenta tras la realización de los test de biodegradabilidad, de la producción de metano, el factor de biodegradabilidad y el aumento en la producción de metano, para la muestra sin sonicar y las muestras sonicadas a tres tiempos de residencia en el equipo de ultrasonidos (5, 10 y 15 minutos).

	LIFE + VALPORC LIFE 13ENV/ES/001115 VALORIZACIÓN DE CADÁVERES DE PORCINO MEDIANTE SU TRANSFORMACIÓN EN BIOCOMBUSTIBLES Y FERTILIZANTES ORGÁNICOS	
	Valorization of pig carcasses through their transformation into biofuels and organic fertilizers	

Tabla 3. Resultados de los test de biodegradabilidad

Tr (min)	Producción de metano (mL CH ₄ / g SV alim)	Factor de biodegradabilidad	Aumento producción metano (%)
0	932		
5	998	1,07	7,1
10	1250	1,34	34,1
15	1312	1,41	40,8

Como resultado de la optimización de la etapa de pretratamiento con ultrasonidos, se puede concluir que tras 10 min de sonicación de la muestra a una potencia de ultrasonidos de 1 kW a una frecuencia de 25 KHz. se consigue un aumento en el grado solubilización del sustrato del 15,2 % y un factor de biodegradabilidad del 1,34, lo que supone un aumento en la producción de metano del 34.1%, lo que hace rentable este tipo de pretratamiento sobre la materia prima ensayada.

E. Optimización de la digestión anaerobia en dos fases

Esta tarea comenzó la tercera semana del mes septiembre una vez optimizada la etapa de pretratamiento de la muestra por ultrasonidos.

Para la optimización de la digestión en dos fases de mezcla de materias primas previamente sonicadas 10 minutos, se ha operado en continuo los dos digestores modificando tres parámetros de operación: tiempo de residencia total, pH, y rango de temperatura (termofílico o mesofílico) en ambos digestores.

El estudio de optimización del proceso se comenzó realizando el protocolo de experimentación detallado con todos los experimentos a realizar. El diseño de experimentos de Taguchi seleccionado fue un diseño L4 (3 factores a 2 niveles) según aparece en la Figura 5, con lo se ensayarían en 4 experimentos (Tabla 4) la influencia de las 3 variables que influyen en el proceso (tiempo hidráulico de residencia (THR), pH y temperatura (T)) a dos niveles cada una (20 y 30 días para el THR, 6,5 y 7,5 para el pH, y 35°C y 55°C para la T). Cada uno de los ensayos ha tenido una duración de 50 días.

$L_4 (2^3)$

$L_4 (2^3)$ Orthogonal Array

Run No.	Column		
	1	2	3
1	0	0	0
2	0	1	1
3	1	0	1
4	1	1	0

Tabla 4. Diseño de experimentos de Taguchi L4

Experimento	THR (días)	pH	T (°C)
1	20	6,5	35
2	30	7,5	35
3	30	6,5	55
4	20	7,5	55

Figura 5. Diseño de experimentos

Para el primer ensayo realizado, las condiciones de operación fueron: THR=20 días, pH=6,5 y T= 35°C, siendo la producción media de metano de 750 ml/gSV de materia prima, con una concentración de CH₄ media en el biogas del 68,8 %. En la Figura 6 se puede ver una imagen de la planta durante la realización del ensayo.



Figura 6. Planta piloto de digestión anaerobia con pretratamiento de ultrasonidos

La cantidad de inóculo utilizado, aclimatado durante las pruebas de arranque del reactor, ha sido 400 kg, de los cuales 80 kg se han introducido en el reactor acidogénico y 320 kg en el reactor metanogénico. El THR en el reactor acidogénico ha sido de 4 días y en el reactor metanogénico ha sido de 16 días. Durante los 22 primeros días se realizó el arranque de la planta, alimentando la misma con 20 kg/día de mezcla de residuos durante los días restantes.

A continuación, se presenta una gráfica de la producción de metano a lo largo de los 50 días de experimentación.

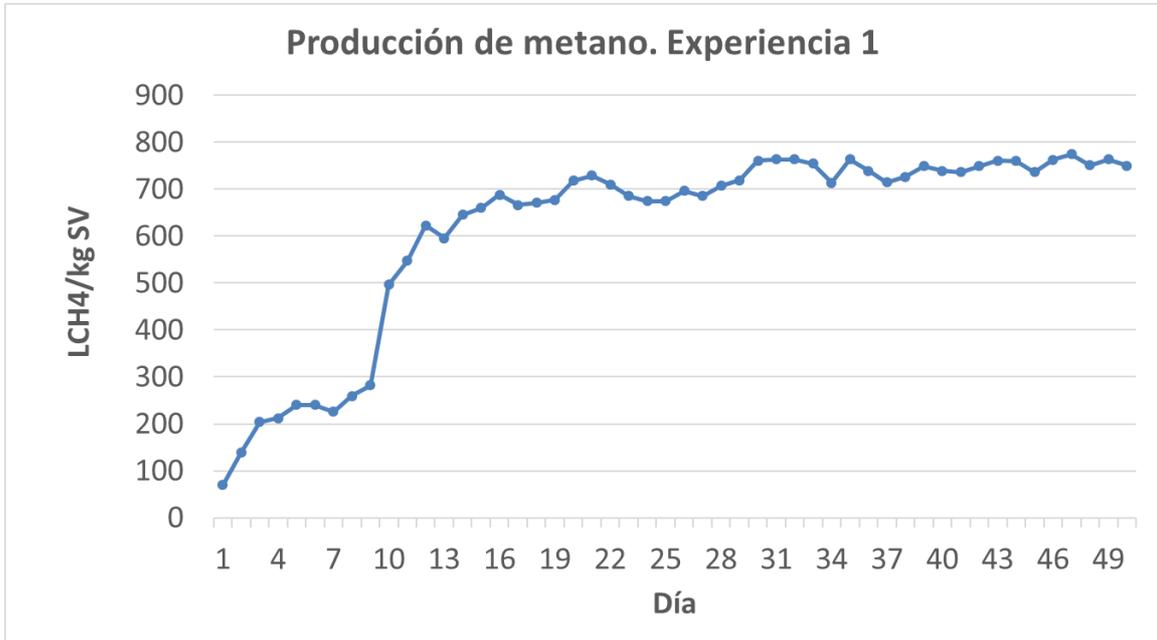


Figura 7. Producción de metano en Experiencia 1.

El segundo ensayo se realizó cambiando la velocidad de alimentación de la planta de forma que se subiera el THR a 30 días y el pH de la alimentación a 7.5, con lo que se obtuvo una producción media de metano de 832 ml/gSV de materia prima, con una concentración de CH₄ media en el biogas del 68,7 %.

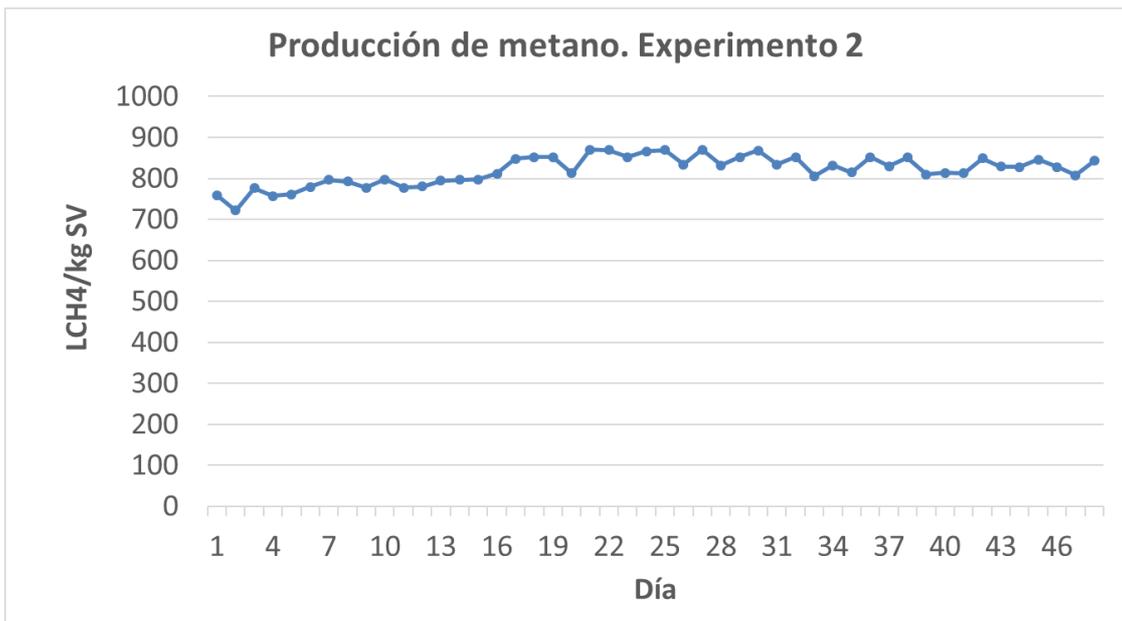


Figura 8. Producción de metano en Experiencia 2.

Para la realización del tercer ensayo a la temperatura de 55°C se mantuvieron las condiciones de la alimentación del ensayo 2 (THR y pH) y se incrementó la temperatura de los reactores a la velocidad de 1°C por día de forma que la microbiota que se encuentra en su interior pudiera ir adaptándose a esta nueva temperatura. Al cabo de 20 días comenzó el ensayo en estas nuevas condiciones, se realizó cambiando pH de la alimentación a 6,5, con lo que se obtuvo una producción media de metano de 700 ml/gSV de materia prima, con una concentración de CH₄ media en el biogas del 67,6 %.

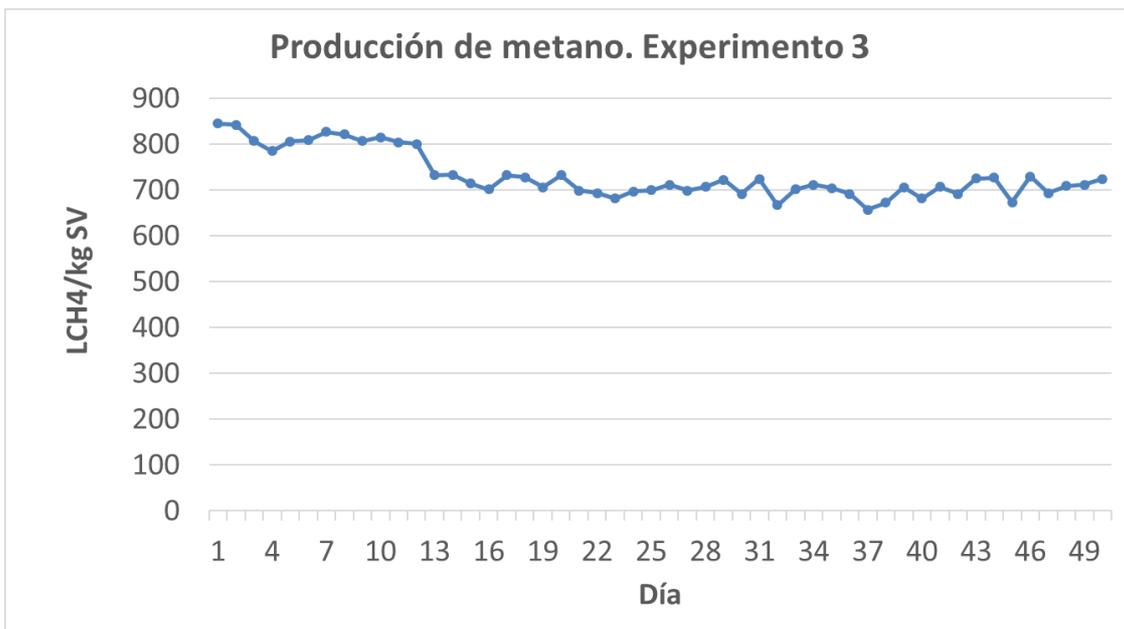


Figura 9. Producción de metano en Experiencia 3.

El cuarto ensayo se realizó cambiando la velocidad de alimentación de la planta de forma que se bajara el THR a 20 días y el pH del digestor metanogénico a 7,5, con lo que se obtuvo una producción media de metano de 586 ml/gSV de materia prima, con una concentración de CH₄ media en el biogas del 67,5 %.

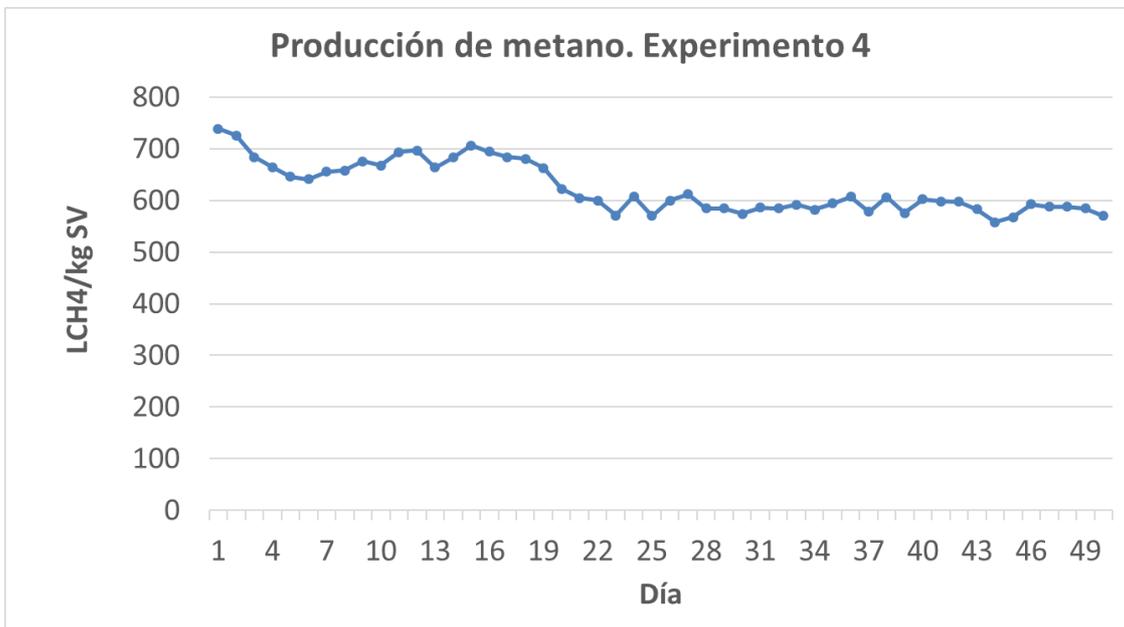


Figura 10. Producción de metano en Experiencia 4.

En la Tabla 5 se presenta la producción media diaria de metano para cada uno de los experimentos realizados.

Tabla 5. Producción metano en cada experimento.

Experimento	THR (días)	pH	T (°C)	Producción de metano (mL CH ₄ / g SV alim)
1	20	6,5	35	750
2	30	7,5	35	832
3	30	6,5	55	700
4	20	7,5	55	586

Resultados y conclusiones

Se ha realizado el análisis estadístico de los datos de producción de biogás para los diferentes experimentos. Se han considerado los valores de los 5 últimos días de cada uno de ellos, suponiendo estos como representativos del estado estacionario de cada uno.

- La producción de metano es mayor en el rango mesofílico que en el rango termofílico, lo cual puede ser debido a que la velocidad de los procesos biológicos en general [1] y en especial la tasa de hidrólisis de macromoléculas [2] aumenta con la temperatura, lo que entre otras cosas puede suponer una mayor degradabilidad de las proteínas

	LIFE + VALPORC LIFE 13ENV/ES/001115 VALORIZACIÓN DE CADÁVERES DE PORCINO MEDIANTE SU TRANSFORMACIÓN EN BIOCOMBUSTIBLES Y FERTILIZANTES ORGÁNICOS	
	Valorization of pig carcasses through their transformation into biofuels and organic fertilizers	

presentes en la muestra a 55°C, lo cual puede contribuir a agravar el problema de inhibición por amonio de los residuos en el rango termofílico.

- Cuanto mayor es el THR, mayor es el tiempo digestión y por tanto mayor es la producción de biogás, aunque hay que tener en cuenta que esto implica un mayor tamaño de digestor, por lo que es necesario tener en cuenta las implicaciones económicas de este aumento.
- Tras la optimización del proceso de digestión en 2 fases, los mejores rendimientos se obtienen para un tiempo de residencia total de 30 días (6 para el reactor acidogénico y 24 para el reactor metanogénico), a un pH de 7,5 y a la temperatura de 35°C, consiguiéndose una producción media de metano de 832 ml/gSV de materia prima, con una concentración de CH₄ media en el biogás del 68,7 %.

Referencias bibliográficas:

- [1] Pavlostathis, S. G., & Giraldo-Gomez, E. (1991). Kinetics of anaerobic treatment: a critical review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 21(5-6), 411-490.
- [2] Veeken, A., & Hamelers, B. (1999). Effect of temperature on hydrolysis rates of selected biowaste components. *Bioresource technology*, 69(3), 249-254.