

**UNIVERSITAT AUTÒNOMA DE BARCELONA**

**DEPARTAMENT D'ENGINYERIA QUÍMICA  
ESCOLA TÈCNICA SUPERIOR D'ENGINYERIA**

**ELIMINACIÓN BIOLÓGICA  
DE NITRÓGENO EN UN  
EFLUENTE CON ALTA CARGA**

**ESTUDIO DE LOS PARÁMETROS  
DEL PROCESO Y DISEÑO DE UNA  
DEPURADORA INDUSTRIAL**

**Memoria que para optar al grado de doctor por la  
Universitat Autònoma de Barcelona presenta**

**Julián Carrera Muyo**

## ÍNDICE

<b>PRESENTACIÓN Y OBJETIVOS</b>	1
---------------------------------	---

## **1. EFECTO DE LA RELACIÓN DQO/N DEL AFLUENTE**

1.1 INTRODUCCIÓN	5
1.2 MATERIALES Y MÉTODOS	6
1.2.1 Caracterización de las aguas residuales	6
1.2.2 Instalaciones experimentales	7
1.2.3 Métodos analíticos	8
1.2.4 Inoculación	9
1.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	9
1.3.1 Efecto de la relación DQO/N sobre la nitrificación	12
1.3.2 Efecto de la relación DQO/N sobre la desnitrificación	14
1.4 CONCLUSIONES	16
1.5 BIBLIOGRAFÍA	17

## **2. EFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE LA NITRIFICACIÓN**

2.1 INTRODUCCIÓN	21
2.2 MATERIALES Y MÉTODOS	23
2.2.1 Caracterización de las aguas residuales	23
2.2.2 Instalación experimental	24
2.2.3 Métodos analíticos	25
2.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	25
2.3.1 Nitrificación con alta carga de nitrógeno amoniacal	25
2.3.2 Efecto de la temperatura sobre la velocidad de nitrificación	28
2.4 CONCLUSIONES	37
2.5 BIBLIOGRAFÍA	38

## **3. EFECTO DE LA FUENTE DE CARBONO Y DE LA TEMPERATURA SOBRE LA DESNITRIFICACIÓN**

3.1 INTRODUCCIÓN	43
------------------	----

3.2	MATERIALES Y MÉTODOS	45
3.2.1	Caracterización de las aguas residuales y de las fuentes de carbono	45
3.2.2	Instalaciones experimentales	46
3.2.2.1	Planta piloto	47
3.2.2.2	Equipo de reactores de laboratorio	47
3.2.3	Métodos analíticos	47
3.3	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	48
3.3.1	Efecto de la fuente de carbono sobre la velocidad de desnitrificación	48
3.3.2	Efecto de la temperatura sobre la velocidad de desnitrificación	56
3.4	CONCLUSIONES	59
3.5	BIBLIOGRAFÍA	60

#### **4. INHIBICIÓN DEL PROCESO DE NITRIFICACIÓN**

4.1	INTRODUCCIÓN	63
4.2	MATERIALES Y MÉTODOS	66
4.2.1	Caracterización del agua residual	66
4.2.2	Instalaciones experimentales	66
4.2.2.1	Planta piloto	67
4.2.2.2	Planta de laboratorio	67
4.2.3	Métodos analíticos	68
4.2.4	Medida de la velocidad de consumo de oxígeno (OUR)	68
4.3	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	69
4.3.1	Inhibición por amoníaco de los microorganismos amoniooxidantes	69
4.3.2	Inhibición por ácido nitroso de los microorg. amoniooxidantes	73
4.3.3	Inhibición por fluoruro de los microorganismos amoniooxidantes	78
4.4	CONCLUSIONES	85
4.5	BIBLIOGRAFÍA	85

#### **5. MODELO MATEMÁTICO**

5.1	INTRODUCCIÓN	89
5.2	CONCEPTUALIZACIÓN	91

5.3 FORMULACIÓN MATEMÁTICA -----	92
5.3.1 Esquema hidráulico -----	92
5.3.2 Formulación del modelo-----	94
5.3.2.1 Definición de las variables de estado-----	94
5.3.2.2 Descripción de los procesos biológicos de la formulación completa del modelo -----	95
5.3.2.3 Matriz de coeficientes estequiométricos de la formulación completa del modelo -----	101
5.4 CALIBRACIÓN -----	103
5.5 VALIDACIÓN -----	107
5.6 CONCLUSIONES -----	109
5.7 BIBLIOGRAFÍA -----	109

## 6. CRITERIOS DE DISEÑO

6.1 INTRODUCCIÓN -----	111
6.2 CONSIDERACIONES PREVIAS -----	112
6.2.1 Caracterización del efluente industrial-----	112
6.2.2 Plan de gestión integral de efluentes -----	112
6.3 CRITERIOS DE DISEÑO -----	115
6.3.1 Relación entre la materia orgánica y el nitrógeno del afluente (DQO/N)-----	115
6.3.1.1 Nitrificación-----	116
6.3.1.2 Desnitrificación -----	117
6.3.2 Fuente de carbono externa-----	118
6.3.3 Oxígeno disuelto (OD)-----	119
6.3.3.1 Nitrificación -----	119
6.3.3.2 Desnitrificación -----	121
6.3.4 Alcalinidad -----	121
6.3.5 Efecto de la temperatura-----	123
6.3.6 Presencia de sustancias inhibidoras de la nitrificación -----	124
6.4 BIBLIOGRAFÍA -----	125

## 7. DISEÑO DE UNA PLANTA DEPURADORA INDUSTRIAL

7.1 INTRODUCCIÓN	127
7.2 ALTERNATIVAS DE TRATAMIENTO	127
7.2.1 Procesos físico-químicos alternativos	128
7.2.1.1 Eliminación por absorción	128
7.2.1.2 Eliminación por precipitación de magnesio amonio fosfato (estruvita)	130
7.2.1.3 Eliminación por intercambio iónico	133
7.2.2 Procesos biológicos alternativos	134
7.2.2.1 Sistemas con biomasa inmovilizada (Biopelículas)	134
7.2.2.2 Procesos de eliminación de nitrógeno por nitrificación	137
7.2.2.3 Proceso SHARON (Single reactor High activity Ammonia Removal over Nitrite)	138
7.2.2.4 Proceso combinado SHARON-ANAMMOX	139
7.3 DISEÑO DE UNA PLANTA DEPURADORA INDUSTRIAL	139
7.3.1 Producción de agua residual	139
7.3.2 Configuración de la planta depuradora industrial	140
7.3.3 Diseño de equipos	143
7.3.3.1 Tanque de homogeneización (T-1)	143
7.3.3.2 Reactores de nitrificación (R-1 y R-2)	143
7.3.3.3 Reactores de desnitrificación (R-3 y R-4)	150
7.3.3.4 Tanque de contacto aerobio (CA-1)	154
7.3.3.5 Sedimentadores de los sistemas nitrificante y desnitrificante (DE-1 y DE-2)	154
7.3.3.6 Deshidratación de lodos	157
7.4 BALANCE ECONÓMICO	159
7.4.1 Balance económico del proyecto	159
7.4.2 Comparación económica con otros tratamientos alternativos	160
7.5 BIBLIOGRAFÍA	163

## **8. CONTROL**

8.1 INTRODUCCIÓN -----	167
8.2 MATERIALES Y MÉTODOS -----	168
8.2.1 Analizador de nitrato en línea-----	168
8.2.2 Sistema de filtración-----	168
8.2.3 Fuente externa de carbono -----	169
8.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN-----	169
8.3.1 Control del proceso de nitrificación-----	169
8.3.2 Control del proceso de desnitrificación-----	173
8.3.2.1 Definición del lazo de control anticipado -----	173
8.3.2.2 Implementación del lazo de control anticipado-----	174
8.3.2.3 Validación del lazo de control anticipado -----	175
8.4 CONCLUSIONES -----	180
8.5 BIBLIOGRAFÍA-----	180
<b>CONCLUSIONES GENERALES -----</b>	<b>183</b>

## **PRESENTACIÓN Y OBJETIVOS**



## PRESENTACIÓN Y OBJETIVOS

Esta tesis doctoral se ha realizado en el marco de la colaboración entre la empresa *Freixenet S.A.* y el *Departament d'Enginyeria Química* de la *Universitat Autònoma de Barcelona*. Esta colaboración empezó hace 5 años, cuando *Freixenet S.A.* se dirigió al *Departament d'Enginyeria Química* para estudiar la posibilidad de implementar un sistema de tratamiento biológico de sus aguas residuales ya que, por diferentes motivos, había descartado otro tipo de tratamientos. Esta empresa produce dos efluentes industriales, uno con materia orgánica fácilmente biodegradable y otro con una elevada concentración de nitrógeno amoniacal.

Existen diversos tipos de industrias que generan aguas residuales que contienen una elevada carga de nitrógeno amoniacal, tales como petroquímicas, farmacéuticas, de fertilizantes o alimentarias. El vertido incontrolado de estos efluentes industriales produce un grave impacto en el medio acuático que los recibe. Niveles por encima de  $0.2 \text{ mg.l}^{-1}$  de amoníaco libre disuelto en agua son extremadamente tóxicos para la vida acuática y producen una acusada disminución del oxígeno disuelto en el agua. Por esta razón la eliminación de nitrógeno de las aguas residuales no es sólo deseable sino que está explícitamente exigida por la Directiva Europea 91/271/EEC sobre tratamiento de aguas residuales urbanas. El proceso biológico de nitrificación-desnitrificación es el más empleado en la eliminación de nitrógeno.

En cuanto a los efluentes industriales producidos por *Freixenet S.A.*, la resolución del tratamiento biológico del efluente con materia orgánica biodegradable es técnicamente sencilla. Sin embargo, el tratamiento biológico del agua residual amoniacal presenta numerosas incógnitas y problemas, debido básicamente a tres motivos. Primero, la concentración de nitrógeno amoniacal de este efluente es de  $5000 \text{ mg N-NH}_4^+.\text{l}^{-1}$ , es decir, es un agua residual con alta carga de nitrógeno. Además, no contiene materia orgánica, y no se puede realizar un proceso de desnitrificación sin contar con una fuente de carbono. Finalmente, este agua residual contiene fluoruro, que es eliminado en su casi totalidad en un tratamiento físico-químico previo al biológico. No obstante, cabe la posibilidad de que, debido a algún problema en la depuración físico-química, llegue fluoruro al proceso biológico y actúe como un tóxico para los microorganismos.

Teniendo en cuenta las características descritas de los dos efluentes industriales se pensó en la posibilidad de realizar un tratamiento biológico conjunto de ambas aguas residuales. De esta manera, en un trabajo de laboratorio previo a esta tesis doctoral, se realizaron pruebas de biodegradabilidad de los efluentes industriales, combinándolos en la proporción en la que se generan. De estas pruebas se concluyó que los efluentes eran biodegradables pero que la nitrificación del agua residual amoniacal precisaba de elevados tiempos de residencia. A partir de este trabajo se propuso un estudio en continuo a escala de planta piloto que constituye la base de la tesis doctoral.

La planta piloto se diseñó y construyó a mediados del año 1997 y se ubicó en terrenos de la empresa *Freixenet S.A.* Con la planta piloto instalada en la propia industria se disponía de un suministro representativo de las aguas residuales para su estudio. El trabajo en planta piloto se inició en enero de 1998 y finalizó en noviembre de 2000. La planta depuradora trabajó ininterrumpidamente durante casi tres años, tratando efluentes industriales reales y con dos configuraciones diferentes.

Durante el primer año se trabajó con una configuración *Ludzack-Ettinger modificada*, con un reactor anóxico, dos reactores aerobios y un sedimentador. En este periodo se determinó la necesidad de adicionar dos reactivos al proceso para poder eliminar todo el nitrógeno del afluente. Se precisa carbonato sódico porque no hay suficiente alcalinidad en el agua residual para realizar la nitrificación y, además, se necesita materia orgánica fácilmente biodegradable porque tampoco hay suficiente para realizar la desnitrificación.

Posteriormente, se trabajó durante dos años con una configuración con dos poblaciones bacterianas diferentes y separadas. Esta configuración consta de un sistema nitrificante y otro sistema desnitrificante, cada uno con su sedimentador, lo que permite mantener dos poblaciones microbianas especializadas separadas.

Esta tesis doctoral tiene dos objetivos principales. El primero de ellos está determinado por la propia naturaleza del proyecto, que nace de la colaboración entre la empresa *Freixenet S.A.* y la *Universitat Autònoma de Barcelona* con un fin concreto. Este objetivo es el diseño de un sistema de tratamiento biológico con lodos activos de un

efluente industrial que tiene una alta carga de nitrógeno amoniacal. El segundo objetivo se desprende de la oportunidad que brinda un proyecto de diseño que implica un largo periodo experimental, y consiste en la realización de un estudio genérico de los principales parámetros que afectan a la eliminación biológica de nitrógeno en alta carga en un sistema de lodos activos.

La secuencia cronológica de realización de los objetivos ha sido la contraria a la anteriormente expuesta, es decir, el diseño de la planta depuradora industrial se ha hecho a partir de los resultados obtenidos en el estudio genérico de los parámetros que afectan a la eliminación biológica de nitrógeno en alta carga.

La memoria de tesis doctoral se ha estructurado en capítulos independientes, en cada uno de los cuales hay una introducción específica sobre el tema estudiado y los materiales y métodos empleados en ese caso. También en cada capítulo se presentan unas conclusiones parciales sobre el tema estudiado y la bibliografía consultada. Finalmente, se presentan unas conclusiones generales de todo el trabajo.

Los primeros cuatro capítulos de la tesis forman el apartado del estudio de los parámetros del proceso. En estos capítulos se estudia:

- El efecto de la relación DQO/N del afluente sobre la nitrificación y la desnitrificación en un sistema de eliminación biológica de nitrógeno de lodos activos.
- La nitrificación con alta carga de nitrógeno y el efecto de la temperatura sobre el proceso en un sistema de lodos activos exclusivamente nitrificantes.
- La desnitrificación con alta carga de nitrógeno y el efecto de la fuente de carbono y de la temperatura sobre el proceso en un sistema de lodos activos exclusivamente desnitrificantes.
- La inhibición de la nitrificación por tres sustancias diferentes: amonio, nitrito y fluoruro.

Los siguientes capítulos describen el desarrollo de un sistema de control y un modelo matemático del proceso. La experiencia y el conocimiento adquiridos a lo largo de tres años de trabajo experimental revelaron la necesidad de diseñar un sistema robusto de control automático sobre el proceso. Este sistema se complementó con la construcción de un modelo matemático para la eliminación biológica de nitrógeno en alta carga.

En conclusión, con los resultados obtenidos de este trabajo, se diseñó un sistema eficaz de tratamiento biológico para las dos aguas residuales generadas por *Freixenet S.A.* Este diseño se ha convertido en un proyecto de ingeniería que ha finalizado con la construcción de una depuradora a escala industrial. El sistema tratará  $105 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$  de agua residual con alta carga de nitrógeno amoniacal y  $430 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$  de agua residual con materia orgánica. Además, la evaluación económica del proceso descrito indica que la empresa *Freixenet S.A.* conseguirá reducir los costes de tratamiento de las citadas aguas residuales con respecto al sistema empleado previamente a este estudio.

## **1. EFECTO DE LA RELACIÓN DQO/N DEL AFLUENTE**

## 1.1 INTRODUCCIÓN

Uno de los parámetros más críticos en el proceso de nitrificación es la relación entre la demanda química de oxígeno y el nitrógeno en el afluente (DQO/N), debido a que el contenido de carbono-nitrógeno del agua residual determina la competencia en el crecimiento que se establece entre las poblaciones de microorganismos autótrofos y heterótrofos (Cheng y Chen, 1994; Niel y col., 1993; Verhagen y Laanbroek, 1991; Hanaki y col., 1990). Tradicionalmente, se ha considerado que la influencia de esta relación es mayor en un proceso convencional de lodos activos que en un proceso de eliminación biológica de nitrógeno (EBN) (Stensel y Barnard, 1992). En este último caso, la materia orgánica es consumida principalmente en la primera fase anóxica permitiendo una aparente menor competencia entre nitrificantes y heterótrofos en la siguiente fase aerobia. Sin embargo, a principios de los años 90, en experimentos realizados simultáneamente en un sistema convencional de lodos activos y en un EBN con la misma relación DQO/N del afluente, se obtuvieron similares velocidades de nitrificación. Este resultado demuestra que no existe una menor competencia entre poblaciones de microorganismos en un sistema EBN con respecto a un sistema convencional de lodos activos y que la influencia de la relación DQO/N sobre la velocidad de nitrificación es similar en ambos sistemas (McClintock y col., 1993).

La competencia entre microorganismos ha sido claramente observada en otros procesos biológicos de tratamiento, como los sistemas con biomasa inmovilizada. En este caso, la relación DQO/N del afluente provoca la competencia en el crecimiento de las diferentes poblaciones microbianas y, consecuentemente, define la composición de la biopelícula (Fdz-Polanco y col., 2000). Esto puede provocar la indeseable inhibición de la nitrificación en el proceso global por dos razones. Primero, por la presencia mayoritaria de microorganismos heterótrofos en la biopelícula y en segundo lugar, por los problemas de difusión del oxígeno en la biomasa inmovilizada (Surampalli, 1995; Gönenç y Harremoës, 1990).

Se han realizado algunas modificaciones en los sistemas EBN con el objetivo de reducir la influencia de la relación DQO/N. Una de estas modificaciones es el sistema denominado: nitrificación parcial y desnitrificación completa (NP/DC). En este proceso,

se pretende reducir la competencia entre nitrificantes y heterótrofos utilizando una apropiada configuración física del sistema (Tseng y col., 1998). Sin embargo, aunque al aumentar la relación DQO/N del afluente no se observaron cambios en la concentración de nitrógeno amoniacal en el efluente, las velocidades de nitrificación alcanzadas estaban afectadas por la mencionada relación.

En consecuencia, está comúnmente aceptado que la relación DQO/N del afluente es un parámetro clave en la definición de la velocidad de nitrificación alcanzada en un proceso EBN.

El propósito de este estudio es definir un proceso EBN para la completa eliminación del nitrógeno presente en un agua residual industrial con alta carga de nitrógeno amoniacal. La empresa también genera un segundo tipo de agua residual que contiene principalmente materia orgánica. El principal objetivo de este capítulo es determinar la óptima proporción entre ambas aguas residuales para conseguir la máxima eliminación de nitrógeno. El estudio de la influencia de la relación DQO/N del afluente en la velocidad de nitrificación se ha realizado a escala de planta piloto trabajando en continuo con aguas residuales industriales reales.

## **1.2 MATERIALES Y MÉTODOS**

### **1.2.1 Caracterización de las aguas residuales**

La composición básica de las dos aguas residuales industriales se resume en la tabla 1.1. Como se puede observar, la concentración de nitrógeno amoniacal en el agua residual amoniacal es de 4000-6000 mg N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>.l<sup>-1</sup>, mientras que la concentración de DQO es de 1300-1500 mg DQO.l<sup>-1</sup> en el agua residual con materia orgánica. Esta materia orgánica es mayoritariamente etanol, por lo que es fácilmente biodegradable. Además, en los efluentes se encuentran elevadas concentraciones de aniones cloruro y sulfato.

Tabla 1.1. Composición de las aguas residuales.

<i>Componente</i>	<i>Agua residual amoniacal (mg.l<sup>-1</sup>)</i>	<i>Agua residual con materia orgánica (mg.l<sup>-1</sup>)</i>
DQO	50	1300-1500
N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	4000-6000	0
F <sup>-</sup>	30-50	0
Cl <sup>-</sup>	500-600	700-1000
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	15000-20000	300-800

### 1.2.2 Instalaciones experimentales

Los experimentos del presente capítulo se han realizado en una planta piloto con configuración *Ludzack-Ettinger modificada* (figura 1.1) que consta de un reactor anóxico (27 litros), dos reactores aerobios (cada uno de 27 litros) y un sedimentador (8 litros). La planta piloto cuenta con un sistema de monitorización y control que ha permitido su funcionamiento autónomo durante más de 375 días.

La planta piloto está instalada en una caseta de obras, lo que permite regular la temperatura con un sistema combinado de aire acondicionado y estufa. La caseta de obras está ubicada dentro de la industria que genera las dos aguas residuales, por lo que se puede reproducir la variabilidad real de los dos efluentes.

La adquisición en línea mediante un ordenador de las medidas de pH, oxígeno disuelto (OD), potencial redox y temperatura de cada uno de los tres reactores permite el control de los principales parámetros del proceso, como OD, temperatura, agitación, aeración y caudales de las bombas. El caudal de aire de los reactores aerobios se regula mediante dos caudalímetros másicos.



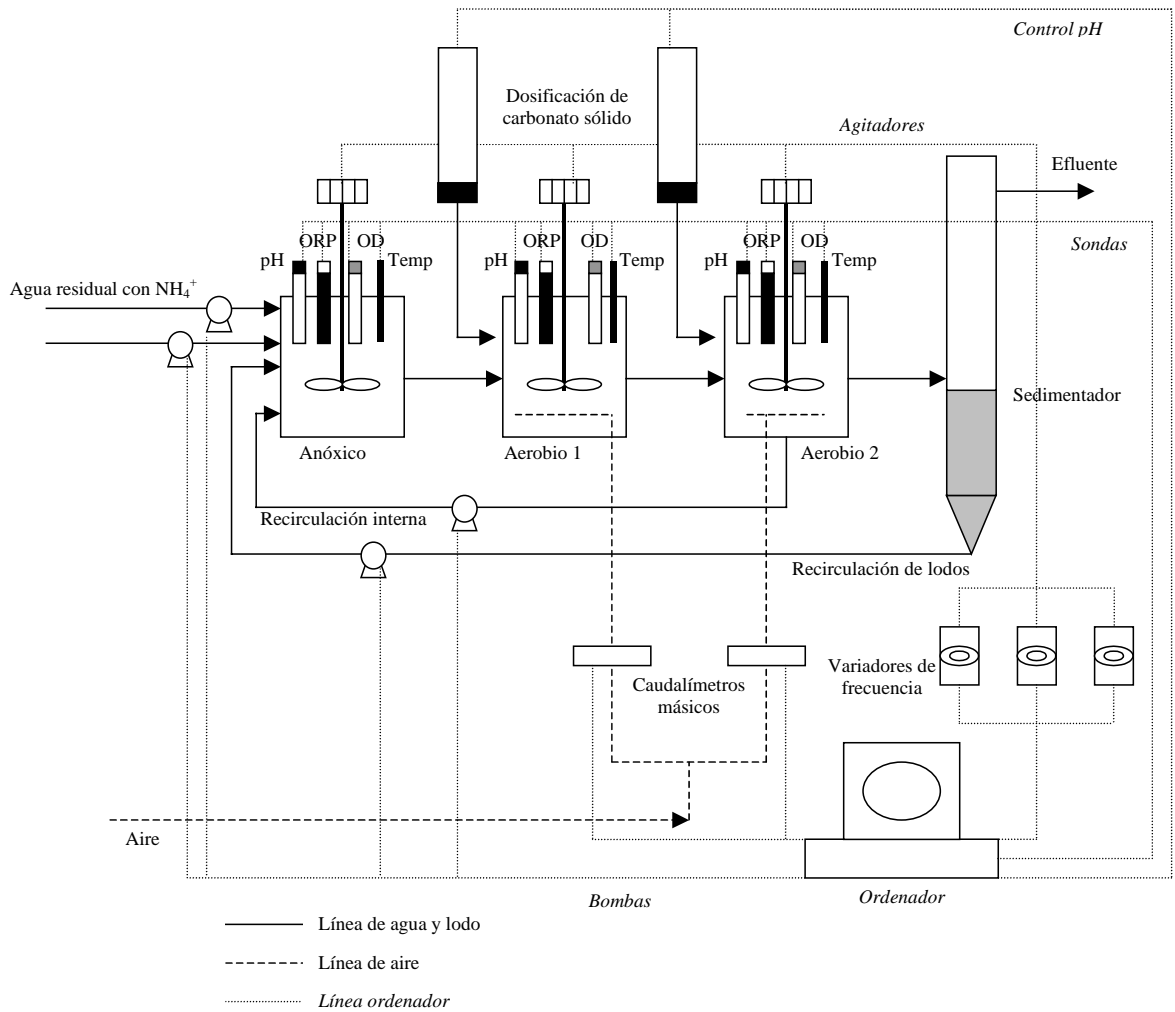


Figura 1.1. Esquema de la planta piloto.

### 1.2.3 Métodos analíticos

Los análisis de sólidos en suspensión totales (SST), sólidos en suspensión volátiles (SSV), alcalinidad y nitrógeno amoniacal se han realizado según la metodología descrita en el Standard Methods (APHA, 1995). Los análisis de cloruro ( $\text{Cl}^-$ ), sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ), nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) y fluoruro ( $\text{F}^-$ ) se han realizado por electroforesis capilar utilizando un aparato Quanta 4000E CE de WATERS. El electrolito utilizado es una solución comercial de WATERS. Las condiciones del análisis son: temperatura de  $20^\circ\text{C}$ ,  $15\text{ kV}$  de voltaje con fuente de alimentación negativa, detección por UV indirecto a  $254\text{ nm}$  y 5 minutos de tiempo de análisis.

#### 1.2.4 Inoculación

La planta piloto se ha inoculado con lodo procedente de una estación depuradora de aguas residuales urbanas que nitrifica un afluente con una concentración de  $30 \text{ mg N-NH}_4^+ \cdot \text{l}^{-1}$ . El trabajo en planta piloto se ha iniciado con un periodo de aclimatación del lodo a las características del agua residual industrial ya que el agua residual urbana no contiene fluoruro ni concentraciones tan elevadas de cloruro y sulfato. Este periodo comprende los primeros 75 días del estudio y durante este tiempo se ha tratado un afluente con una concentración de  $100 \text{ mg N-NH}_4^+ \cdot \text{l}^{-1}$ .

### 1.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Son diversos los parámetros de operación que afectan a la velocidad de nitrificación, por lo que para estudiar sólo la influencia de la relación DQO/N, el resto de parámetros se han mantenido constantes durante todo el estudio. Uno de los parámetros que más afecta a la velocidad de nitrificación es la temperatura (Harremoës y col., 1998; Antoniou y col., 1990), por esa razón se ha trabajado siempre a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . La concentración de OD puede convertirse en un factor limitante en el proceso de nitrificación si su valor es inferior a  $2 \text{ mg O}_2 \cdot \text{l}^{-1}$  y el tamaño del flóculo es mayor a  $200 \text{ } \mu\text{m}$  (Beccari y col., 1992). Para evitar que el OD sea limitante, se ha mantenido una concentración de  $3 \text{ mg O}_2 \cdot \text{l}^{-1}$  en los reactores aerobios regulando el caudal de aire. El tiempo de residencia celular se ha mantenido alrededor de 30 días para asegurar el crecimiento de la población nitrificante, mientras que el tiempo de retención hidráulico se ha fijado en 3 días.

El afluente de la planta piloto contiene menos alcalinidad que la estequiométricamente necesaria para la nitrificación. La falta de alcalinidad produce dos efectos: en primer lugar, las bacterias nitrificantes carecen del carbono inorgánico necesario para su metabolismo y, en segundo lugar, el pH de los reactores aerobios desciende hasta valores inferiores a 6. Para evitar estos dos efectos se ha añadido una fuente externa de alcalinidad durante todo el estudio. El pH es otro de los parámetros de operación clave en el proceso de nitrificación. El valor óptimo de pH para la nitrificación está alrededor

de 8, mientras que a valores inferiores a 6.5 la velocidad de nitrificación disminuye bruscamente (Shammas, 1986). Con la adición de alcalinidad se ha fijado un rango de pH de trabajo de 7.5-8.0.

La relación DQO/N del afluente se ha modificado variando la relación entre las cargas másicas orgánica y de nitrógeno alimentadas a la planta piloto. El rango de relaciones DQO/N utilizado es 0.7-3.7 g DQO.g N<sup>-1</sup>, mientras que el rango de cargas másicas de nitrógeno se encuentra entre 0.01-0.15 kg N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>.kg SSV<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup>. Todos los resultados del estudio de la influencia de la relación DQO/N sobre la velocidad de nitrificación se han obtenido en estado estacionario. Para asegurar la obtención de un estado estacionario se ha esperado, como mínimo, tres tiempos de residencia hidráulicos tras cada variación en la relación DQO/N del afluente y se ha considerado que se ha alcanzado el estado estacionario cuando durante dos días consecutivos no se han producido variaciones significativas en las concentraciones de amonio y de nitrato en la salida de la planta piloto.

En la figura 1.2 se representan las concentraciones de nitrógeno amoniacal y nitrógeno en forma de nitrato en el afluente y en el efluente de la planta piloto. La concentración de nitrito no se ha representado porque su valor ha sido prácticamente cero durante todo el estudio. Los primeros 75 días corresponden al periodo de aclimatación. Entre los días 75 y 225 se ha aumentado la concentración de nitrógeno amoniacal del afluente desde 300 hasta 900 mg N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>.l<sup>-1</sup>. En este periodo, la adición de alcalinidad se ha realizado de manera manual, disolviendo bicarbonato sódico en el agua amoniacal hasta conseguir la alcalinidad estequiométricamente necesaria. Con este modo de operación, el pH de los reactores aerobios se ha mantenido en un rango de 7.5-8.0. A medida que se ha aumentado la concentración de nitrógeno amoniacal del afluente han aparecido problemas con la adición de alcalinidad que se deben, principalmente, a la dificultad de disolver completamente el bicarbonato en el agua residual. En los momentos de falta de alcalinidad se produce la acumulación de nitrógeno amoniacal en los reactores nitrificantes que es problemática ya que el proceso de nitrificación se inhibe con el nitrógeno amoniacal, concretamente, con el amoníaco libre, cuya concentración depende del equilibrio ácido-base del nitrógeno amoniacal. Operando a 25 °C y pH = 8.0, la inhibición de la oxidación de amonio a nitrito se inicia con concentraciones de

150 mg N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>.l<sup>-1</sup> (Anthonisen y col., 1976). Para evitar esa inhibición, cada vez que la concentración de nitrógeno amoniacal en la salida de la planta piloto ha alcanzado valores de 150 mg N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>.l<sup>-1</sup>, se ha disminuido la carga másica de nitrógeno del afluente.

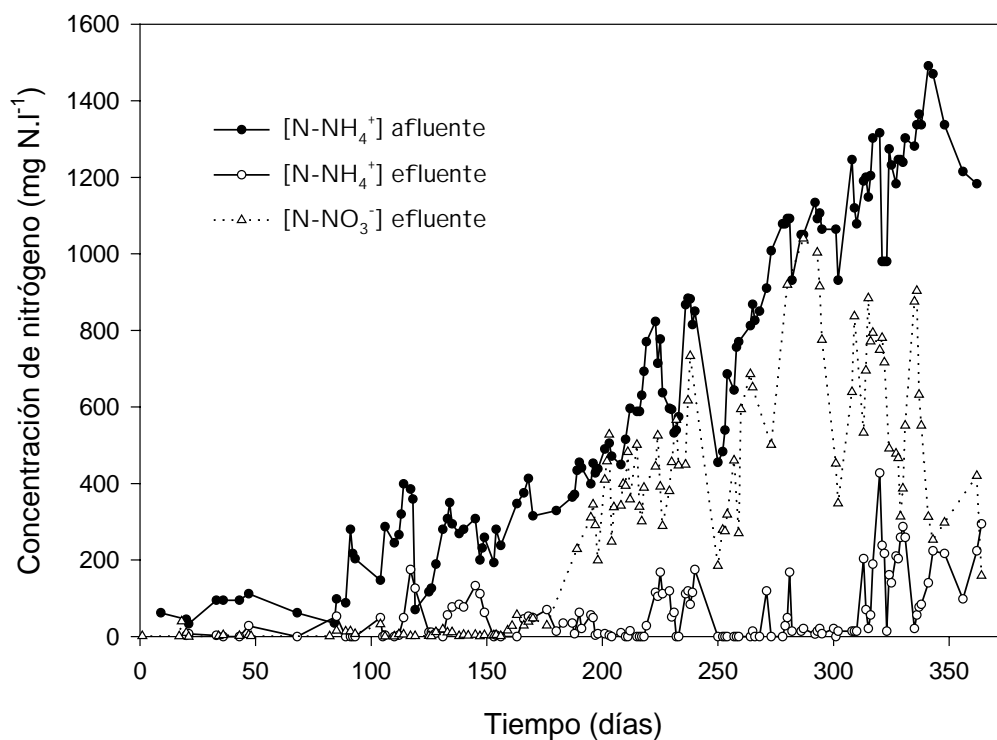


Figura 1.2. Concentración de las diferentes formas de nitrógeno en el afluente y en el efluente de la planta piloto.

Para solucionar los problemas con la adición de alcalinidad se ha instalado un sistema automático de control de pH con adición de carbonato sódico sólido directamente al reactor. El control de pH proporciona la alcalinidad necesaria y permite trabajar a un pH favorable para el proceso. Se ha utilizado un valor de consigna de pH = 7.5, que es un compromiso entre un valor óptimo para la población nitrificante y un pH que no provoque el desplazamiento del equilibrio hacia la formación de amoníaco libre que inhiba el proceso en caso de acumulación de nitrógeno amoniacal.

En el periodo comprendido entre los días 250 y 300 se aumenta la concentración del afluente hasta 1200 mg N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>.l<sup>-1</sup> y se consigue la completa nitrificación de todo el nitrógeno amoniacal que entra en el sistema. Durante estos primeros 300 días de trabajo

la relación DQO/N se ha reducido desde 4 g DQO.g N<sup>-1</sup> a valores menores a 1 g.DQO.g N<sup>-1</sup>. Sobre el día 280 se alcanza la completa nitrificación de un afluente con 1200 mg N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>.l<sup>-1</sup>. En ese momento la relación DQO/N está en el límite inferior del rango estudiado, con valores de 0.7-0.8 g DQO.g N<sup>-1</sup>, y casi no se produce desnitrificación. A partir del día 300 se aumenta la relación DQO/N del afluente, lo que provoca una mejora en el proceso de desnitrificación, pero también un progresivo empeoramiento del proceso de nitrificación.

### 1.3.1 Efecto de la relación DQO/N sobre la nitrificación

Con los datos de eliminación de nitrógeno amoniacal obtenidos en estado estacionario se ha estudiado la dependencia de la velocidad de nitrificación respecto a la relación DQO/N del afluente. La velocidad de nitrificación se ha definido como la velocidad de oxidación de nitrógeno amoniacal.

Los datos experimentales de velocidad de nitrificación frente a la relación DQO/N se representan en la figura 1.3. Como se puede observar, la capacidad de nitrificación del sistema está claramente influenciada por la relación existente entre el carbono orgánico y el nitrógeno amoniacal en el afluente.

La velocidad de nitrificación varía desde un valor de 0.17 kg N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>.kg SSV<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup> con una relación DQO/N = 0.7 g DQO.g N<sup>-1</sup> hasta un valor de 0.04 kg N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>.kg SSV<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup> con una relación DQO/N = 3.7 g DQO.g N<sup>-1</sup>. Estos valores coinciden con experimentos realizados en un sistema de lodos activos con un afluente de 1000 mg N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>.l<sup>-1</sup> y una relación DQO/N = 1 g DQO.g N<sup>-1</sup>, en el que se obtiene una velocidad máxima de nitrificación de 0.16 kg N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>.kg SSV<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup> a 27 °C (Gupta y Sharma, 1996). Por otro lado, en un sistema de lodos activos con un afluente de 2000 mg NKT.l<sup>-1</sup> y temperatura de 30 °C, se obtiene una velocidad de nitrificación de 0.02 kg NKT.kg SST<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup> con una relación DQO/N = 5.5 g DQO.g N<sup>-1</sup>. (Teichgraber, 1993).

A partir de los datos experimentales se ha deducido que la relación entre la velocidad de nitrificación y la relación DQO/N del afluente se ajusta matemáticamente, con una correlación de  $r^2 = 0.71$ , a una función exponencial doble con la siguiente expresión:

$$r_{\text{nitrificación}} = 0.0234 + 0.0787 \times \exp\left[-0.535 \times \left(\frac{DQO}{N}\right)\right] + 1.48 \times \exp\left[-4.35 \times \left(\frac{DQO}{N}\right)\right]$$

Los datos de velocidad de nitrificación en función de la relación carbono-nitrógeno obtenidos por Garrido y col., (1998) y Muller y col., (1995) en sistemas EBN también se ajustan a una función exponencial doble.

La variación de la velocidad de nitrificación no es la única manera de cuantificar la capacidad de nitrificación que tiene un sistema. Se puede estudiar la relación entre la capacidad de nitrificación y la DQO/N del afluente mediante la variación de fracción de biomasa nitrificante del sistema (Rittmann y col., 1999). En un sistema EBN, la fracción de biomasa autótrofa aumenta desde 0.05 a 0.13 al disminuir la relación DQO/NH<sub>4</sub><sup>+</sup> eliminada por el sistema desde 5.0 hasta 1.7 g DQO.g<sup>-1</sup> NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (Argaman y Brenner, 1986). En la figura 1.3 se representa la relación existente en un sistema EBN entre la fracción de nitrificantes y la relación entre la demanda biológica de oxígeno (DBO<sub>5</sub>) y el nitrógeno Kjeldhal total (NKT) del afluente (EPA, 1975). La expresión matemática que se ajusta a esta relación es similar a la obtenida con los datos experimentales de este estudio representados en la misma figura, una función exponencial doble:

$$\text{Fracción de nitrificantes} = 0.0265 + 0.508 \times \exp\left[-2.39 \times \left(\frac{DBO_5}{NKT}\right)\right] + 0.210 \times \exp\left[-0.429 \times \left(\frac{DBO_5}{NKT}\right)\right]$$

Estos datos señalan que ambas maneras de cuantificar la capacidad nitrificante del sistema son prácticamente equivalentes y que la influencia que ejerce la relación DQO/N del afluente es similar sea cual sea la manera de cuantificar la capacidad nitrificante del sistema. Un trabajo coincidente con estos resultados es el realizado con dos sistemas EBN a escala piloto con las mismas condiciones de temperatura (7°C) y

tiempo de residencia celular (18-21 días) en cada uno (Harremoës y Sinkjaer, 1995). En este trabajo se ha observado que, tanto la velocidad de nitrificación, como el porcentaje de nitrificantes son menores en el sistema con mayor relación  $\text{DBO}_5/\text{N}$ . El sistema que trabaja con una relación  $\text{DBO}_5/\text{N} = 3.4 \text{ g DBO}_5/\text{g N}^{-1}$  alcanza una velocidad de nitrificación de  $0.021 \text{ kg N-NH}_4^+ \cdot \text{kg SSV}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$  y un 1.5 % de población nitrificante, mientras que el sistema que trabaja con una relación  $\text{DBO}_5/\text{N} = 2.6 \text{ g DBO}_5/\text{g N}^{-1}$ , alcanza una velocidad de nitrificación de  $0.027 \text{ kg N-NH}_4^+ \cdot \text{kg SSV}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$  y un 2.0 % de población nitrificante.

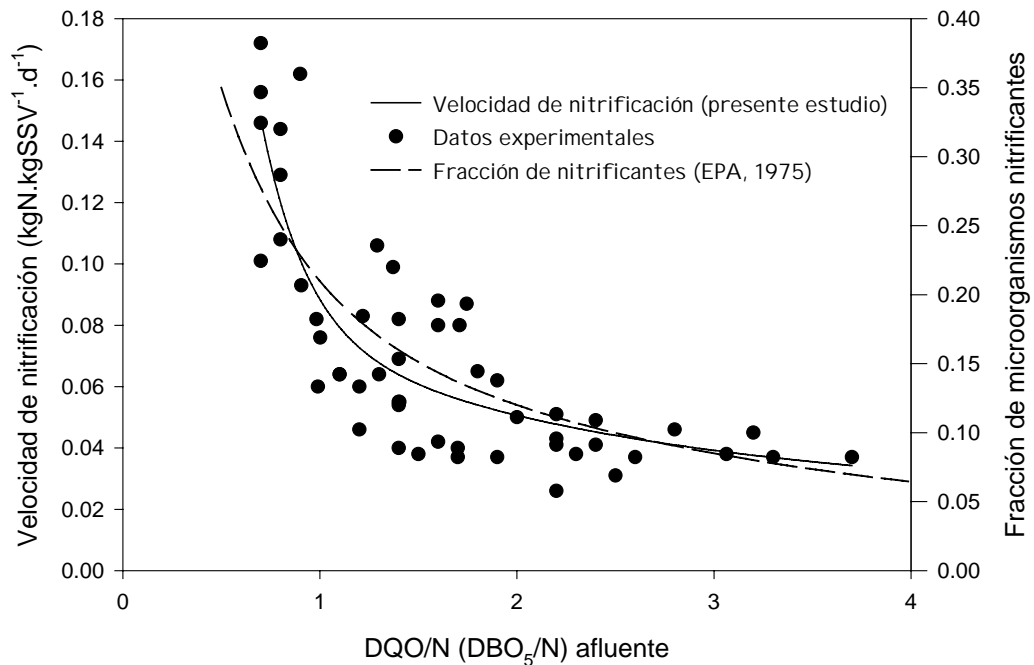
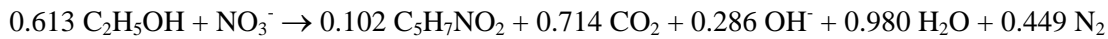


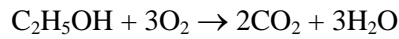
Figura 1.3. Relación entre la capacidad de nitrificación y la relación  $\text{DQO}/\text{N}$  del afluente.

### 1.3.2 Efecto de la relación $\text{DQO}/\text{N}$ sobre la desnitrificación

La relación entre la materia orgánica consumida y el nitrógeno reducido está determinada por la estequiometría del proceso de desnitrificación y la composición de la materia orgánica, que en este estudio es mayoritariamente etanol. La reacción estequiométrica con etanol, considerando la formación de biomasa es (Mateju y col., 1992) :



A partir de esta reacción y la de oxidación del etanol:



se puede calcular la relación DQO/N que se precisa en el proceso de desnitrificación. El valor estequiométrico es 4.2 g DQO.g N<sup>-1</sup>. Debido a la elevada biodegradabilidad del etanol, se ha eliminado un 98-99 % de la materia orgánica del afluente durante todo el estudio por lo que se puede considerar la DQO del afluente como DQO consumida. Además, se ha comprobado que prácticamente toda la materia orgánica del afluente es consumida en el reactor anóxico. En la figura 1.4 se representa el porcentaje de desnitrificación alcanzado en función de la relación DQO/N del afluente. El porcentaje de desnitrificación se ha definido como el nitrógeno eliminado a partir del nitrógeno amoniacal oxidado:

$$\frac{\left( \left[ \text{N} - \text{NH}_4^+ \right]_{ent} - \left[ \text{N} - \text{NH}_4^+ \right]_{sal} \right) - \left[ \text{N} - \text{NO}_3^- \right]_{sal}}{\left( \left[ \text{N} - \text{NH}_4^+ \right]_{ent} - \left[ \text{N} - \text{NH}_4^+ \right]_{sal} \right)} \cdot 100$$

De la regresión lineal de los datos de la figura 1.4 se deduce que la relación DQO/N experimental necesaria para la desnitrificación es  $6.9 \pm 0.9$  g DQO.g N<sup>-1</sup>. Esto significa que un 38 % de la materia orgánica aportada al sistema es consumida por oxidación con oxígeno en el reactor anóxico. Esta eficacia está dentro del rango de funcionamiento de los sistemas EBN, en los que un 25-60 % de la DQO del afluente se consume por oxidación con oxígeno (Henze, 1991). Este oxígeno es aportado al reactor anóxico por la recirculación de parte del líquido mezcla desde el reactor aerobio. En los sistemas EBN este caudal de recirculación es entre 1-4 veces el caudal del afluente, con niveles de OD mayores de 2 mg.l<sup>-1</sup> (EPA, 1993). En este estudio, debido a la elevada concentración de nitrógeno del agua residual, se ha trabajado con un caudal de recirculación interna entre 10-20 veces el caudal del afluente. No obstante, a pesar de la elevada relación de recirculación interna no se observa una menor eficacia del proceso de desnitrificación en comparación con otros procesos EBN con menor recirculación.



La eficacia en la desnitrificación de este trabajo es similar a la obtenida en un sistema EBN en el que se reduce un 35 % la capacidad de desnitrificación cuando la concentración de OD en el reactor anóxico alcanza un valor de  $0.09 \text{ mg.l}^{-1}$  (Oh y Silverstein, 1999). Esta concentración es a veces indetectable con los sensores de medida de OD, por lo que es probable que en el reactor anóxico de este estudio haya habido concentraciones de OD cercanas a  $0.09 \text{ mg.l}^{-1}$  a pesar de que el valor de OD medido ha sido prácticamente siempre cero.

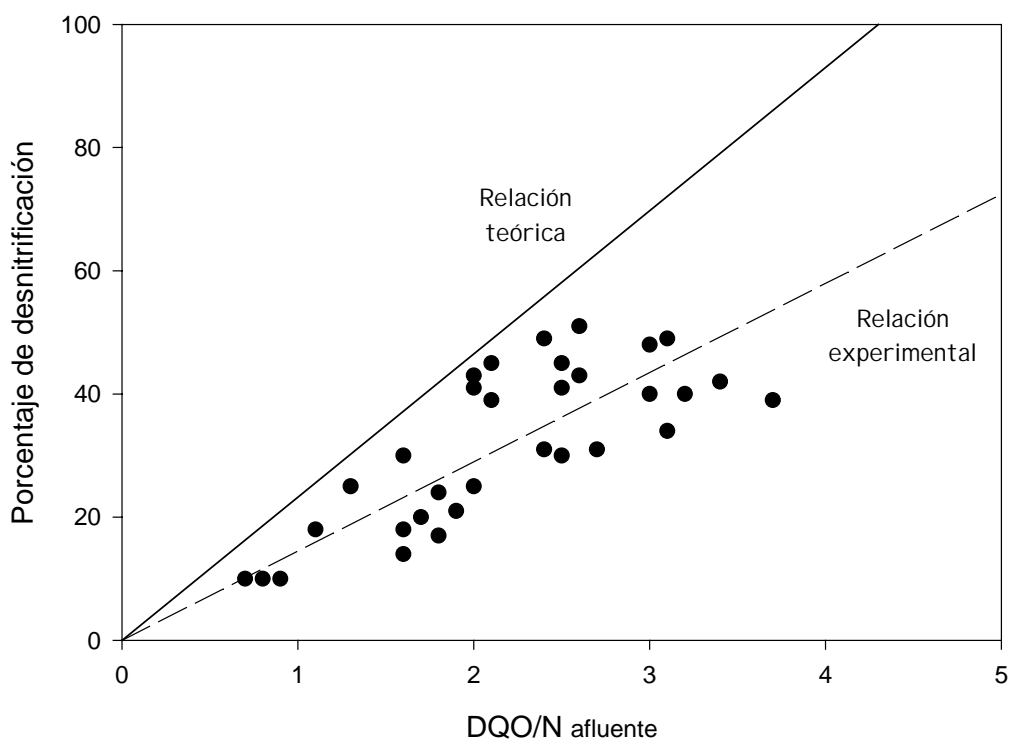


Figura 1.4. Relación entre el porcentaje de desnitrificación y la relación DQO/N del afluente.

#### 1.4 CONCLUSIONES

La competencia por los sustratos entre las diferentes poblaciones de microorganismos de un sistema EBN provoca la disminución en la eficacia de los procesos de nitrificación y desnitrificación.

La nitrificación está fuertemente influenciada por la competencia que se establece entre los microorganismos heterótrofos y autótrofos. Esta competencia depende de la relación DQO/N del afluente tratado.

La influencia de la relación DQO/N sobre la capacidad de nitrificación del sistema puede cuantificarse mediante la variación de la velocidad de nitrificación o de la fracción de biomasa nitrificante. La velocidad de nitrificación a 25 °C varía desde un valor de  $0.17 \text{ kg N-NH}_4^+ \cdot \text{kg SSV}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$  con una relación DQO/N =  $0.7 \text{ g DQO} \cdot \text{g N}^{-1}$  hasta un valor de  $0.04 \text{ kg N-NH}_4^+ \cdot \text{kg SSV}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$  con una relación DQO/N =  $3.7 \text{ g DQO} \cdot \text{g N}^{-1}$ .

Por otro lado, la desnitrificación está también influenciada por la relación DQO/N del afluente. Se ha comprobado que, en el sistema EBN estudiado, un 38 % de la materia orgánica del afluente es consumida por oxidación en el reactor anóxico con el oxígeno aportado por la recirculación interna. Esto significa que la relación DQO/N necesaria para desnitrificar con etanol todo el nitrógeno del afluente es  $6.9 \text{ g DQO} \cdot \text{g N}^{-1}$ .

## 1.5 BIBLIOGRAFÍA

ANTHONISEN, A.C.; LOEHR, R.C.; PRAKASAN, T.B.S. and SRINETH, E.G. (1976) Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid. *J. Wat. Poll. Con. Fed.*, **48**, 835-852.

ANTONIOU, P.; HAMILTON, J.; KOOPMAN, B.; JAIN, R.; HOLLOWAY, B; LIBERTAOS, G. and SVORONOS, S.A. (1990) Effect of temperature and pH on the effective maximum specific growth rate of nitrifying bacteria. *Wat. Res.*, **24**, 97-101.

APHA (1995) Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 19<sup>th</sup> edition, American Public Health Association, Washington DC, USA.

ARGAMAN, Y. and BRENNER, A. (1986) Single-sludge nitrogen removal: modeling and experimental results. *J. Wat. Poll. Con. Fed.*, **58**, 853-860.

BECCARI, M.; DI PINTO, A.C.; RAMADORI, R. and TOMEI, M.C. (1992) Effects of dissolved oxygen and diffusion resistances on nitrification kinetics. *Wat. Res.*, **26**, 1099-1104.

CHENG, S.S. and CHEN, W.C. (1994) Organic carbon supplement influencing performance of biological nitrification in a fluidized bed reactor. *Wat. Sci. Tech.*, **30**, 131-142.

EPA (1975) Process Design Manual for Nitrogen Control. U.S. EPA Office Tech. Transfer, Washington, D.C.

EPA (1993) Manual for Nitrogen Control. U.S. EPA Office Water, Washington, DC.

FDZ-POLANCO, F; MÉNDEZ, E; URUEÑA, M.A; VILLAVERDE, S. and GARCÍA, P.A. (2000) Spatial distribution of heterotrophs and nitrifiers in a submerged biofilter for nitrification. *Wat. Res.*, **34**, 4081-4089.

GARRIDO, J.M; GUERRERO, L; MÉNDEZ, R. and LEMA, J.M. (1998) Nitrification of waste waters from fish-meal factories. *Water SA.*, **24**, 245-249.

GÖNENÇ, E. and HARREMOËS, P. (1990) Nitrification in rotating disc systems-II. Criteria for simultaneous mineralization and nitrification. *Wat. Res.*, **24**, 499-505.

GUPTA, S.K. and SHARMA, R. (1996) Biological oxidation of high strength nitrogenous wastewater. *Wat. Res.*, **30**, 593-600.

HANAKI, K.; WANTAWIN, C. and OHGAKI, S. (1990) Effects of the activity of heterotrophs on nitrification in a suspended-growth reactor. *Wat. Res.*, **24**, 289-296.

HARREMOËS, P; HAARBO, A; WINTHER-NIELSEN, M. and THIRSING, C. (1998) Six years of pilot plant studies for design of treatment plants for nutrient removal. *Wat. Sci. Tech.*, **38**, 219-226.

HARREMOËS, P and SINKJAER, O. (1995) Kinetic interpretation of nitrogen removal in pilot scale experiments. *Wat. Res.*, **29**, 899-905.

HENZE, M. (1991) Capabilities of biological nitrogen removal processes from wastewater. *Wat. Sci. Tech.* **23**, 669.

MATEJU, V.; CIZINSKA, S.; KREJCI, J. and JANOCH, T. (1992) Biological water denitrification- A review. *Enzyme Microb. Technol.* **14**, 170-183.

McCLINTOCK, S.A.; RANDALL, C.W. and PATTARKINE, V.M. (1993) Effects of temperature and mean cell residence time on biological nutrient removal processes. *Water Environ. Res.*, **65**, 110-118.

MULLER, E; STOUTHAMER, A. and VERSEVELD van, H. (1995) A novel method to determinate maximal nitrification rates by sewage sludge at a non-inhibitory nitrite concentration applied to determinate maximal rates as a function of the nitrogen load. *Wat. Res.*, **29**, 1191-1197.

NIEL van, E; ARTS, P; WESSELINK, B.J; ROBERTSON, L.A. and KUENEN, J.G. (1993) Competition between heterotrophic and autotrophic nitrifiers for ammonia in chemostat cultures. *FEMS Microbiol. Ecol.*, **102**, 109-118.

OH, J. and SILVERSTEIN, J. (1999) Oxygen inhibition of activated sludge denitrification. *Wat. Res.*, **33**, 1925-1937.

RITTMANN, B.E; LASPIDOU, C.S; FLAX, J; STAHL, D.A; URBAIN, V; HARDUIN, H; van der WAARDE, J.J; GEURKINK, B; HENSSEN, M.J.C; BROUWER, H; KLAPWIJK, A. and WETTERAUW, M. (1999) Molecular and modeling analices of the structure and function of nitrifying activated sludge. *Wat. Sci. Tech.*, **39**, 51-59.

SHAMMAS, N.K. (1986) Interactions of temperature, pH, and biomass on the nitrification process. *J. Wat. Poll. Con. Fed.*, **58**, 52-59.

STENSEL, H. D. and BARNARD, J. L. (1992) Principles of biological nutrient removal. In: *Design and retrofit of wastewater treatment plants for biological nutrient removal*. Randall, C.W., Barnard, J.L and Stensel, H. D (ed.), Technomic Publishing Company, Inc. Vol. 5, pp. 25-84.

SURAMPALLI, R.Y; SCHEIBLE, O.K. and BANERJI, S.K. (1995) Nitrification in single-stage trickling filters. *Environ. Prog.*, **14**, 164-171.

TEICHGRABER, B. (1993) Control strategies for a highly loaded biological ammonia elimination process. *Wat. Sci. Tech.*, **28**, 531-538.

TSENG, C.; POTTER, T.G. and KOOPMAN, B. (1998) Effect of influent chemical oxygen demand to nitrogen ratio on a partial nitrification/complete denitrification process. *Wat. Res.*, **32**, 165-173.

VERHAGEN, F. and LAANBROEK, H. (1991) Competition for Ammonium between Nitrifying and Heterotrophic Bacteria in Dual Energy-Limited Chemostats. *Appl. Envir. Microbiol.*, **57**, 3255-3263.

## **2. EFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE LA NITRIFICACIÓN**

## 2.1 INTRODUCCIÓN

Son varias las actividades humanas que generan aguas residuales con elevada carga de nitrógeno amoniacal: industrias petroquímicas, farmacéuticas, de fertilizantes o alimentarias, los lixiviados producidos en los vertederos de residuos sólidos urbanos y los residuos producidos en las granjas de cerdos, los purines. El amoniaco libre disuelto en agua es uno de los peores contaminantes para la vida acuática (Effler y col., 1990). En consecuencia, la eliminación de nitrógeno amoniacal de las aguas residuales está explícitamente exigida por la Directiva de tratamiento de aguas residuales urbanas (CEC, 1991). El proceso biológico de nitrificación es el más empleado en la eliminación de nitrógeno amoniacal.

La velocidad de nitrificación es el parámetro clave en el diseño de una depuradora biológica con eliminación de nutrientes ya que la nitrificación es, normalmente, el proceso limitante debido al lento metabolismo de los microorganismos nitrificantes. Por esa razón, es básico determinar experimentalmente la máxima velocidad de nitrificación en condiciones similares a las de la planta depuradora a escala industrial (Harremoës y col., 1998).

La velocidad de nitrificación está muy influenciada por la temperatura. Cuantificar el efecto de la temperatura con precisión es difícil, como demuestra la gran dispersión de datos aportados por la bibliografía (EPA, 1993). Este efecto se describe, habitualmente, con una función del tipo Arrhenius:

$$r_{N,T1} = r_{N,T2} \cdot \theta^{(T1-T2)}$$

donde,

$r_{N,Ti}$  = velocidad de nitrificación a la temperatura  $T_i$  en  $\text{kg N-NH}_4^+ \cdot \text{kg SSV}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$

$\theta$  = factor de temperatura

En numerosos casos, el factor de temperatura se determina con sistemas que trabajan en condiciones alejadas del funcionamiento real de una planta depuradora porque resulta más sencillo y menos costoso. Estas condiciones son, por ejemplo, operación en

discontinuo, o cambios relativamente rápidos de temperatura. En la bibliografía se encuentran diversas referencias que indican que las condiciones de operación pueden modificar el efecto de la temperatura. Nerger y col., (1998) indican que el efecto de la temperatura sobre la velocidad de nitrificación depende de la velocidad a la que se producen los cambios de temperatura. Pöpel y Fischer, (1998) consideran que el factor de temperatura está afectado por parámetros de operación de la planta depuradora como el tipo de reactor o la carga másica de diseño. Shammas, (1986) encuentra que el efecto de la temperatura depende de la concentración de biomasa del sistema. Por todos estos motivos es necesario determinar experimentalmente el efecto de la temperatura sobre la velocidad de nitrificación en condiciones similares a las de la planta depuradora industrial.

El principal problema que presenta el tratamiento biológico de un agua residual industrial con alta carga es la facilidad que existe para que se produzca el fenómeno de inhibición del proceso de nitrificación por sus dos sustratos: amonio y nitrito (Anthonisen y col., 1976). En la tabla 2.1 se puede observar que, en los trabajos publicados dentro de la calificación de tratamientos de aguas residuales industriales con alta carga de nitrógeno, se hace referencia a un amplio rango de concentraciones de nitrógeno. La posibilidad de que se produzca la inhibición de la nitrificación por sus sustratos aumenta cuanto mayor es la concentración de nitrógeno del agua residual industrial.

Tabla 2.1. Aguas residuales industriales con alta carga de nitrógeno.

<i>Actividad industrial</i>	<i>Concentración (mg N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>.l<sup>-1</sup>)</i>	<i>Referencia</i>
Curtidos	200-500	Orhon y col., (2000)
Purines	250	Ra y col., (2000)
Secado de lodos	600-700	Arnold y col., (2000)
Bebidas alcohólicas	100-800	Tokuda y col., (1999)
Conservas de pescado	100-1000	Garrido y col., (1998)
Alimentación	1050	Abeling y Seyfried, (1992)
Purines	1200	Maekawa y col., (1995)
Lixiviado	1200	Shiskowski y Mavinic, (1998)
Secado de lodos	2000	Teichgräber, (1993)



Este estudio se enmarca en el proceso de diseño de un sistema de depuración biológica de un agua residual industrial con alta carga de nitrógeno amoniacal. La concentración de nitrógeno amoniacal del agua residual estudiada es mayor que la mayoría de las referencias bibliográficas de eliminación de nitrógeno de aguas industriales. La empresa también genera un segundo tipo de agua residual que contiene principalmente materia orgánica que se puede utilizar como fuente de carbono para la desnitrificación.

La primera configuración de la planta depuradora con la que se ha trabajado es un sistema de nitrificación y desnitrificación con biomasas conjuntas. En el capítulo 1 de esta memoria se ha comprobado que este tipo de sistema depende fuertemente de la relación DQO/N del afluente y que, en el caso de eliminación de nitrógeno en alta carga, esta dependencia reduce enormemente la velocidad de nitrificación de diseño de la planta depuradora. En este capítulo se presenta una configuración alternativa que minimiza la influencia de la relación DQO/N del afluente sobre la nitrificación. Este nuevo sistema tiene dos etapas separadas, una primera de nitrificación y una segunda de desnitrificación. Ambas etapas poseen un sedimentador, lo que genera dos poblaciones microbianas diferentes, una biomasa nitrificante y otra biomasa desnitrificante. Esta configuración es posible porque se dispone de dos afluentes separados, uno con nitrógeno amoniacal y sin materia orgánica y otro con materia orgánica y sin nitrógeno amoniacal.

Este capítulo se ha centrado en el estudio de la etapa de nitrificación de este nuevo sistema, concretamente, en determinar la máxima velocidad de nitrificación (MVN) y el efecto de la temperatura sobre el proceso.

## **2.2 MATERIALES Y MÉTODOS**

### **2.2.1 Caracterización de las aguas residuales**

La composición básica de las aguas residuales es la misma que la presentada en el apartado 1.2.1.

### 2.2.2 Instalación experimental

Los experimentos se han realizado en una planta piloto de lodos activos con dos etapas separadas: nitrificación y desnitrificación. En la figura 2.1 se representa el esquema de la planta piloto. El agua residual amoniacal se introduce en la etapa de nitrificación que consta de un reactor aerobio (27 litros) y un sedimentador (8 litros). En el reactor aerobio existe un control automático de pH, mediante la adición de carbonato sódico sólido, que permite aportar la alcalinidad necesaria para el proceso y regular el pH de trabajo. El caudal de aire que entra al reactor aerobio se regula mediante un caudalímetro másico.

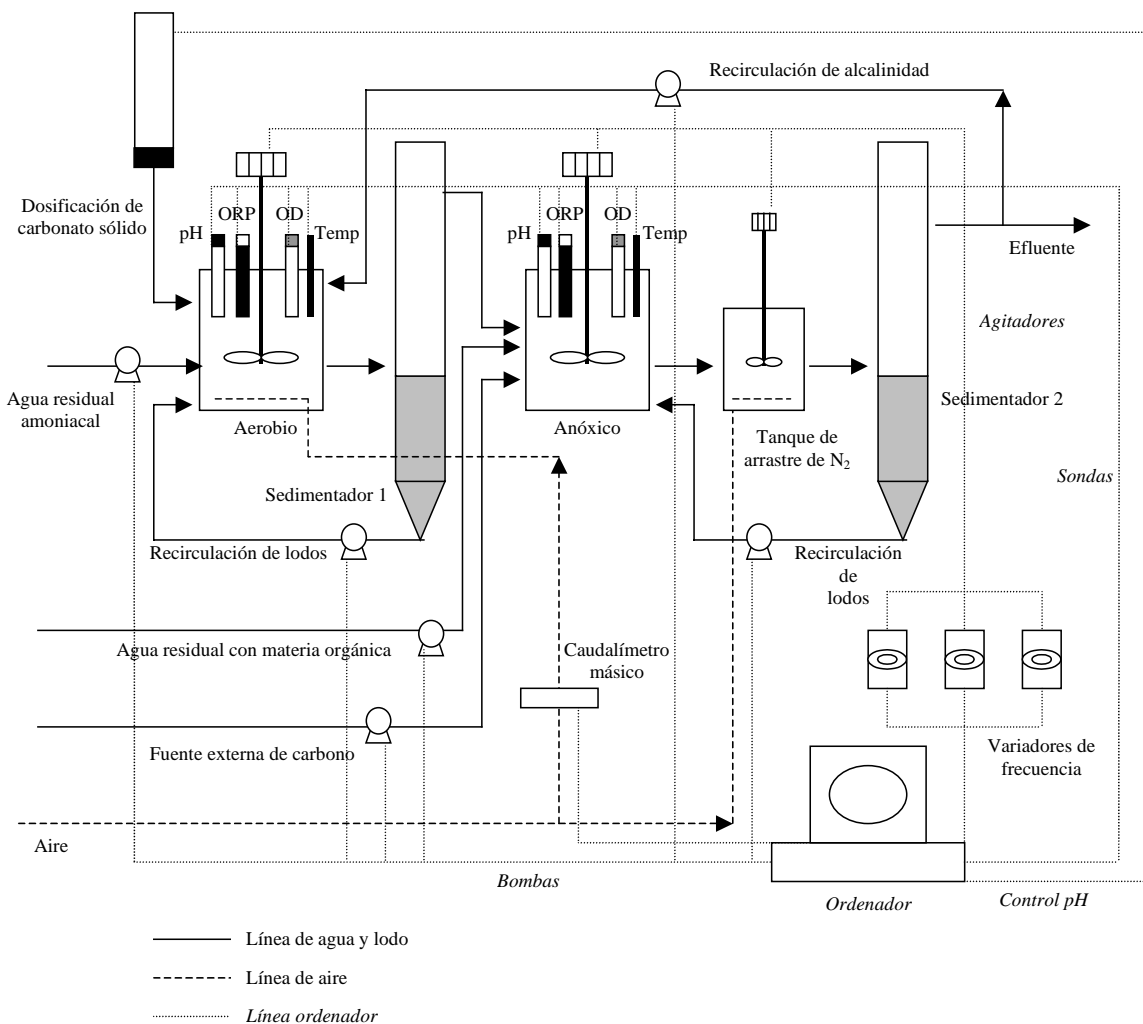


Figura 2.1. Esquema de la planta piloto.

El efluente de la etapa de nitrificación constituye uno de los tres afluentes de la etapa de desnitrificación, los otros dos son: el agua residual con materia orgánica y una fuente externa de carbono. Se necesita una fuente de carbono externa porque la materia orgánica aportada por el agua residual no es suficiente para desnitrificar todo el nitrato formado. La etapa de desnitrificación consta de un reactor anóxico (27 litros), un tanque aerado (15 litros) y un sedimentador (8 litros). En el tanque aerado se arrastra el nitrógeno gas formado en el reactor anóxico favoreciendo la posterior etapa de sedimentación.

La planta piloto está instalada en una caseta de obras, lo que permite regular la temperatura con un sistema combinado de aire acondicionado y estufa. La caseta de obras está ubicada dentro de la industria que genera las dos aguas residuales, por lo que se puede reproducir la variabilidad real de los dos efluentes. La adquisición en línea mediante un ordenador de las medidas de pH, oxígeno disuelto (OD), potencial redox y temperatura de cada uno de los tres reactores permite el control de los principales parámetros del proceso: OD, temperatura, agitación, aeración y caudales de las bombas.

### **2.2.3 Métodos analíticos**

Se han utilizado los mismos métodos analíticos que los descritos en el apartado 1.2.3.

## **2.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

### **2.3.1 Nitrificación con alta carga de nitrógeno amoniacal**

Para comprobar la posibilidad de nitrificar completamente un agua residual industrial de alta carga con un sistema de lodos activos exclusivamente nitrificantes, se ha trabajado durante 470 días en continuo en planta piloto utilizando efluentes reales. El estudio se inicia con el cambio de configuración de la planta piloto, ya que previamente se había operado con una configuración *Ludzack-Ettinger modificada* (capítulo 1). El cambio consiste en la separación del proceso en dos sistemas con biomasas diferenciadas, una

nitrificante y otra desnitrificante. La inoculación de ambos sistemas se realizó con la biomasa procedente del estudio previo con configuración *Ludzack-Ettinger modificada*, es decir, que ambos sistemas iniciaron su operación con la misma población microbiana y evolucionaron hacia biomasas especializadas debido a las condiciones experimentales específicas.

El agua residual amoniacal contiene menos alcalinidad que la estequiométricamente necesaria para la nitrificación. Para solucionar el problema de falta alcalinidad se ha instalado un sistema automático de control de pH con adición de carbonato sódico sólido al reactor nitrificante (capítulo 1). Este control proporciona la alcalinidad necesaria y permite trabajar a un pH favorable para el proceso. Se ha utilizado el mismo valor de consigna de pH, 7.5, que en la configuración *Ludzack-Ettinger modificada*. El tiempo de residencia celular se ha mantenido alrededor de 30 días para favorecer el crecimiento de la biomasa nitrificante. A partir del día 140 de funcionamiento con biomasas separadas se ha implementado la recirculación de parte del agua de salida del sistema desnitrificante hacia el sistema nitrificante. Con esta recirculación se recupera parte de la alcalinidad generada en el sistema desnitrificante y se produce un ahorro del carbonato adicionado.

En la figura 2.2 se presentan las concentraciones de nitrógeno amoniacal en la entrada y la salida del sistema nitrificante y el porcentaje de eliminación durante los 470 días de operación. Existen tres periodos, definidos por la relación entre el caudal de agua con alcalinidad recirculada desde el sistema desnitrificante y el caudal de agua residual amoniacal. Esta relación de recirculación determina la concentración de nitrógeno amoniacal del afluente del sistema nitrificante. En la tabla 2.2 se presenta la concentración del afluente en cada periodo.

Tabla 2.2. Concentración del afluente del sistema nitrificante.

Periodo (días)	Relación de recirculación	Concentración del afluente (mg N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> .l <sup>-1</sup> )
0-140	Sin recirculación	4850
141-360	1:1	2350
361-470	2.5:1	1450

En la figura 2.2 se puede observar que el porcentaje de eliminación de nitrógeno amoniacal ha sido muy elevado en todos los periodos del estudio, independientemente de la concentración del afluente. El porcentaje medio de eliminación de nitrógeno amoniacal es del  $98 \pm 3 \%$ . Además, la velocidad de nitrificación obtenida con este sistema, definida como velocidad de oxidación de nitrógeno amoniacal, ha sido elevada, con un valor medio durante todo el estudio de  $0.13 \pm 0.09 \text{ kg N.kg SSV}^{-1}.\text{d}^{-1}$ . No obstante, en el primer periodo se puede constatar la dificultad de trabajar con una concentración de  $4850 \text{ mg N-NH}_4^+.\text{l}^{-1}$  ya que una pequeña disminución en el porcentaje de eliminación supone una acumulación de hasta  $500 \text{ mg N-NH}_4^+.\text{l}^{-1}$  en el reactor nitrificante. Esta concentración puede provocar la inhibición del proceso de nitrificación, así que el tratamiento de un afluente tan concentrado obliga a trabajar en condiciones que supongan eliminaciones superiores al 90 %. Por el contrario, durante el segundo periodo, aunque el porcentaje de eliminación desciende durante un episodio puntual hasta cerca del 80 %, la concentración que se acumula es tan sólo de  $300 \text{ mg N-NH}_4^+.\text{l}^{-1}$  porque la concentración del afluente es de  $2350 \text{ mg N-NH}_4^+.\text{l}^{-1}$ .

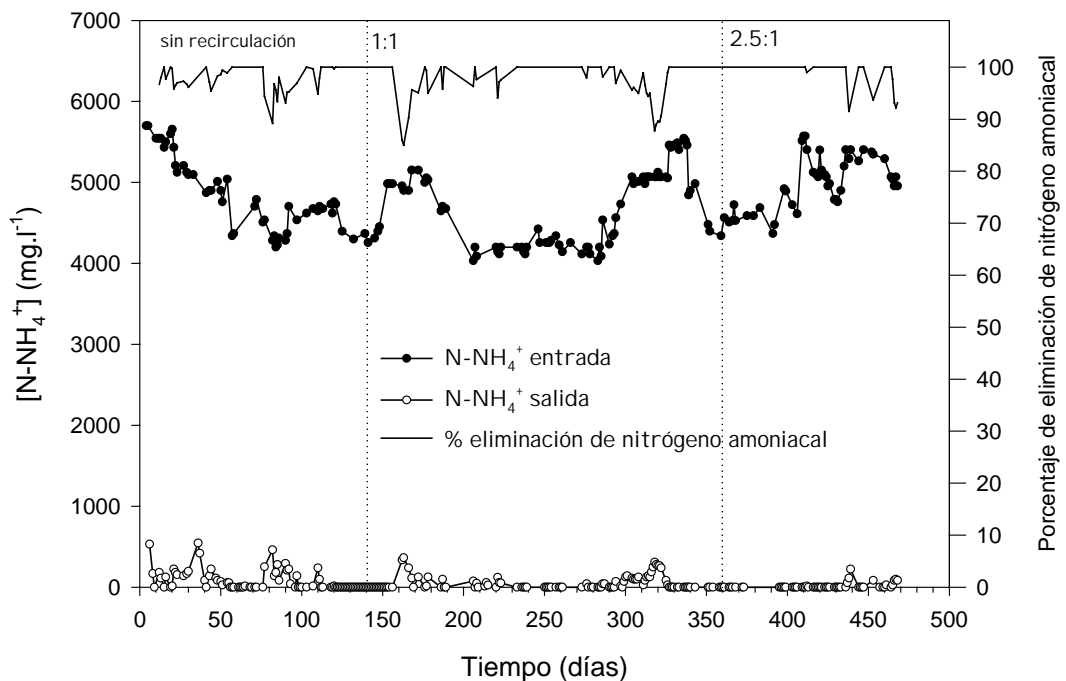


Figura 2.2. Concentración de nitrógeno amoniacal en la entrada y la salida del sistema nitrificante y porcentaje de eliminación de nitrógeno amoniacal a lo largo de todo el estudio.

Si se compara el efecto que provocaría un descenso al 80 % en la eficacia de la nitrificación en el tratamiento de las aguas industriales de la tabla 2.1 se observa que, prácticamente, en ningún caso se puede producir inhibición de la nitrificación por amoníaco. Esto significa que existe una clara diferencia entre dos tipos de efluentes catalogados como aguas residuales con alta carga de nitrógeno. Esta diferencia es función de la posibilidad de que se produzca la inhibición del proceso de nitrificación por acumulación de nitrógeno amoniacal. La separación entre ambos grupos de aguas residuales podría situarse en torno a una concentración de  $1500 \text{ mg N-NH}_4^+ \cdot \text{l}^{-1}$  ya que, en condiciones habituales de funcionamiento de una planta depuradora ( $\text{pH} = 7.5$ ,  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$  y una eficacia del 80 %), la concentración de amoníaco libre resultante supone, aproximadamente, el inicio de la inhibición por amoníaco de las bacterias amoniooxidantes (Anthonisen y col., 1976).

### **2.3.2 Efecto de la temperatura sobre la velocidad de nitrificación**

Los experimentos para determinar la máxima velocidad de nitrificación (MVN) y el efecto de la temperatura sobre la nitrificación se han realizado en condiciones similares a las de funcionamiento de una planta depuradora a escala industrial, es decir, en continuo y a escala de planta piloto. Para estudiar el efecto de la temperatura se ha escogido un rango de temperaturas acorde con las temperaturas a las que se puede ver expuesta una planta depuradora industrial ubicada en la empresa generadora del residuo. Este rango de temperaturas se encuentra entre 15 y 25 °C.

La dificultad de realizar los experimentos para determinar la MVN radica en la elevada concentración del agua residual amoniacal. Generalmente, la MVN se determina en discontinuo, pero si se hace en continuo, se prueban diferentes cargas másicas de nitrógeno y se calcula la velocidad máxima para cada una de ellas. En este caso, este tipo de operación no es posible porque si la carga másica supera la MVN se produce una gran acumulación de nitrógeno amoniacal debida a la alta concentración del afluente. Esta acumulación provoca la inhibición del proceso y la velocidad de nitrificación que se determina no es la máxima. Los experimentos se han realizado con un aumento progresivo y controlado de la carga másica de nitrógeno de manera que la velocidad de

nitrificación fuese igual a la carga másica. Sólo cuando se está muy cerca de la MVN se produce la acumulación de nitrógeno amoniacal. La MVN no se ha obtenido como un valor puntual sino como el valor medio de todas las velocidades de nitrificación que se encuentran en torno al valor máximo. Para dar más fiabilidad a cada experimento, el intervalo de velocidades de nitrificación con el que se ha determinado cada MVN incluye al menos tres tiempos de residencia hidráulicos.

Se han realizado tres experimentos a 15, 20 y 25 °C. La temperatura de la planta piloto se ha mantenido constante mediante un control de temperatura formado por un equipo de aire acondicionado y una estufa. El tiempo de residencia celular ha sido de 30 días mientras que el tiempo de residencia hidráulico ha sido de 3 días. En la figura 2.3 se presentan los resultados del primer experimento en el que la temperatura es de 15 °C. El experimento se inicia con una carga másica de 0.06 kg N.kg SSV<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup>. Este valor se mantiene durante 9 días sin que se produzca acumulación de nitrógeno amoniacal, por lo que la carga másica se aumenta hasta 0.10 kg N.kg SSV<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup>. Esta carga másica se mantiene durante 12 días, periodo en el que la velocidad de nitrificación se mantiene en torno al valor de la carga másica. Para confirmar que se ha alcanzado la MVN a 15 °C, se aumenta la carga másica hasta 0.13 kg N.kg SSV<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup>, que es claramente superior a la MVN ya que se produce una acumulación de hasta 150 mg N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>.l<sup>-1</sup>.

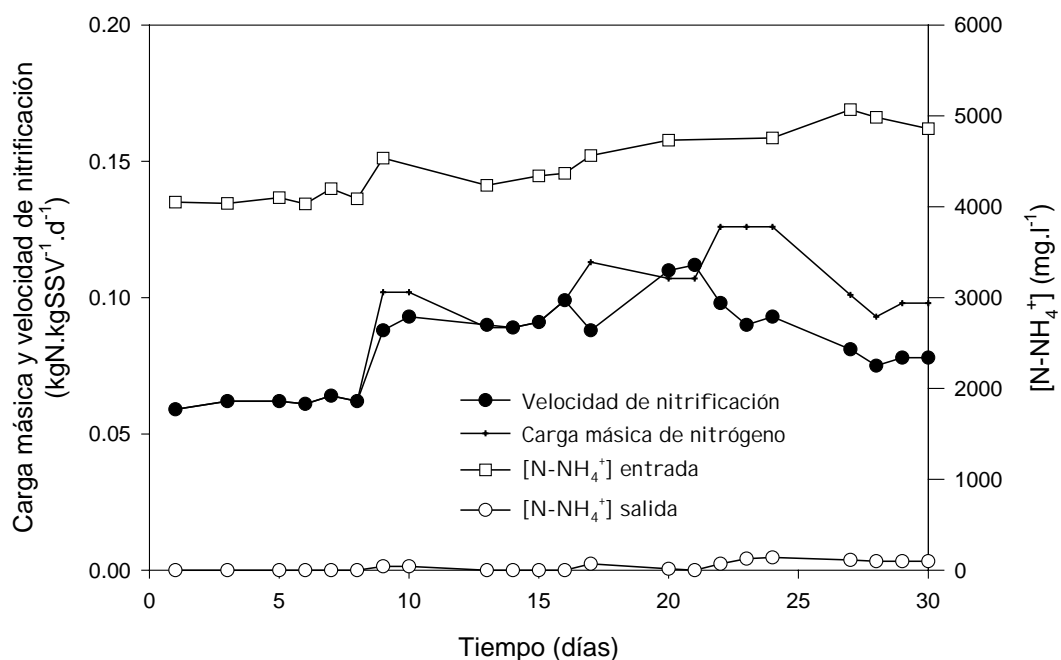


Figura 2.3. Máxima velocidad de nitrificación a 15 °C.

El valor máximo de la velocidad de nitrificación se ha calculado con las velocidades obtenidas entre los días 9 y 24, es decir, en un periodo de 5 tiempos de residencia hidráulicos. La MVN a 15 °C es 0.10 kg N.kg SSV<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup>, con una desviación estándar de 0.01 kg N.kg SSV<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup>.

En la figura 2.4 se presentan los resultados del segundo experimento en el que la temperatura es de 20 °C. El experimento se inicia con una carga másica de 0.05 kg N.kg SSV<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup>. Como no se produce acumulación de nitrógeno amoniacal, se aumenta progresivamente la carga másica hasta 0.17 kg N.kg SSV<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup>. Esta carga se mantiene durante 4 días y al no producirse acumulación de nitrógeno amoniacal se aumenta de nuevo hasta 0.21 kg N.kg SSV<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup>. Como continua sin acumularse nitrógeno amoniacal durante 5 días, se aumenta la carga másica hasta 0.29 kg N.kg SSV<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup>. Esta última carga másica es claramente superior a la MVN a 20 °C ya que se produce una acumulación de hasta 300 mg N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>.l<sup>-1</sup>.

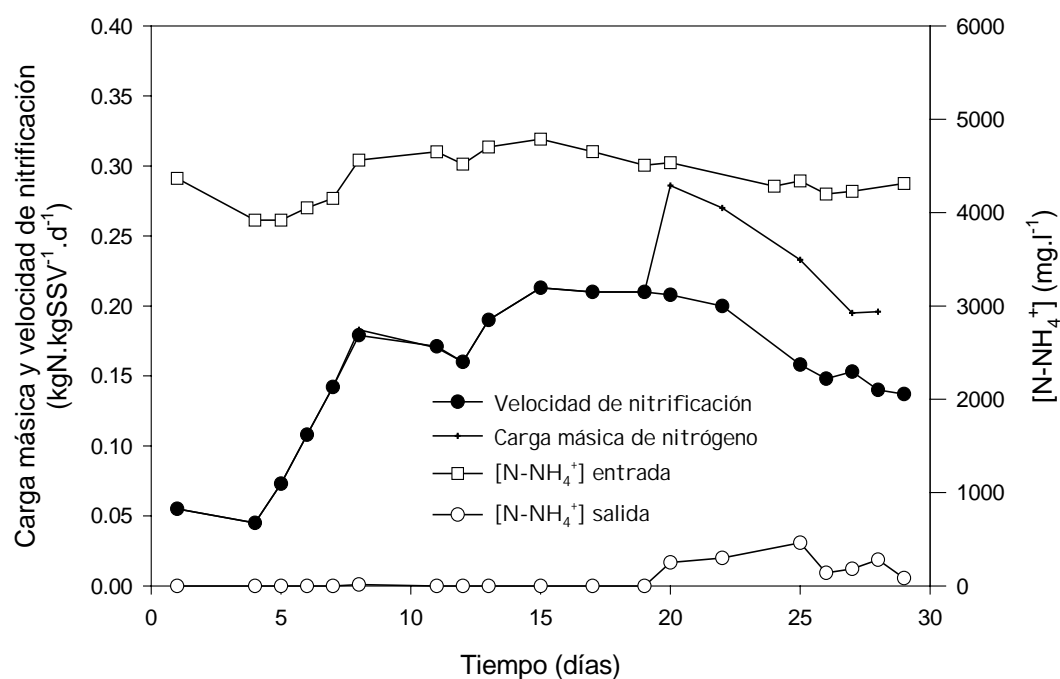


Figura 2.4. Máxima velocidad de nitrificación a 20 °C.

El valor máximo de la velocidad de nitrificación se ha calculado con las velocidades obtenidas entre los días 13 y 22, es decir, en un periodo de 3 tiempos de residencia



hidráulicos. La MVN a 20 °C es  $0.21 \text{ kg N.kg SSV}^{-1}.\text{d}^{-1}$ , con una desviación estándar de  $0.01 \text{ kg N.kg SSV}^{-1}.\text{d}^{-1}$ .

En la figura 2.5 se presentan los resultados del tercer experimento en el que la temperatura es de 25 °C. La carga másica inicial de  $0.15 \text{ kg N.kg SSV}^{-1}.\text{d}^{-1}$  se mantiene durante 7 días sin que se produzca acumulación de nitrógeno amoniacal, por lo que se aumenta progresivamente hasta un valor de  $0.27 \text{ kg N.kg SSV}^{-1}.\text{d}^{-1}$  que se mantiene constante durante 4 días, tras los que se vuelve a aumentar la carga másica hasta  $0.34 \text{ kg N.kg SSV}^{-1}.\text{d}^{-1}$ . Esta carga coincide con la velocidad de nitrificación durante 5 días. La última carga másica alimentada ha sido  $0.39 \text{ kg N.kg SSV}^{-1}.\text{d}^{-1}$  y con esta carga másica se produce una acumulación de hasta  $200 \text{ mg N-NH}_4^+.\text{l}^{-1}$ .

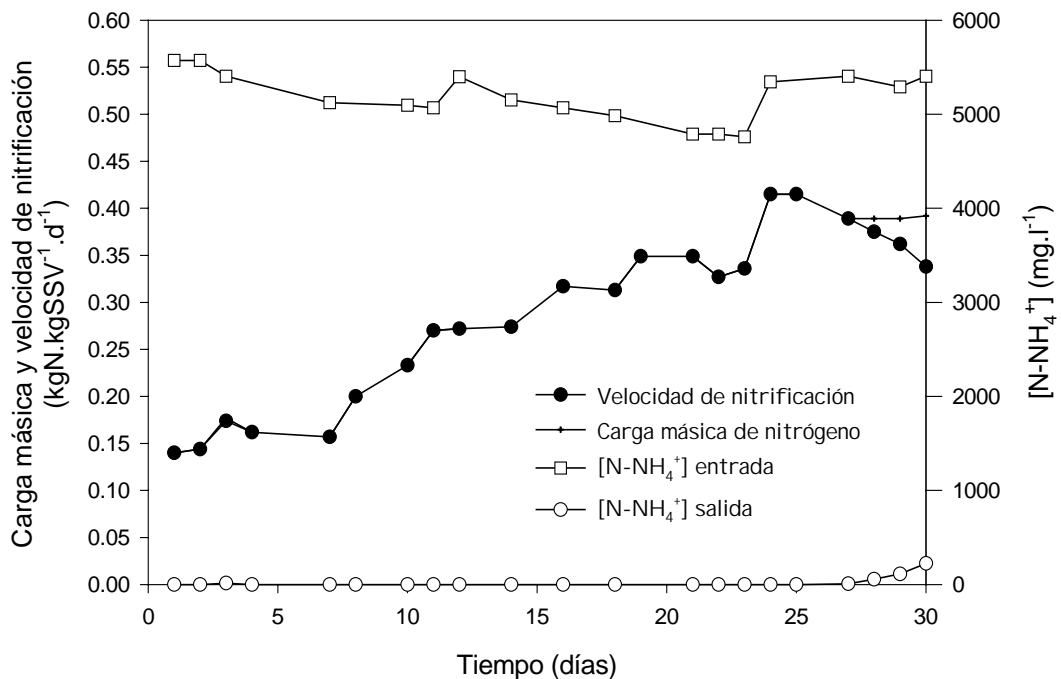


Figura 2.5. Máxima velocidad de nitrificación a 25 °C.

El valor máximo de la velocidad de nitrificación se ha calculado con las velocidades obtenidas entre los días 19 y 30, es decir, en un periodo de casi 4 tiempos de residencia hidráulicos. La MVN a 25 °C es  $0.37 \text{ kg N.kg SSV}^{-1}.\text{d}^{-1}$ , con una desviación estándar de  $0.03 \text{ kg N.kg SSV}^{-1}.\text{d}^{-1}$ .

Para comparar la MVN obtenida en este trabajo con velocidades de nitrificación de otros sistemas se ha decidido separar las referencias bibliográficas en sistemas de tratamiento de aguas residuales con baja y con alta carga de nitrógeno.

En la tabla 2.3 se compara la MVN obtenida a 20 °C en este estudio con diversas referencias bibliográficas de velocidades de nitrificación en sistemas de tratamiento de aguas residuales con baja carga de nitrógeno. Se ha escogido la MVN a 20 °C porque la mayoría de los datos bibliográficos se han obtenido a esa temperatura. Se puede observar que la MVN de este estudio es netamente superior a casi todas las referencias de sistemas de lodos activos con nitrificación y desnitrificación. Este resultado es lógico ya que en estos sistemas, en los que conviven dos tipos de biomasa, nitrificante y desnitrificante, se produce una negativa influencia de la relación DQO/N del afluente sobre la velocidad de nitrificación (Garrido y col., 1998; Harremoës y Sinkjaer, 1995), mientras que en el sistema estudiado, el afluente no contiene prácticamente materia orgánica y la población es mayoritariamente nitrificante.

Tabla 2.3. Velocidad de nitrificación en sistemas de tratamiento de aguas residuales con baja carga de nitrógeno.

<i>Sistema</i>	<i>T (°C)</i>	<i>MVN</i>		<i>Referencia</i>
		$\frac{kgN.kgSSV^{-1}.d^{-1}}$	$kgN.m^{-3}.d^{-1}$	
Biopelícula nitrificante	12-20	-	0.8	Marsman y col., (1997)
Biopelícula nitrificante	20	-	0.9	Rogalla y col., (1992)
<b>Lodos activos nitrificantes</b>	<b>20</b>	<b>0.21</b>	<b>0.90</b>	<b>Presente estudio</b>
** N/D	24	0.10	-	Fillos y col., (1996)
N/D	*TA	0.003-0.012	-	Çinar y col., (1998)
N/D	TA	0.04	-	Yu y col., (1998)
N/D	20	0.06	-	Pavan y col., (1998)
N/D	20	0.01	-	Arsov y col., (1995)
N/D	18-22	0.28	-	Münch y col., (1996)

\* TA: temperatura ambiente

\*\* N/D: sistema de lodos activos con nitrificación y desnitrificación sin separación de biomasas.

Para comparar la MVN de este trabajo con las velocidades de biopelículas nitrificantes se debe expresar la velocidad de nitrificación por unidad de volumen y no por unidad másica, para lo cual se necesita la concentración de biomasa en el sistema. En el experimento a 20 °C, la concentración de biomasa es 4300 mg SSV.l<sup>-1</sup>, por lo que la MVN por unidad de volumen es de 0.90 kg N.m<sup>-3</sup>.d<sup>-1</sup>. Esta velocidad es prácticamente igual a las velocidades de los sistemas con biomasa nitrificante inmovilizada. Esto significa que la capacidad de nitrificación del sistema de lodos activos nitrificantes presentado en este trabajo es comparable a los sistemas con biomasa inmovilizada que tratan aguas residuales con baja carga de nitrógeno.

En la tabla 2.4 se compara la MVN obtenida a 25 °C en este estudio con diversas referencias bibliográficas de velocidades de nitrificación en sistemas de tratamiento de aguas residuales con alta carga de nitrógeno. En este caso, se ha escogido la MVN a 25 °C porque la mayoría de los datos bibliográficos están obtenidos a esa temperatura o temperaturas superiores. En el experimento a 25 °C, la concentración de biomasa es 2500 mg SSV.l<sup>-1</sup>, por lo que la MVN por unidad de volumen es de 0.93 kg N.m<sup>-3</sup>.d<sup>-1</sup>.

Nuevamente, la MVN de este estudio es netamente superior a todas las referencias de sistemas de lodos activos con nitrificación y desnitrificación sin separación de biombras debido a la negativa influencia de la relación DQO/N del afluente. Concretamente, la MVN obtenida con el sistema de lodos activos nitrificantes, 0.37 kg N.kg SSV<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup>, es más del doble que la alcanzada con el mismo agua residual en un sistema de lodos activos sin separación de biombras, 0.17 kg N.kg SSV<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup>, (capítulo 1). Además, la MVN del sistema sin separación de biombras se ha obtenido trabajando con una relación DQO/N del afluente de 0.7 g DQO.g N<sup>-1</sup>. Esta relación DQO/N es muy baja y sólo permite desnitrificar una pequeña parte del nitrato producido. Cuando se aumenta la relación DQO/N hasta 3.7 g DQO.g N<sup>-1</sup> para favorecer la desnitrificación, la velocidad de nitrificación desciende hasta 0.04 kg N.kg SSV<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup>, que es más de nueve veces menor que la obtenida con el sistema de lodos activos nitrificantes. Estos resultados dan una idea del gran aumento de capacidad de nitrificación que se consigue al separar el sistema biológico en dos procesos con biombras independientes.

Tabla 2.4. Velocidad de nitrificación en sistemas de tratamiento de aguas residuales con alta carga de nitrógeno.

<i>Sistema</i>	<i>T</i> (°C)	<i>MVN</i>		<i>Referencia</i>
		$\text{kgN.kgSSV}^{-1}.\text{d}^{-1}$	$\text{kgN.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$	
Biopelícula nitrificante	13-23	-	0.31	Çeçen y Gönenç, (1995)
Biopelícula nitrificante	30	0.35	-	Van Benthum y col., (1998)
Biopelícula nitrificante	30	-	5.0	Tijhuis y col., (1995)
Biopelícula nitrificante	28	-	0.55	Fdz-Polanco y col., (1994)
Biopelícula nitrificante	28-32	0.18-0.21	0.8-1.0	Arnold y col., (2000)
Lodos activos nitrificantes		0.14-0.18	0.6-0.8	
Lodos activos nitrificantes	20	0.5-0.7	7.5	Campos y col., (1999)
Lodos activos nitrificantes	* TA	-	0.3	Tokuda y col., (1999)
<b>Lodos activos nitrificantes</b>	<b>25</b>	<b>0.37</b>	<b>0.93</b>	<b>Presente estudio</b>
<b>** N/D</b>	<b>25</b>	<b>0.17</b>	<b>-</b>	<b>Capítulo 1 (presente estudio)</b>
N/D	27	0.16	-	Gupta y Sharma, (1996)
N/D	25	0.05	-	Battistoni y col., (1999)
N/D	30	0.02	-	Teichgräber, (1993)

\* TA: temperatura ambiente

\*\* N/D: sistema de lodos activos con nitrificación y desnitrificación sin separación de biomásas.

Si se compara la MVN con sistemas similares al estudiado, es decir, lodos activos nitrificantes, se observa que los resultados son muy dispares, pudiéndose encontrar referencias claramente inferiores, similares o muy superiores. La comparación con sistemas con biomasa inmovilizada nitrificante depara, igualmente, resultados dispares. La razón de tanta disparidad en los resultados puede ser la heterogeneidad de las aguas residuales industriales ya que, aunque todas aparezcan clasificadas como aguas residuales con alta carga de nitrógeno, cada una tiene peculiaridades que influyen en su tratamiento biológico. El agua residual industrial estudiada en este trabajo contiene, además de una elevada concentración de nitrógeno amoniacal, altas concentraciones de sulfato y cloruro y, también, una cierta cantidad de fluoruro. Estos componentes pueden

llegar a influir en su tratamiento biológico ya que, por ejemplo, grandes cantidades de cloruro inhiben la nitrificación (Orhon y col., 2000; Panswad y Anan, 1999) y el fluoruro también es un inhibidor de la nitrificación (Collins y col., 1988; Beg y Hassan, 1987). Seguramente es difícil encontrar otra agua residual industrial con estas características pero, probablemente, el resto de aguas residuales industriales con alta carga de nitrógeno tendrán otras singularidades que influirán también en su tratamiento biológico.

Con las MVN obtenidas a tres temperaturas diferentes se puede estudiar el efecto de la temperatura sobre el proceso de nitrificación. En la figura 2.6 se muestra la linealización de la ecuación de Arrhenius con las MVN alcanzadas a tres temperaturas diferentes:

$$r_{N,T1} = r_{N,T2} \cdot \theta^{(T1-T2)}$$

La correlación obtenida es  $r^2 = 0.99$ . Se puede observar que el factor de temperatura no varía en el intervalo de temperaturas considerado y su valor es de  $1.14 \pm 0.03$ .

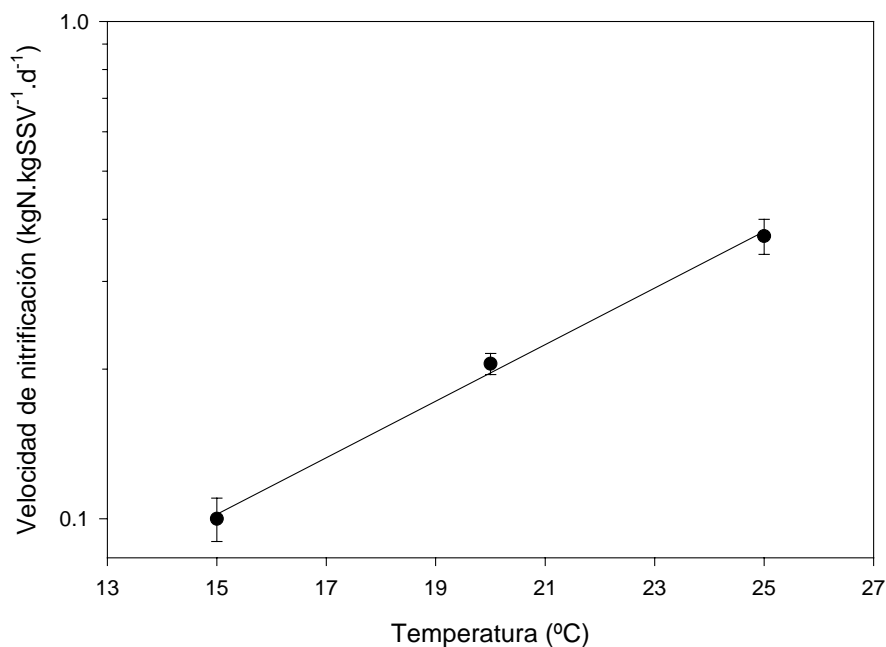


Figura 2.6. Efecto de la temperatura sobre el proceso de nitrificación.

En la tabla 2.5 se compara el factor de temperatura obtenido en este estudio con diversas referencias. De los datos bibliográficos se deduce que existe una gran dispersión de resultados en el valor de este factor.

Tabla 2.5. Factores de temperaturas en diferentes sistemas.

<i>Factor de temperatura</i>	<i>Biomasa</i>	<i>Sistema</i>	<i>Rango de temperaturas (°C)</i>	<i>Referencia</i>
1.12	* N/D	Discontinuo	15-25	Antoniou y col., (1990)
1.06	N/D	Continuo	15-24	Sen y col., (1992)
1.06	N/D	Continuo	10-20	Rogalla y col., (1992)
1.09	N/D	Continuo	8-12	Rusten y col., (1995)
1.02	N/D	Continuo	7-15	Oleszkiewicz y Berquist, (1988)
1.40			2-7	
1.10	N/D	Continuo	6-10	Harremoës y Sinkjaer, (1995)
1.13	** N/DQO	Discontinuo	10-20	Orhon y col., (2000)
1.06	N/DQO	Continuo	15-25	Fillos y col., (1996)
1.13	Lodos activos nitrificantes	Continuo	4-25	Shammas, (1986)
<b>1.14</b>	<b>Lodos activos nitrificantes</b>	<b>Continuo</b>	<b>15-25</b>	<b>Presente estudio</b>
1.06	Lodos activos nitrificantes	Discontinuo	15-30	Asano y col., (1992)
1.29			10-15	
1.05	Biopelícula nitrificante	Discontinuo	15-30	
1.10			10-15	
1.03			15-25	
1.07	Continuo	10-15		
1.02	Biopelícula nitrificante	Continuo	10-29	Fdz-Polanco y col., (1994)

\* N/D: sistema de lodos activos con nitrificación y desnitrificación sin separación de biomasa.

\*\* N/DQO: sistema de lodos activos con nitrificación y eliminación de materia orgánica.

El factor de temperatura de este estudio, para el rango 15-25 °C, es similar a los referidos por: Shammas, (1986) en un sistema de lodos activos nitrificantes que opera en continuo, Antoniou y col., (1990) en un sistema de lodos activos con nitrificación y desnitrificación que opera en discontinuo y Orhon y col., (2000) en un sistema de lodos

activos con oxidación de materia orgánica y nitrificación que opera en discontinuo. No obstante, es muy diferente a los obtenidos por: Asano y col., (1992) en un sistema de lodos activos nitrificantes que opera en discontinuo, Sen y col., (1992) en un sistema de lodos activos con nitrificación y desnitrificación que opera en continuo y Fillos y col., (1996) en un sistema de lodos activos con oxidación de materia orgánica y nitrificación que opera en continuo.

De todas estas comparaciones podemos deducir que el factor de temperatura depende, tanto de las características particulares del sistema en el que se determina, como de las aguas residuales tratadas. Ni siquiera se puede generalizar con garantía un factor de temperatura para un tipo genérico de sistema, como por ejemplo un sistema de lodos activos con nitrificación y desnitrificación sin separación de biomasas o un sistema de lodos activos nitrificantes.

## **2.4 CONCLUSIONES**

Los resultados de este estudio demuestran que es posible conseguir la total oxidación del nitrógeno amoniacal de un agua residual industrial con  $5000 \text{ mg N.l}^{-1}$  mediante un sistema biológico de lodos activos exclusivamente nitrificantes.

El principal problema para el tratamiento de un agua residual con una elevada concentración de nitrógeno amoniacal es la inhibición por sustrato del proceso de nitrificación. La posible aparición de la inhibición por sustrato de la nitrificación podría ser un criterio para clasificar las aguas residuales industriales en aguas con mediana y alta carga de nitrógeno.

La capacidad de nitrificación de un sistema de lodos activos nitrificantes es entre 2 y 9 veces superior a la de un sistema de lodos activos con nitrificación y desnitrificación sin separación de biomasas. El aumento de capacidad de nitrificación de un sistema sobre el otro depende de la relación DQO/N del afluente del sistema sin separación de biomasas.

La temperatura tiene una gran influencia sobre la velocidad de nitrificación, aunque esta influencia varía enormemente en función de las condiciones de operación del sistema

biológico y de las características del agua residual tratada. Por esta razón, si se utiliza el efecto de la temperatura sobre la velocidad de nitrificación como parámetro de diseño, se debe determinar en un sistema con condiciones similares a las de la planta depuradora que se diseña.

El factor de temperatura en el sistema de lodos activos nitrificantes estudiado es 1.14 en el intervalo de temperaturas 15-25 °C. El rango de velocidades máximas de nitrificación obtenidas varía entre 0.10 kg N.kg SSV<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup> a 15 °C y 0.37 kg N.kg SSV<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup> a 25 °C.

## 2.5 BIBLIOGRAFÍA

ABELING, U. and SEYFRIED, C.F. (1992) Anaerobic-aerobic treatment of high-strength ammonium wastewater-nitrogen removal via nitrite. *Wat. Sci. Tech.*, **26**, 1007-1015.

ANTHONISEN, A.C.; LOEHR, R.C.; PRAKASAN, T.B.S. and SRINETH, E.G. (1976) Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid. *J. Wat. Poll. Con. Fed.*, **48**, 835-852.

ANTONIOU, P.; HAMILTON, J.; KOOPMAN, B.; JAIN, R.; HOLLOWAY, B; LIBERTAOS, G. and SVORONOS, S.A. (1990) Effect of temperature and pH on the effective maximum specific growth rate of nitrifying bacteria. *Wat. Res.*, **24**, 97-101.

ARNOLD, E; BÖHM, B. and WILDERER, P.A. (2000) Application of activated sludge and biofilm sequencing batch reactor technology to treat reject water from sludge dewatering systems: a comparison. *Wat. Sci. Tech.*, **41**, 115-122.

ARSOV, R; RIBAROVA, I; TOPALOVA, Y. and MIHAILOV, G. (1995) On the kinetics of nitrification-denitrification biological excess phosphorus removal processes. *Wat. Sci. Tech.*, **32**, 95-102.



ASANO, H; MYOGA, H; ASANO, M. and TOYAO, M. (1992) A study of nitrification utilizing whole microorganisms immobilized by the PVA-freezing method. *Wat. Sci. Tech.*, **26**, 1037-1046.

BATTISTONI, P; MORINI, C; PAVAN, P. and LATINI, F. (1999) The retrofitting of an extended aeration process to optimise biological nitrogen removal in liquid industrial wastes. *Environ. Techonol.*, **20**, 563-573.

BEG, S.A. and HASSAN, M.M. (1987) Effects of inhibitors on nitrification in a packed-bed biological flow reactor. *Wat. Res.*, **21**, 191-198.

CAMPOS, J.L; GARRIDO-FERNÁNDEZ, J.M; MÉNDEZ, R. and LEMA, J.M. (1999) Nitrification at high ammonia loading rates in an activated sludge unit. *Bioresource Technol.*, **68**, 141-148.

CEC (COUNCIL OF THE EUROPEAN COMMUNITIES) (1991). Directive concerning the collection, treatment and discharge of urban wastewater and the discharge of wastewater from certain industrial sectors (91/271/EEC) Official Journal L, 135/40.

ÇEÇEN, F. and GÖNENÇ. I.E. (1995) Criteria for nitrification and denitrification of high-strength wastes in two upflow submerged filters. *Water Environ. Res.*, **67**, 132-141.

ÇINAR, O; DAIGGER, G.T. and GRAEF, S.P. (1998) Evaluation of IAWQ Activated Sludge Model No.2 using steady-state data from four full-scale wastewater treatment plants. *Water Environ. Res.*, **70**, 217.

COLLINS, A.G; CLARKSON, W.W. and VRONA, M. (1988) Fixed-film biological nitrification of a strong industrial waste. *J. Wat. Poll. Con. Fed.*, **60**, 499-504.

EFFLER, S.W; BROOKS, C.M; AUER, M.T. and DOERR, S.M. (1990) Free ammonia and toxicity criteria in a polluted urban lake. *J. Water Pollut. Control Fed.*, **62**, 771-779.

EPA (1993) Manual for Nitrogen Control. U.S. EPA Office Water, Washington, DC.

FDZ-POLANCO, F; VILLAVERDE, S. and GARCÍA, P.A. (1994) Temperature effect on nitrifying bacteria activity in biofilters: activation and free ammonia inhibition. *Wat. Sci. Tech.*, **30**, 121-130.

FILLOS, J; DIYAMANDOGLU, V; CARRIO, L.A and ROBINSON, LAWRENCE. (1996) Full-scale evaluation of biological nitrogen removal in the step-feed activated sludge process. *Water Environ. Res.*, **68**, 132-142.

GARRIDO, J.M; GUERRERO, L; MÉNDEZ, R. and LEMA, J.M. (1998) Nitrification of waste waters from fish-meal factories. *Water SA.*, **24**, 245-249.

GUPTA, S.K. and SHARMA, R. (1996) Biological oxidation of high strength nitrogenous wastewater. *Wat. Res.*, **30**, 593-600.

HARREMOËS, P; HAARBO, A; WINTHER-NIELSEN, M. and THIRSING, C. (1998) Six years of pilot plant studies for design of treatment plants for nutrient removal. *Wat. Sci. Tech.*, **38**, 219-226.

HARREMOËS, P. and SINKJAER, O. (1995) Kinetic interpretation of nitrogen removal in pilot scale experiments. *Wat. Res.*, **29**, 899-905.

MAEKAWA, T; LIAO, C. and FENG, X. (1995) Nitrogen and phosphorus removal for swine wastewater using intermittent aeration batch reactor followed by ammonium crystallization process. *Wat. Res.*, **29**, 2643-2650.

MARSMAN, E.H; ROELEVELD, P.J. and RENSINK, J.H. (1997) High nutrient removal in the three-sludge sewage treatment system: results and economic evaluation. *Wat. Sci. Tech.*, **35**, 129-136.

MÜNCH, E; LANT, P. and KELLER, J. (1996) Simultaneous nitrification and denitrification in bench-scale sequencing batch reactors. *Wat. Res.*, **30**, 277-284.

NERGER, C; REHBEIN, V; WUERTZ, S. and WILDERER, P.A. (1998) Influence of temperature and ammonia concentration on nitrification in sequencing batch biofilm reactors. In: *European conference on new advances in biological nitrogen and phosphorus removal for municipal or industrial wastewaters*. October 12-14, Narbone, pp. 173-180.

OLESZKIEWICZ, J.A. and BERQUIST, S.A. (1988) Low temperature nitrogen removal in sequencing batch reactors. *Wat. Res.*, **22**, 1163-1171.

ORHON, D; GENÇELI, E.A. and SÖZEN, S. (2000) Experimental evaluation of the nitrification kinetics for tannery wastewaters. *Water SA.*, **26**, 43-50.

PANSWAD, T. and ANAN, C. (1999) Impact of high chloride wastewater on an anaerobic/anoxic/aerobic process with and without inoculation of chloride acclimated seeds. *Wat. Res.*, **33**, 1165-1172.

PAVAN, P; BATTISTONI, P; TRAVERSO, P; MUSACCO, A. and CECCHI, F. (1998) Effect of addition of anaerobic fermented OFMSW (organic fraction of municipal solid waste) on biological nutrient removal (BNR) process: preliminary results. *Wat. Sci. Tech.*, **38**, 327-334.

PÖPEL, H.J. and FISCHER, A. (1998) Combined influence of temperature and process loading on the effluent concentration of biological treatment. *Wat. Sci. Tech.*, **38**, 129-136.

RA, C.S; LO, K.V; SHIN, J.S; OH, J.S. and HONG, B.J. (2000) Biological nutrient removal with internal organic carbon source in piggery wastewater treatment. *Wat. Res.*, **34**, 965-973.

ROGALLA, F; BADARD, M; HANSEN, F. and DANSHOLM, P. (1992) Upscaling a compact nitrogen removal process. *Wat. Sci. Tech.*, **26**, 1067-1076.

RUSTEN, B; HEM, L.J. and ODEGAARD, H. (1995) Nitrification of municipal wastewater in moving-bed biofilm reactors. *Water Environ. Res.*, **67**, 75-86.

SEN, D; RANDALL, C.W; COPITHORN, R.R. and GRIZZARD, T.J. (1992) Critical design and process control features to optimise biological nutrient removal in temperature climates. *Wat. Sci. Tech.*, **26**, 2237-2240.

SHAMMAS, N.K. (1986) Interactions of temperature, pH, and biomass on the nitrification process. *J. Wat. Poll. Con. Fed.*, **58**, 52-59.

SHISKOWSKI, D.M. and MAVINIC, D.S. (1998) Biological treatment of a high ammonia leachate: influence of external carbon during initial startup. *Wat. Res.*, **32**, 2533-2541.

TEICHGRABER, B. (1993) Control strategies for a highly loaded biological ammonia elimination process. *Wat. Sci. Tech.*, **28**, 531-538.

TIJHUIS, L; HUISMAN, J.L; HEKKELMAN, H.D; VAN LOOSDRECHT, M.C.M. and HEIJNEN, J.J. (1995) Formation of nitrifying biofilms on small suspended particles in airlift reactors. *Biotechnol. Bioeng.*, **47**, 585-595.

TOKUDA, M; FUJIWARA, Y. and KIDA, K. (1999) Pilot plant test for removal of organic matter, N and P from whisky pot ale. *Process Biochem.*, **35**, 267-275.

VAN BENTHUM, W.A.J; DERISSEN, B.P; VAN LOOSDRECHT, M.C.M. and HEIJNEN, J.J. (1998) Nitrogen removal using nitrifying biofilm growth and denitrifying suspended growth in a biofilm airlift suspension reactor coupled with a chemostat. *Wat. Res.*, **32**, 2009-2018.

YU, R; LIAW, S; CHANG; C. and CHENG, W. (1998) Applying real-time control to enhance the performance of nitrogen removal in the continuous-flow SBR system. *Wat. Sci. Tech.*, **38**, 271-280.

### **3. EFECTO DE LA TEMPERATURA Y DE LA FUENTE DE CARBONO SOBRE LA DESNITRIFICACIÓN**

### 3.1 INTRODUCCIÓN

En general, se considera que existen tres métodos con capacidad para eliminar nitrato de las aguas residuales de forma industrial: intercambio iónico, ósmosis inversa y desnitrificación biológica. El intercambio iónico está limitado por que no existen resinas con una alta y exclusiva selectividad por el nitrato y también por el problema que supone regenerar y sustituir las resinas utilizadas en el proceso. La limitación de la ósmosis inversa es que no existen membranas con gran selectividad por el nitrato. Dentro de la escasa implantación de la eliminación de nitrato de aguas residuales industriales, la tecnología más versátil y utilizada es la desnitrificación biológica (Mateju y col., 1992).

El proceso de eliminación biológica de nitrógeno de las aguas residuales incluye la transformación de amonio en nitrato, nitrificación, y la transformación de nitrato en nitrógeno gas, desnitrificación. Las bacterias responsables del proceso de desnitrificación utilizan el nitrato en lugar del oxígeno como aceptor de electrones, transformándolo en nitrógeno gas. En el proceso se produce la transferencia de electrones desde un donador, normalmente un sustrato orgánico, hacia un aceptor, nitrato o nitrito. La lista de compuestos orgánicos que pueden actuar como donadores de electrones es muy amplia, prácticamente todos los compuestos orgánicos que se degradan biológicamente en condiciones aerobias se pueden utilizar para desnitrificar.

El proceso de desnitrificación está determinado por la relación estequiométrica entre el compuesto orgánico utilizado y el nitrato. Normalmente, las aguas residuales industriales no tienen la adecuada relación DQO/N para realizar el proceso de desnitrificación. Para tratar aguas residuales industriales con una baja relación DQO/N es necesaria la adición de una fuente externa de carbono orgánico. Son muchas las fuentes externas de carbono que se utilizan para desnitrificar: glucosa (Chevron y col., 1997), sacarosa (Sison y col., 1995), ácido acético (Glass y Silverstein, 1999; Oh y Silverstein, 1999), ácido láctico (Akunna y col., 1993), etanol (Hasselblad y Hallin, 1998; Nyberg y col., 1996) y metanol (Purtschert y Gujer, 1999; Bilanovic y col., 1999).

La elección de una fuente de carbono externa para un proceso de desnitrificación puede hacerse siguiendo varios criterios. En primer lugar, se puede considerar cual es la fuente de carbono con la que se obtiene una mayor velocidad de desnitrificación. Las referencias bibliográficas muestran resultados muy diversos. Algunos autores señalan que con ácido acético se consiguen mayores velocidades que con glucosa, metanol o etanol (Akunna y col., 1993; Tam y col., 1992; Constantin y Fick, 1997). Sin embargo, otros autores consiguen similares resultados con ácido acético o con metanol (Lee y col., 1995; Nyberg y col., 1992). Numerosas referencias indican que con etanol se alcanzan mayores velocidades que con metanol (Andersson y col., 1998; Christensson y col., 1994), aunque existe alguna referencia que indica que las velocidades alcanzadas con metanol son mayores a las logradas con etanol (Henze, 1991).

En segundo lugar, se debe considerar el coste de la fuente externa de carbono y su disponibilidad. Si esta fuente es un compuesto químico (etanol, metanol, ácido acético) tendrá un coste de mercado. Una alternativa es utilizar una fuente de carbono producida por el propio proceso, el lodo. No obstante, la materia orgánica del lodo está en una forma poco biodegradable por lo que necesita un tratamiento previo de hidrólisis térmica o química, lo que significa también un coste añadido (Pavan y col., 1998; Barlindhaug y Odegaard, 1996).

Si se tiene previsto construir una depuradora a escala industrial debería realizarse un estudio a escala piloto con las posibles fuentes de carbono susceptibles de ser utilizadas. Estas fuentes deben ser baratas y con una producción suficiente para garantizar el funcionamiento de la depuradora. Estos requisitos se cumplen con los llamados subproductos, que son corrientes generadas en una industria y que no se consideran residuos porque tienen alguna propiedad que las hace útiles para su uso industrial.

Otro aspecto decisivo en el diseño de un proceso de desnitrificación es el efecto de la temperatura sobre la velocidad de desnitrificación. Sin embargo, a diferencia de la nitrificación, no hay referencias que indiquen que este efecto se vea influenciado por las condiciones de operación, por lo que no es tan importante cuantificarlo en unas condiciones similares a las del funcionamiento de la depuradora industrial. El efecto de

la temperatura sobre la velocidad de desnitrificación se describe comúnmente con una función del tipo Arrhenius:

$$r_{D,T1} = r_{D,T2} \cdot \theta^{(T1-T2)}$$

donde,

$r_{D,Ti}$  = velocidad de desnitrificación a la temperatura  $T_i$ , kg N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.kg SSV<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup>

$\theta$  = factor de temperatura

Este estudio se enmarca en el proceso de diseño de un sistema de depuración biológica de un agua residual industrial con alta carga de nitrógeno amoniacal. La empresa también genera un segundo tipo de agua residual que contiene principalmente materia orgánica que se puede utilizar como fuente de carbono para la desnitrificación. Disponer de dos afluentes separados ha permitido implementar un sistema con dos etapas separadas: una primera de nitrificación y una segunda de desnitrificación. Ambas etapas poseen un sedimentador, lo que genera dos poblaciones microbianas diferentes, una biomasa nitrificante y otra biomasa desnitrificante. No obstante, la materia orgánica presente en esta segunda corriente de agua residual no es suficiente para desnitrificar todo el nitrógeno del agua residual amoniacal, por lo que es necesaria la adición de una fuente de carbono externa.

Este capítulo se ha centrado en el estudio de la etapa de desnitrificación, concretamente, en la influencia de la fuente de carbono externa utilizada y el efecto de la temperatura sobre el proceso.

## **3.2 MATERIALES Y MÉTODOS**

### **3.2.1 Caracterización de las aguas residuales y de las fuentes de carbono**

La composición básica de las dos aguas residuales industriales es la misma que la presentada en el apartado 1.2.1. En cuanto a las fuentes externas de carbono, se han utilizado dos diferentes, ambos subproductos de dos procesos industriales. El primer



subproducto es una mezcla de rechazos de bebidas alcohólicas procedente de una línea de producción anexa al proceso que genera el agua residual amoniaca. La principal fuente de carbono de este residuo es etanol. El segundo subproducto es una mezcla de metanol, alcohol isopropílico y acetona. Su principal fuente de carbono es metanol. En la tabla 3.1 se puede observar la composición cuantitativa de los dos subproductos. A lo largo de toda la memoria de tesis doctoral se ha denominado a la fuente de carbono formada por los rechazos de bebidas alcohólicas como mezcla de etanol y a la formada por el residuo de metanol, como mezcla de metanol.

Tabla 3.1. Composición en % de los diferentes subproductos utilizados como fuentes de carbono externas.

<i>Subproducto</i>	<i>Componente</i>	<i>Porcentaje</i>
Rechazos de bebidas alcohólicas (mezcla de etanol)	Etanol	8.3
	Glucosa-Fructosa	0.4
	Glicerol	0.5
	Ácido tartárico	0.4
	2-3 butanodiol	0.3
	Ácido málico	0.05
	Ácido láctico	0.05
	Agua	90.0
Residuo de metanol (mezcla de metanol)	Metanol	60.0
	Acetona	10.0
	Alcohol isopropílico	10.0
	Agua	20.0

### 3.2.2 Instalaciones experimentales

En este estudio se han utilizado dos instalaciones experimentales, una planta depuradora a escala piloto y un equipo de reactores de laboratorio. El efecto de la fuente de carbono se ha determinado trabajando en continuo a escala de planta piloto, mientras que el efecto de la temperatura se ha estudiado en discontinuo a escala de laboratorio.

### 3.2.2.1 Planta piloto

Los experimentos en continuo se han realizado en una planta piloto de lodos activos con dos etapas separadas: nitrificación y desnitrificación. La configuración de la planta piloto empleada en este apartado está descrita en el apartado 2.2.2.

### 3.2.2.2 Equipo de reactores de laboratorio

Los experimentos en discontinuo se han realizado con un equipo Biostat<sup>®</sup>-Q de Braun. En la figura 3.1 se presenta un esquema del equipo de laboratorio. El equipo consta de 4 reactores de 0.5 l de volumen. Cada reactor tiene un sistema independiente de medida y control de temperatura, pH, velocidad de agitación y oxígeno disuelto (OD). Para poder alcanzar temperaturas inferiores a 10 °C se ha utilizado un sistema de refrigeración externo.

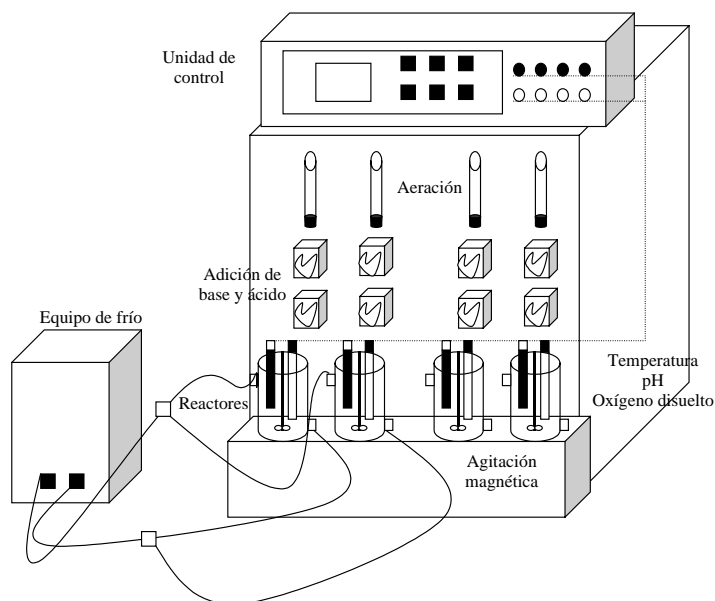


Figura 3.1. Esquema del equipo de laboratorio.

### 3.2.3 **Métodos analíticos**

Se han utilizado los mismos métodos analíticos que los descritos en el apartado 1.2.3.

### 3.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para estudiar el efecto de la fuente de carbono sobre la velocidad de desnitrificación se ha trabajado en continuo en planta piloto durante 350 días. Durante los primeros 200 días se ha utilizado como fuente externa de carbono la mezcla de etanol y los 150 días restantes se ha utilizado la mezcla de metanol. En ambos casos se ha determinado la máxima capacidad de desnitrificación del sistema en estado estacionario, expresada como máxima velocidad de desnitrificación (MVD) en unidades de  $\text{kg N-NO}_x^- \cdot \text{kg SSV}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ . La velocidad de desnitrificación se define como la cantidad de nitrógeno en forma de nitrato y nitrito eliminada por unidad de biomasa y día. Se considera que se ha alcanzado el estado estacionario en todos los periodos estudiados porque las condiciones de operación se han mantenido invariables un mínimo de 10 tiempos de residencia hidráulicos en cada periodo. También se ha determinado la relación DQO/N necesaria para realizar una completa desnitrificación con cada una de las fuentes de carbono.

El factor de temperatura se ha obtenido trabajando en discontinuo con biomasa procedente de la planta piloto. Se ha utilizado como fuente de carbono la mezcla de metanol ya que la biomasa empleada estaba adaptada a esa fuente de carbono. Se ha determinado la velocidad de desnitrificación a seis temperaturas comprendidas en el rango 6-25 °C. Es muy improbable que la depuradora industrial alcance temperaturas menores a 10 °C pero, como la instalación experimental lo permitía, se ha considerado interesante estudiar la velocidad de desnitrificación a baja temperatura.

#### 3.3.1 Efecto de la fuente de carbono sobre la velocidad de desnitrificación

La primera de las fuentes de carbono que se ha probado ha sido la mezcla de etanol. Esta fuente de carbono es la misma que constituye la materia orgánica presente en el agua residual carbonosa que se genera en la industria. En la figura 3.2 se representan las concentraciones de nitrógeno en forma de nitrato y nitrito en la entrada y la salida del sistema desnitrificante. La entrada corresponde a la concentración de nitrógeno en forma de nitrato y nitrito en el caudal de agua que sale del sistema nitrificante y entra al

sistema desnitrificante. Durante todo el estudio, la forma mayoritaria de nitrógeno ha sido el nitrato.

La relación DQO/N alimentada al sistema ha sido  $4.5 \pm 0.3$  g DQO.g N<sup>-1</sup>. La temperatura se ha mantenido durante todo el experimento a 20 °C y el tiempo de residencia celular en, aproximadamente, 30 días. Los 200 días de trabajo con esta fuente externa de carbono se han dividido en seis periodos. En la tabla 3.2 se resumen los valores de los parámetros de operación y se presenta el valor medio de las concentraciones de nitrógeno y biomasa en cada uno de los periodos con su desviación estándar. El error de la velocidad de desnitrificación se ha calculado asumiendo que el error asociado a cada concentración es su desviación estándar.

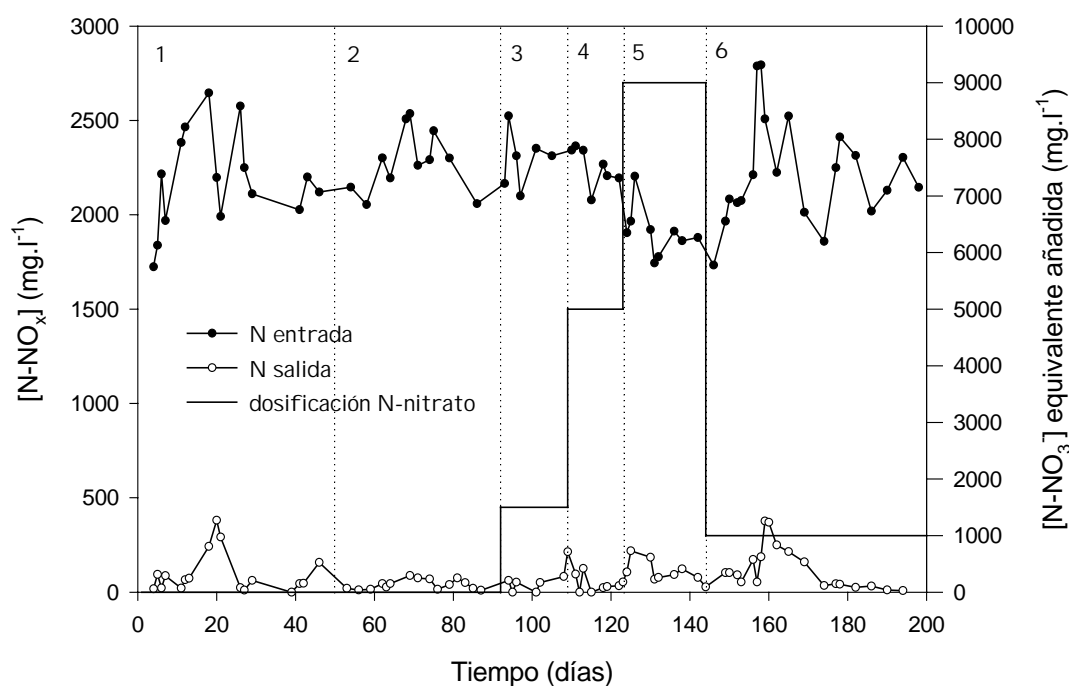


Figura 3.2. Entrada y salida de nitrógeno del sistema desnitrificante con la mezcla de etanol como fuente de carbono externa.

Los dos primeros periodos tan sólo difieren en el tiempo de residencia hidráulico (THR) del sistema desnitrificante. En el primero de estos periodos se ha alcanzado una velocidad de desnitrificación de  $0.02 \pm 0.02$  kg N-NO<sub>x</sub><sup>-</sup>.kg SSV<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup>, mientras que en el segundo, la velocidad de desnitrificación ha sido  $0.05 \pm 0.02$  kg N-NO<sub>x</sub><sup>-</sup>.kg SSV<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup>.

Estas velocidades están fijadas por la limitación de sustrato que había en el sistema durante todo el periodo. Para lograr que el sistema trabajara a mayores velocidades se ha añadido, a partir del tercer periodo, nitrato sódico sólido al reactor desnitrificante de una forma cuantitativa. En la tabla 3.2 se expresa esta cantidad de nitrato sólido añadido como concentración de nitrógeno en forma de nitrato equivalente en el afluente del sistema desnitrificante, es decir, como si la adición de nitrato sódico sólido se hiciese a la corriente de entrada y no al reactor. En el tercer periodo se aumenta en  $1500 \text{ mg N.l}^{-1}$  la concentración del afluente y se obtiene una velocidad de desnitrificación de  $0.09 \pm 0.03 \text{ kg N-NO}_x^- \cdot \text{kg SSV}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ . Como el sistema parece seguir limitado por el sustrato se aumenta la concentración equivalente del afluente en  $5000 \text{ mg N.l}^{-1}$  y se alcanza un velocidad de desnitrificación de  $0.15 \pm 0.03 \text{ kg N-NO}_x^- \cdot \text{kg SSV}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ .

Durante este cuarto periodo, la concentración de biomasa en el reactor ha aumentado hasta un valor medio de  $9700 \text{ mg SSV.l}^{-1}$ . Esto ha supuesto un problema técnico de funcionamiento de la planta piloto, además de una dificultad para la realización del experimento ya que se debía añadir gran cantidad de sustratos al reactor desnitrificante si se deseaba alcanzar una velocidad de desnitrificación elevada y se producía una enorme cantidad de nitrógeno gas que dificultaba la sedimentabilidad de los lodos. Para solucionar ambos problemas se ha decidido reducir drásticamente la concentración de biomasa del sistema hasta un valor medio de  $3560 \text{ mg SSV.l}^{-1}$ . Además, se aumenta la concentración equivalente del afluente en  $9000 \text{ mg N.l}^{-1}$ .

Tabla 3.2. Parámetros de operación de los diferentes periodos con la mezcla de etanol.

Periodo	Duración (días)	$[\text{N-NO}_x^-]_{\text{Entrada}}$ ( $\text{mgN.l}^{-1}$ )	$[\text{N-NO}_x^-]_{\text{Salida}}$ ( $\text{mgN.l}^{-1}$ )	$[\text{N-NO}_3^-]$ equivalente añadida ( $\text{mgN.l}^{-1}$ )	TRH (días)	SSV ( $\text{mg.l}^{-1}$ )	velocidad de desnitrificación ( $\text{kg N.kgSSV}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ )
1	50	$2147 \pm 234$	$97 \pm 109$	0	2.2	$7992 \pm 315$	$0.02 \pm 0.02$
2	41	$2292 \pm 166$	$41 \pm 26$	0	1.7	$8415 \pm 450$	$0.05 \pm 0.02$
3	16	$2294 \pm 150$	$67 \pm 72$	1500	1.6	$8100 \pm 500$	$0.09 \pm 0.03$
4	13	$2256 \pm 103$	$66 \pm 75$	5000	1.2	$9700 \pm 610$	$0.15 \pm 0.03$
5	21	$1937 \pm 154$	$97 \pm 60$	9000	1.1	$3560 \pm 250$	$0.64 \pm 0.10$
6	55	$2130 \pm 243$	$128 \pm 115$	1000	1.5	$4686 \pm 350$	$0.22 \pm 0.07$

Con estas nuevas condiciones se ha obtenido la velocidad máxima del experimento:  $0.64 \pm 0.10 \text{ kg N-NO}_x^- \cdot \text{kg SSV}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ . Esta velocidad se ha mantenido durante 21 días, por lo que se considera que se ha alcanzado el estado estacionario. Trabajando con una velocidad tan elevada han vuelto a surgir grandes problemas de funcionamiento técnico, debidos sobre todo a la gran cantidad de nitrógeno gas producido. Por esa razón, se ha disminuido la concentración de nitrato equivalente añadida al afluente hasta  $1000 \text{ mg N.l}^{-1}$ . En esas nuevas condiciones, la velocidad de desnitrificación desciende hasta  $0.22 \pm 0.07 \text{ kg N-NO}_x^- \cdot \text{kg SSV}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$  y se mantiene en ese valor durante 55 días sin que se hayan producido problemas operacionales y con elevados rendimientos.

En la tabla 3.3 se compara la MVD obtenida en este trabajo con diversos valores bibliográficos. Se observa que la MVD de este trabajo es superior a las obtenidas en sistemas de lodos activos con nitrificación y desnitrificación sin separación de biomasa. La causa es que en el sistema estudiado no hay aporte de oxígeno al reactor anóxico por lo que el proceso de desnitrificación está favorecido, tanto en el empleo de la materia orgánica en la reducción del nitrato, como en la existencia de un mayor porcentaje de población microbiana desnitrificante. No obstante, la MVD alcanzada en discontinuo con cultivos puros de bacterias desnitrificantes es mayor que la lograda en este estudio. Este resultado indica que el sistema estudiado, a pesar de ser casi exclusivamente desnitrificante, tiene un menor porcentaje de biomasa activa que los discontinuos con cultivos puros.

Tabla 3.3. Máximas velocidades de desnitrificación con etanol.

<i>Biomasa</i>	<i>Sistema</i>	<i>T (°C)</i>	<i>MVD</i> <i>(kgN.kgSSV<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup>)</i>	<i>Referencia</i>
* N/D	Continuo	20	0.02-0.12	Henze, (1991)
N/D	Continuo	13	0.18	Hasselblad y Hallin, (1998)
N/D	Continuo	13	0.24	Nyberg y col., (1996)
<b>Lodos activos desnitrificantes</b>	<b>Continuo</b>	<b>20</b>	<b>0.64</b>	<b>Presente estudio</b>
Cultivo puro desnitrificante	Discontinuo	25	3.3	Christensson y col., (1994)

\* N/D: sistema de lodos activos con etapas de nitrificación y desnitrificación sin separación de biomasa.

Previamente a este estudio se ha trabajado en planta piloto con una configuración *Ludzack-Ettinger modificada* sin separación de biomasas (capítulo 1). Con dicha configuración se ha determinado que la relación entre la materia orgánica consumida y el nitrógeno desnitrificado es  $6.9 \text{ g DQO.g N}^{-1}$ . Esta relación es superior a la establecida en la bibliografía para el etanol, que es  $4.2 \text{ g DQO.g N}^{-1}$  (Mateju y col., 1992). La diferencia se debe a la oxidación de parte de la materia orgánica con el oxígeno procedente de la recirculación interna de líquido mezcla desde la zona aerobia a la zona anóxica, cuyo caudal era 10 veces mayor que el caudal de entrada de agua residual.

En la configuración estudiada en este capítulo, con dos etapas separadas, se elimina el problema de aporte de oxígeno al reactor anóxico ya que no existe una recirculación interna de elevado caudal desde la zona aerobia. Con esta configuración también se ha calculado la relación DQO/N consumida utilizando la mezcla de etanol como fuente de carbono. El valor obtenido para la relación DQO/N es  $4.3 \pm 0.4 \text{ g DQO.g N}^{-1}$ , que es muy similar al estequiométrico. Esto indica que toda la materia orgánica aportada es utilizada en el proceso de desnitrificación y no hay consumo de materia orgánica por oxidación con oxígeno.

A partir del día 200 de funcionamiento con biomasas separadas se ha cambiado la fuente de carbono externa. Se ha utilizado el subproducto formado por una mezcla de metanol, acetona y alcohol isopropílico, donde el metanol es el componente mayoritario. Para poder cuantificar el efecto de la mezcla de metanol se ha reducido la concentración de DQO del agua residual con materia orgánica, de manera que el aporte de materia orgánica en forma de etanol ha sido despreciable. En la figura 3.3 se representan las concentraciones de nitrógeno en forma de nitrato y nitrito en la entrada y la salida del sistema desnitrificante. La entrada corresponde a la concentración de nitrógeno en forma de nitrato y nitrito en el caudal de agua que sale del sistema nitrificante y entra al sistema desnitrificante. La forma de nitrógeno mayoritaria ha sido siempre el nitrato.

La relación DQO/N alimentada al sistema ha sido  $4.7 \pm 0.5 \text{ g DQO.g N}^{-1}$ . La temperatura se ha mantenido durante todo el experimento a  $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$  y el tiempo de residencia celular en, aproximadamente, 30 días. Los 150 días de trabajo con esta fuente

externa de carbono se han dividido en tres periodos. En la tabla 3.4 se resumen los valores de los parámetros de operación y se presenta el valor medio de las concentraciones de nitrógeno y biomasa en cada uno de los periodos con su desviación estándar. El error de la velocidad de desnitrificación se ha calculado asumiendo que el error asociado a cada concentración es su desviación estándar. Con esta fuente de carbono no ha habido en ningún momento limitación por sustrato, por lo que no ha sido necesaria la adición de nitrato sódico sólido para obtener la MVD.

Tras el cambio de la fuente de carbono, la velocidad de desnitrificación ha descendido desde  $0.22 \text{ kg N-NO}_x^- \cdot \text{kg SSV}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ , que era la velocidad con la mezcla de etanol, hasta  $0.03 \pm 0.03 \text{ kg N-NO}_x^- \cdot \text{kg SSV}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ . En los primeros 20 días de funcionamiento con la mezcla de metanol se produce un importante descenso de la concentración de biomasa, desde  $5000 \text{ mg SSV} \cdot \text{l}^{-1}$  hasta  $3700 \text{ mg SSV} \cdot \text{l}^{-1}$ , debido a la adaptación a la nueva fuente de carbono. Tras este periodo de lavado del reactor, la velocidad se estabiliza en un valor de  $0.08 \pm 0.04 \text{ kg N-NO}_x^- \cdot \text{kg SSV}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$  durante 60 días. A partir del día 80 se produce un importante aumento de la concentración de biomasa. Alrededor del día 100, la concentración de biomasa alcanza un valor de  $6000 \text{ mg SSV} \cdot \text{l}^{-1}$  y, a partir de ese momento, el valor medio de la velocidad de desnitrificación llega a un máximo de  $0.17 \pm 0.06 \text{ kg N-NO}_x^- \cdot \text{kg SSV}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ .

La gran diferencia en la velocidad de desnitrificación entre el segundo y tercer periodo puede deberse a la necesidad de un periodo de aclimatación de la biomasa desnitrificante a la mezcla de metanol tras haber estado consumiendo etanol durante 200 días. El periodo de aclimatación al metanol está ampliamente referenciado y se sitúa según el autor entre 50 y 100 días (Nyberg y col., 1996; Chen y col., 1996; Lee y col., 1995; Bailey y col., 1992). En este trabajo la velocidad de desnitrificación se multiplica por 2 tras el periodo de aclimatación. Lee y col., (1995) encuentran, en un sistema de lodos activos, que la velocidad de desnitrificación con metanol a  $22 \text{ }^\circ\text{C}$  se multiplica por 4 al utilizar biomasa aclimatada. Nyberg y col., (1992) encuentran, en otro sistema de lodos activos, que la capacidad de desnitrificación con metanol se multiplica por 3 con biomasa aclimatada.



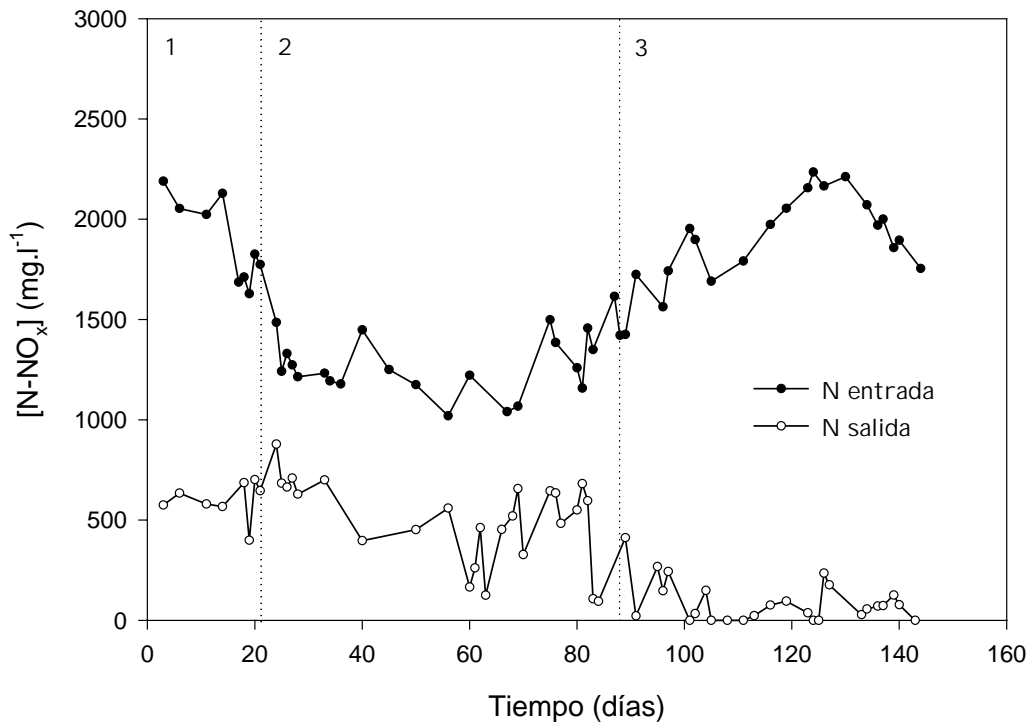


Figura 3.3. Entrada y salida de nitrógeno del sistema desnitrificante con la mezcla de metanol como fuente de carbono externa.

Tabla 3.4. Parámetros de operación de los diferentes periodos con la mezcla de metanol.

Periodo	Duración (días)	$[N-NO_x]_{Entrada}$ (mgN.l <sup>-1</sup> )	$[N-NO_x]_{Salida}$ (mgN.l <sup>-1</sup> )	TRH (días)	SSV (mg.l <sup>-1</sup> )	velocidad de desnitrificación (kg N.kgSSV <sup>-1</sup> .d <sup>-1</sup> )
1	19	2016 ± 106	588 ± 30	1.8	4986 ± 107	0.03 ± 0.03
2	64	1307 ± 204	519 ± 197	2.0	3677 ± 226	0.08 ± 0.04
3	79	1931 ± 213	74 ± 84	1.3	5986 ± 306	0.17 ± 0.06

En la tabla 3.5 se compara la MVD obtenida con la mezcla de metanol, con diversas referencias bibliográficas de MVD con metanol puro, que son las velocidades que pueden servir de referencia a este estudio ya que el metanol es el componente mayoritario de la fuente de carbono.

El rango de velocidades de desnitrificación en sistemas de lodos activos con nitrificación y desnitrificación sin separación de biomasa es muy grande, pudiéndose encontrar valores claramente inferiores al obtenido en este estudio y otros resultados netamente superiores. En cuanto a los resultados de sistemas de lodos activos

desnitrificantes y cultivos puros son todos superiores al del sistema estudiado, con la salvedad de que la diferencia es mucho mayor cuando el cultivo puro trabaja en discontinuo. Esta menor velocidad puede deberse a que la proporción de biomasa activa sea mayor en los cultivos puros y a que la fuente de carbono utilizada en el presente estudio no es metanol sino una mezcla con metanol, acetona y alcohol isopropílico.

También se ha determinado la relación DQO/N consumida con la mezcla de metanol. El resultado medio es  $3.9 \pm 0.5$  g DQO.g N<sup>-1</sup>, que es superior al valor teórico si la fuente de carbono es metanol, que es 3.7 (Mateju y col., 1992). La razón de que el valor experimental obtenido sea mayor que el teórico puede deberse a que la fuente de carbono es una mezcla de metanol, acetona y alcohol isopropílico y no es metanol puro. Tanto la acetona como el alcohol isopropílico presentan relaciones DQO/N teóricas superiores a la del metanol, por lo que la relación DQO/N para la mezcla de metanol debería ser mayor a la del metanol puro.

Tabla 3.5. Máximas velocidades de desnitrificación con metanol.

<i>Biomasa</i>	<i>Sistema</i>	<i>T (°C)</i>	<i>MVD</i> ( <i>kgN.kgSSV<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup></i> )	<i>Referencia</i>
* N/D	Continuo	** DI	0.03	Bailey y col., (1998)
N/D	Continuo	10	0.06	Nyberg y col., (1992)
N/D	Continuo	NC	0.06	Kang y col., (1992)
N/D	Continuo	30	0.14	Teichgräber y Stein, (1994)
N/D	Continuo	20	0.17-0.48	Henze, (1991)
<b>Lodos activos desnitrificantes</b>	<b>Continuo</b>	<b>25</b>	<b>0.17</b>	<b>Presente estudio</b>
Lodos activos desnitrificantes	Discontinuo	22	0.29	Lee y col., (1995)
Cultivo puro desnitrificante	Continuo	20	0.55	Timmermans y Van Haute, (1983)
Cultivo puro desnitrificante	Discontinuo	25	1.3	Timmermans y Van Haute, (1983)
Cultivo puro desnitrificante	Discontinuo	25	2.2	Christensson y col., (1994)

\* N/D: sistema de lodos activos con nitrificación y desnitrificación sin separación de biombras.

\*\* DI: dato indeterminado

### 3.3.2 Efecto de la temperatura sobre la velocidad de desnitrificación

El efecto de la temperatura sobre la velocidad de desnitrificación se ha estudiado en discontinuo con biomasa procedente del sistema desnitrificante de la planta piloto. Los experimentos a cada temperatura se han realizado por cuadruplicado, por lo que el valor de MVD a cada temperatura es la media de esos cuatro valores. Se ha considerado que el error de la velocidad de desnitrificación es la desviación estándar de los valores experimentales. La biomasa se ha cambiado por biomasa fresca procedente de la planta piloto en cada experimento. Cada uno de los experimentos en discontinuo ha durado 24 horas y se ha operado sin limitación de materia orgánica ni de nitrato. El pH se ha mantenido en todos los experimentos entre 8.0-8.5. Se ha realizado la medida de las concentraciones de nitrato, nitrito, DQO y SSV al inicio y al final de cada experimento. Después de cada cambio de temperatura se ha esperado cuatro días para que la biomasa se adaptase a la nueva temperatura.

En la tabla 3.6 se presentan las velocidades obtenidas para cada temperatura. Como se puede observar, la velocidad obtenida a 25 °C,  $0.27 \text{ kg N/kg SSV}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ , es superior a la MVD obtenida en continuo en la planta piloto a 25 °C,  $0.17 \text{ kg N/kg SSV}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ . Timmermans y Van Haute, (1983) también obtienen mayores velocidades de desnitrificación en discontinuo que en continuo, operando con el mismo cultivo (tabla 3.5).

Tabla 3.6. Máximas velocidades de desnitrificación a diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	MVD ( $\text{kg N/kg SSV}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ )
25	$0.27 \pm 0.04$
20	$0.18 \pm 0.03$
15	$0.13 \pm 0.03$
10	$0.07 \pm 0.01$
8	$0.041 \pm 0.007$
6	$0.023 \pm 0.006$

En la figura 3.4 se muestra la linealización de la ecuación de tipo Arrhenius con las MVD alcanzadas a seis temperaturas diferentes. La figura muestra que la influencia de

la temperatura varía según el intervalo de temperaturas considerado. Entre 10 y 25 °C, el factor de temperatura es  $1.09 \pm 0.01$  con una correlación de  $r^2 = 0.98$ , mientras que entre 6 y 10 °C, el factor es  $1.33 \pm 0.01$  con una correlación de  $r^2 = 0.99$ .

En la tabla 3.7 se comparan los factores obtenidos en este estudio con los de diversas referencias bibliográficas. En general, el factor de temperatura para sistemas de lodos activos con nitrificación y desnitrificación sin separación de biomásas es 1.06 en un rango de temperaturas de 7-17 °C y no depende de la fuente de carbono empleada. Por otro lado, el factor de temperatura para sistemas con biomásas desnitrificantes puras se encuentra entre 1.11-1.13 para unos rangos de temperaturas que varían entre 15-25 °C y 6-30 °C. Además, tampoco depende de la fuente de carbono utilizada. Estos valores indican que el efecto de la temperatura sobre la desnitrificación es más pronunciado en los procesos con poblaciones microbianas puras.

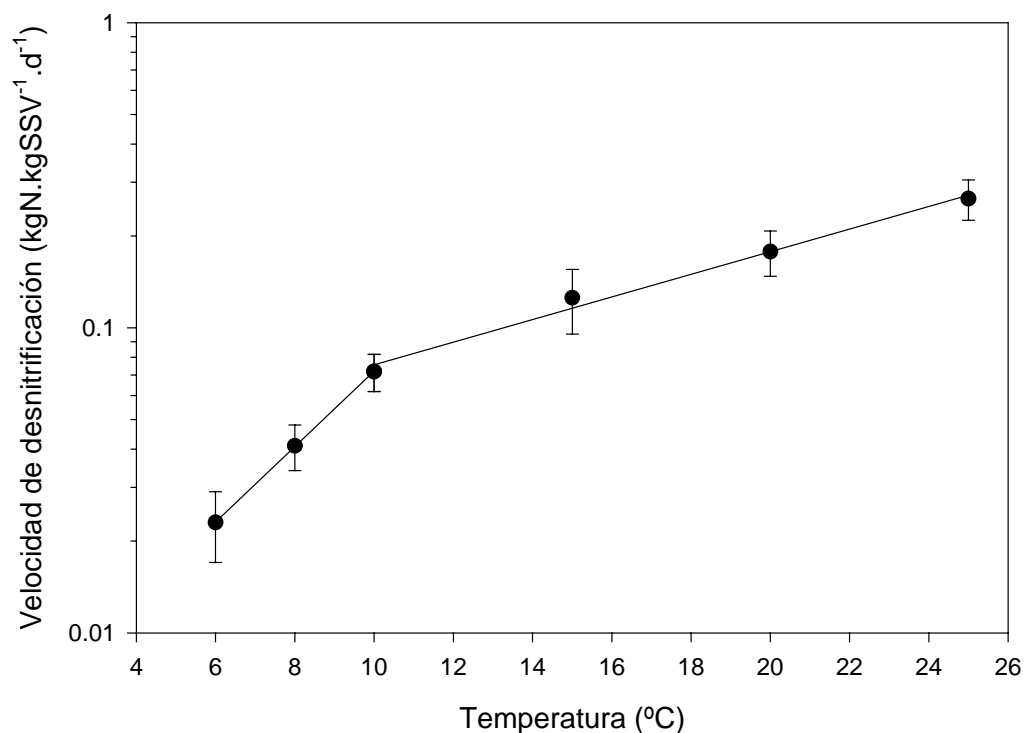


Figura 3.4. Efecto de la temperatura sobre la velocidad de desnitrificación.

El factor hallado en este trabajo para un rango de temperaturas de 10-25 °C, 1.09, se encuentra entre los valores de los sistemas de lodos activos con nitrificación y

desnitrificación sin separación de biomasa y los valores de los sistemas con biomasa desnitrificantes puras. Esto puede ser debido a que el proceso estudiado no corresponde exactamente a ninguno de esos dos tipos de sistemas, ya que es un sistema sólo desnitrificante pero no de poblaciones puras. El factor hallado para el rango 6-10 °C, 1.33, es ligeramente superior al que señalan Oleszkiewicz y Berquist, (1988) para un rango de temperaturas de 2-7 °C. De nuevo el factor de este estudio es mayor que el hallado para el mismo rango en un sistema de lodos activos con nitrificación y desnitrificación sin separación de biomasa. Para estos autores, existe un claro cambio de tendencia en el efecto de la temperatura sobre la desnitrificación a partir de una temperatura de 7 °C. En este trabajo ese cambio de tendencia se produce a los 10 °C.

Tabla 3.7. Factor de temperatura para diferentes sistemas.

<i>Factor de temperatura</i>	<i>Biomasa</i>	<i>Fuente de carbono</i>	<i>Rango de temperaturas (°C)</i>	<i>Referencia</i>
1.06	* N/D	Metanol	7-17	Nyberg y col., (1996)
1.06		Etanol		
1.06	N/D	Lodo hidrolizado	** DI	Barlindhaug y Odegaard, (1996)
1.06	N/D	DI	7-15	Oleszkiewicz y Berquist, (1988)
1.30			2-7	
<b>1.09</b>	<b>Lodos activos desnitrificantes</b>	<b>Metanol 60%</b>	<b>10-25</b>	<b>Presente estudio</b>
<b>1.33</b>		<b>Acetona 10%</b>	<b>6-10</b>	
		<b>A.isopropílico 10%</b>		
1.11	Cultivo puro desnitrificante	Metanol	15-25	Christensson y col., (1994)
1.12		Etanol		
1.13	Cultivo puro desnitrificante	Metanol	6-30	Timmermans y Van Haute, (1983)

\* N/D: sistema de lodos activos con nitrificación y desnitrificación sin separación de biomasa.

\*\* DI: dato indeterminado

Para comparar las MVD obtenidas con las dos fuentes de carbono es necesario corregir la MVD de la mezcla de metanol con el factor de temperatura, ya que esta velocidad se ha determinado a 25 °C y la de la mezcla de etanol a 20 °C. Con esa corrección, la MVD

para la mezcla de metanol a 20 °C es 0.11 kg N.kg SSV<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup>, mientras que para la mezcla de etanol es 0.64 kg N.kg SSV<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup>. Por lo tanto, la MVD con etanol es 5.8 veces mayor que con la mezcla de metanol. Para Nyberg y col., (1996) la MVD con etanol es 3.3 veces mayor que con metanol, mientras que para Christensson y col., (1994) la MVD con etanol es tan sólo 1.5 veces mayor que con metanol. La razón de que la diferencia registrada en este trabajo sea más grande que en los datos bibliográficos puede ser debida a que la fuente de carbono no es metanol puro sino una mezcla de metanol, acetona y alcohol isopropílico.

### 3.4 CONCLUSIONES

Los resultados de este estudio demuestran que con un sistema de lodos activos desnitrificantes se puede desnitrificar el nitrógeno contenido en un efluente industrial con 5000 mg N.l<sup>-1</sup> que carece de fuente de carbono suficiente, si se le suministra la materia orgánica necesaria.

La elección de la fuente de carbono tiene una gran influencia en la capacidad desnitrificante de un sistema de eliminación biológica de nitrógeno. En este estudio se han utilizado con éxito dos subproductos industriales como fuente de carbono. La fuente de carbono del primer subproducto es, principalmente, etanol. La fuente de carbono del segundo subproducto es una mezcla de metanol (60%), acetona (10%) y alcohol isopropílico (10%). La máxima velocidad de desnitrificación obtenida con la mezcla de etanol es 0.64 kg N.kg SSV<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup> a 20 °C, mientras que la máxima velocidad obtenida con la mezcla de metanol es 0.17 kg N.kg SSV<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup> a 25 °C. Si se tiene en cuenta el efecto de la temperatura, la velocidad de desnitrificación con la mezcla de etanol es 5.8 veces mayor que la obtenida con la mezcla de metanol.

Las velocidades de desnitrificación alcanzadas con el sistema de lodos activos desnitrificantes estudiado son mayores que las obtenidas en sistemas de lodos activos con nitrificación y desnitrificación sin separación de biomasa utilizando las mismas fuentes de carbono o similares. Además, la relación DQO/N necesaria para desnitrificar en un sistema lodos activos desnitrificantes es la estequiométrica, mientras que en

sistemas con lodos activos con nitrificación y desnitrificación sin separación de biomásas, la relación DQO/N necesaria es, aproximadamente, un 40 % mayor que la estequiométrica.

La temperatura tiene un pronunciado efecto sobre la velocidad de desnitrificación de un sistema de lodos activos desnitrificantes. En el rango de temperaturas comprendido entre 10 y 25 °C, el factor de temperatura es 1.06. En el rango 6-10 °C, el factor de temperatura es 1.33.

### 3.5 BIBLIOGRAFÍA

AKUNNA, J.C; BIZEAU, C. and MOLETTA, R. (1993) Nitrate and nitrite reductions with anaerobic sludge using various carbon sources: glucose, glycerol, acetic acid, lactic acid and methanol. *Wat. Res.*, **27**, 1303-1312.

ANDERSSON, B; ASPERGREN, H; NYBERG, U; la COUR JANSEN, J. and ODEGAARD, H. (1998) Increasing the capacity of an extended nutrient removal plant by using different techniques. *Wat. Sci. Tech.*, **37**, 175-183.

BAILEY, W; TEFAYE, A; DAKITA, J; McGRATH, M; DAIGGER, G; BENJAMIN, A. and SADICK, T. (1998) Large-scale nitrogen removal demonstration at the Blue plains wastewater treatment plant using post-denitrification with methanol. *Wat. Sci. Tech.*, **38**, 79-86.

BARLINDHAUG, J. and ODEGAARD, H. (1996) Thermal hydrolysate as a carbon source for denitrification. *Wat. Sci. Tech.*, **33**, 99-108.

BILANOVIC, D; BATTISTONI, P; CECCHI, F; PAVAN, P. and MATA-ALVAREZ, J. (1999) Denitrification under high nitrate concentration and alternating anoxic conditions. *Wat. Res.*, **33**, 3311-3320.

CHEN, S.D; CHEN, C.Y; SHEN, Y.C; CHIU, C.M and CHENG, H.J. (1996) Treatment of high-strength nitrate wastewater by biological methods – Operational characteristics study. *Wat. Sci. Tech.*, **34**, 269-276.

CHEVRON, F; DEFIVES, C. and DUBOURGUIER, H.C. (1997) Denitrification of high nitrate and ammonia waters using fixed-biofilms reactors on natural supports. *Environ. Techonol.*, **18**, 171-178.

CHRISTENSSON, M; LIE, E. and WELANDER, T. (1994) A comparison between ethanol and methanol as carbon sources for denitrification. *Wat. Sci. Tech.*, **30**, 83-90.

CONSTANTIN, H. and FICK, M. (1997) Influence of C-sources on the denitrification rate of high-nitrate concentrated industrial wastewater. *Wat. Res.*, **31**, 583-589.

GLASS, C. and SILVERSTEIN, J. (1999) Denitrification of high-nitrate, high-salinity wastewater. *Wat. Res.*, **33**, 223-229.

HASSELBLAD, S. and HALLIN, S. (1998) Intermittent addition of external carbon to enhance denitrification in activated sludge. *Wat. Sci. Tech.*, **37**, 227-233.

HENZE, M. (1991) Capabilities of biological nitrogen removal processes from wastewater. *Wat. Sci. Tech.*, **23**, 669.

KANG, S.J; BAILEY, W.F. and JENKINS, D. (1992) Biological nutrient removal at the Blue plains wastewater treatment plant in Washington, D.C. *Wat. Sci. Tech.*, **26**, 2233-2236.

LEE, S; KOOPMAN, B; PARK, S. and CADEE, K. (1995) Effect of fermented wastes on denitrification in activated sludge. *Water Environ. Res.*, **67**, 1119-1122.

MATEJU, V; CIZINSKA, S; KREJCI, J and JANOUCH, T. (1992) Biological water denitrification - A review. *Enzyme Microb. Technol.*, **14**, 170-183.



- NYBERG, U; ANDERSSON, B. and ASPERGREN, H. (1996) Long-term experiences with external carbon sources for nitrogen removal. *Wat. Sci. Tech.*, **33**, 109-116.
- NYBERG, U; ASPERGREN, H; ANDERSSON, B; JANSEN J. la C. and VILLADSEN, I.S. (1992) Full-scale application of nitrogen removal with methanol as carbon source. *Wat. Sci. Tech.*, **26**, 1077-1086.
- OH, J. and SILVERSTEIN, J. (1999) Oxygen inhibition of activated sludge denitrification. *Wat. Res.*, **33**, 1925-1937.
- OLESZKIEWICZ, J.A. and BERQUIST, S.A. (1988) Low temperature nitrogen removal in sequencing batch reactors. *Wat. Res.*, **22**, 1163-1171.
- PAVAN, P; BATTISTONI, P; TRAVERSO, P; MUSACCO, A. and CECCHI, F. (1998) Effect of addition of anaerobic fermented OFMSW (organic fraction of municipal solid waste) on biological nutrient removal (BNR) process: preliminary results. *Wat. Sci. Tech.*, **38**, 327-334.
- PURTSCHERT, I. and GUJER, W. (1999) Population dynamics by methanol addition in denitrifying wastewater treatment plants. *Wat. Sci. Tech.*, **39**, 43-50.
- SISON, N.F; HANAKI, K. and MATSUO, T. (1995) High loading denitrification by biological activated carbon process. *Wat. Res.*, **29**, 2776-2779.
- TAM, N.F.Y; WONG, Y.S. and LEUNG, G. (1992) Significance of external carbon sources on simultaneous removal of nutrients from wastewater. *Wat. Sci. Tech.*, **26**, 1047-1055.
- TIMMERMANS, P. and VAN HAUTE, A. (1983) Denitrification with methanol. Fundamental study of the growth and denitrification capacity of *Hyphomicrobium sp.* *Wat. Res.*, **17**, 1249-1255.

## **4. INHIBICIÓN DEL PROCESO DE NITRIFICACIÓN**

## 4.1 INTRODUCCIÓN

Los microorganismos nitrificantes son muy sensibles a numerosas sustancias tóxicas, cuya presencia puede causarles dos consecuencias: inhibir su crecimiento y provocar una disminución en la velocidad de nitrificación, o producir una toxicidad suficiente para matarlos y parar completamente la actividad nitrificante (Stensel y Barnard, 1992). Son numerosas las sustancias catalogadas como inhibidoras o tóxicas para la nitrificación. Se pueden encontrar metales y compuestos inorgánicos: cinc, cobre y níquel (Grunditz y col., 1998), cianuro y cobre (Kong y col., 1996), níquel y cadmio (Benmoussa y col., 1986), arsénico, cromo y fluoruro (Beg y col., 1982). También se pueden encontrar sustancias orgánicas: cloroformo, fenol, tiourea, hidracina, hexametildiamina, etanol, etilendiamina y anilina (Hockenbury y Grady, 1977), acetona y metanol (Oslislo y Lewandowski, 1985).

La nitrificación también está inhibida por sus propios sustratos: amonio y nitrito. Anthonisen y col., (1976) encontraron que la inhibición es debida a las formas no ionizadas de estos sustratos: amoníaco y ácido nitroso y que, por lo tanto, la inhibición es función de la temperatura y el pH, ya que ambos determinan el equilibrio entre las formas ionizadas y no ionizadas. Estos autores encuentran que el paso de amonio a nitrito o nitrificación, realizado por bacterias amoniooxidantes, está inhibido por amoníaco y que el paso de nitrito a nitrato o nitratación, realizado por bacterias nitritooxidantes, está inhibido por amoníaco y ácido nitroso. Además, señalan la posibilidad de que el paso de amonio a nitrito esté inhibido por ácido nitroso, aunque no lo comprueban experimentalmente.

Estrictamente, sólo las inhibiciones por amoníaco de las bacterias amoniooxidantes y por ácido nitroso de las bacterias nitritooxidantes son inhibiciones por sustrato. La relación entre la velocidad de nitrificación y la concentración de inhibidor en este tipo de inhibición puede describirse con diferentes modelos cinéticos (Mulchandani y Luong, 1989):

Tabla 4.1. Modelos cinéticos de inhibición por sustrato.

<i>Modelo</i>	<i>Ecuación cinética</i>
1	$r_N = \frac{r_{N \max} \cdot S}{K_S + S + S^2/K_i}$
2	$r_N = \frac{r_{N \max} \cdot S \cdot \left(1 + \frac{S}{K_S}\right)}{K_S + S + S^2/K_i}$
3	$r_N = \frac{r_{N \max} \cdot S}{K_S + S} \cdot e^{-\left(S/K_{is}\right)}$
4a	$r_N = \frac{r_{N \max} \cdot S}{K_S + S} \text{ cuando } S < S^*$
4b	$r_N = \frac{r_{N \max} \cdot S}{K_S + S} - K_{is} \cdot (S - S^*) \text{ cuando } S > S^*$

donde,

$r_N$  = velocidad de nitrificación o nitratación, mg N.mg SSV<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup>

$r_{N \max}$  = máxima velocidad de nitrificación o nitratación, mg N.mg SSV<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup>

$S$  = concentración de sustrato, mg.l<sup>-1</sup>

$S^*$  = concentración de sustrato a la que se inicia la inhibición, mg.l<sup>-1</sup>

$K_S$  = constante de semisaturación, mg.l<sup>-1</sup>

$K_i, K_{is}$  = constantes de inhibición

Las inhibiciones de las bacterias amoniooxidantes por ácido nitroso y las bacterias nitritooxidantes por amoníaco no son inhibiciones por sustrato y se pueden describir como inhibiciones no competitivas:

$$r_N = \frac{r_{N \max} \cdot S}{(K_S + S) \left[1 + \left(\frac{I}{K_i}\right)\right]}$$

donde,

$r_N$  = velocidad de nitrificación o nitratación, mg N.mg SSV<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup>

$r_{N \max}$  = máxima velocidad de nitrificación o nitratación, mg N.mg SSV<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup>

$S$  = concentración de sustrato, mg.l<sup>-1</sup>

$I$  = concentración de inhibidor, mg.l<sup>-1</sup>

$K_s$  = constante de semisaturación,  $\text{mg.l}^{-1}$

$K_i$  = constante de inhibición,  $\text{mg.l}^{-1}$

La inhibición por sustrato más estudiada es la producida por amoníaco ya que, debido al pH al que se trabaja habitualmente en los sistemas de depuración biológica, es la que se produce con mayor asiduidad. En casi todos los estudios de inhibición de la nitrificación por amoníaco se determinan las concentraciones de amoníaco a las que se produce inhibición. Los rangos de concentraciones inhibitoras que se pueden encontrar en la bibliografía son muy amplios y variables.

Una de las razones que contribuye a la elevada dispersión de los rangos de inhibición es la adaptación de los microorganismos nitrificantes al amoníaco. Turk y Mavinic, (1989a) sostienen que la inhibición de las bacterias nitratooxidantes por amoníaco es reversible ya que los microorganismos se aclimatan al inhibidor. Estos autores no encuentran inhibición con  $40 \text{ mg NH}_3.\text{l}^{-1}$ . Mahne y col., (1996) dicen que la inhibición de las bacterias amoniooxidantes por amoníaco también es reversible. Estos autores no encuentran inhibición con  $3000 \text{ mg NKT.l}^{-1}$  utilizando una biomasa adaptada al amoníaco. Otra razón puede ser la apuntada por Lee y col., (2000) que señalan que el efecto inhibitor del amonio no es debido sólo a la forma básica, amoníaco, sino a la combinación de elevadas concentraciones de amonio y amoníaco.

Otra causa de la dispersión en los rangos de concentraciones de inhibición de las bacterias nitratooxidantes por amoníaco puede ser el efecto inhibitor de la hidroxilamina libre. Yang y Alleman, (1992) consideran que parte de la inhibición de las bacterias nitratooxidantes está provocada por la presencia de hidroxilamina libre.

La inhibición de la nitrificación por ácido nitroso está mucho menos estudiada, seguramente porque es difícil alcanzar concentraciones de nitrito que provoquen inhibición. Los sistemas de depuración biológica trabajan habitualmente a pH superior a 7, lo que supone que se tengan que alcanzar elevadas concentraciones de nitrito para que el equilibrio se desplace hacia la formación de ácido nitroso. Generalmente se asocia la inhibición por ácido nitroso del proceso de nitrificación a la inhibición de las bacterias nitratooxidantes, es decir, a la inhibición del paso de nitrito a nitrato. La

inhibición por ácido nitroso de las bacterias amoniooxidantes es un proceso que numerosos autores no contemplan, aunque no se puede descartar cuando se alcanzan elevadas concentraciones de nitrito en el sistema.

Está comúnmente aceptado que, en condiciones normales, la velocidad de oxidación de nitrito de los microorganismos nitritooxidantes es mayor que la velocidad de oxidación de amonio de los microorganismos amoniooxidantes (Tijhuis y col., 1995; Stensel y Barnard, 1992). Consecuentemente, el paso limitante del proceso de nitrificación es la nitrificación u oxidación de amonio a nitrito.

En este capítulo se estudia la inhibición de la etapa de nitrificación por tres sustancias diferentes: amoniaco, ácido nitroso y fluoruro. Estas tres sustancias pueden llegar a ser parámetros clave en el proceso de nitrificación del efluente estudiado por motivos diferentes. El amoniaco y el ácido nitroso pueden llegar a acumularse en grandes concentraciones debido a la elevada concentración de nitrógeno amoniacal del agua residual mientras que el fluoruro es una de las sustancias utilizadas en el proceso que genera el agua residual amoniacal. No obstante, el fluoruro es un componente minoritario de este agua residual porque se elimina antes de la depuración biológica con un tratamiento físico-químico, aunque si ocurriese un accidente en este tratamiento es posible que llegasen elevadas concentraciones de fluoruro al sistema nitrificante.

## **4.2 MATERIALES Y MÉTODOS**

### **4.2.1 Caracterización del agua residual**

La composición básica del agua residual amoniacal es la misma que la presentada en el apartado 1.2.1.

### **4.2.2 Instalaciones experimentales**

En este trabajo se han utilizado dos instalaciones, una a escala piloto y otra a escala de laboratorio. La inhibición de las bacterias amoniooxidantes por ácido nitroso se ha

estudiado en continuo a escala piloto. La inhibición de las bacterias amoniooxidantes por amoniaco se ha estudiado en la planta depuradora a escala piloto trabajando en discontinuo, mientras que los experimentos de inhibición de las bacterias amoniooxidantes por fluoruro se han realizado en continuo a escala de laboratorio.

#### 4.2.2.1 Planta piloto

Los experimentos de inhibición por amoniaco y ácido nitroso se han realizado en una planta piloto de lodos activos con dos etapas separadas: nitrificación y desnitrificación. Esta planta piloto ha sido ampliamente descrita en el apartado 2.2.2, por lo que no se detalla en este apartado.

#### 4.2.2.2 Planta de laboratorio

Los experimentos de inhibición por fluoruro se han realizado con una planta de lodos activos a escala de laboratorio. En la figura 4.1 se presenta un esquema de la planta de laboratorio. El montaje consta de un reactor aerado y agitado (7.8 litros) y un sedimentador (3.5 litros). La recirculación de lodos se realiza mediante succión por aire. La aeración del reactor mantiene el oxígeno disuelto (OD) por encima de  $3.5 \text{ mg O}_2 \cdot \text{l}^{-1}$ . El funcionamiento de la bomba de entrada del afluente y del agitador está controlado por un PLC.

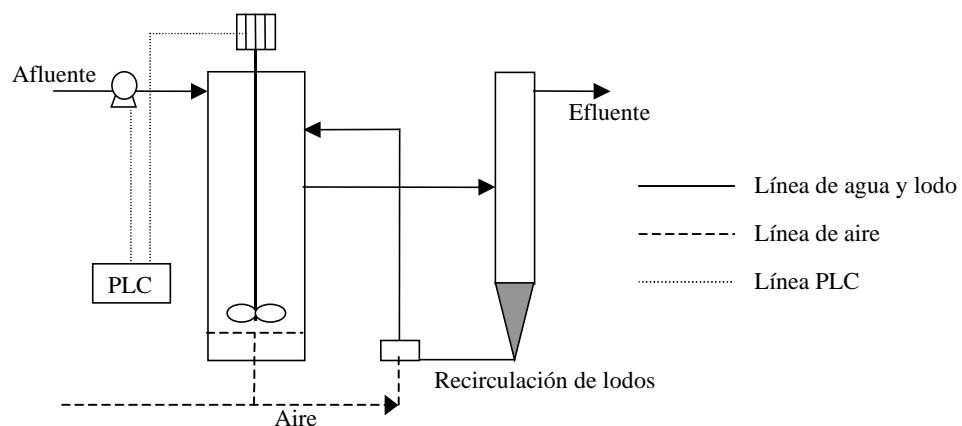


Figura 4.1. Esquema de la planta depuradora de laboratorio.

### 4.2.3 Métodos analíticos

Se han utilizado los mismos métodos analíticos que los descritos en el apartado 1.2.3.

### 4.2.4 Medida de la velocidad de consumo de oxígeno (OUR)

La medida de la velocidad de consumo de oxígeno (OUR) se ha obtenido en un reactor de 27 litros que posee sistemas de agitación y aeración independientes. El método de estimación de la OUR se fundamenta en evitar el aporte de oxígeno por el sistema de aeración y medir el descenso de OD en el reactor (Randall y col., 1991). Para realizar la medida de la OUR se para la aeración del reactor y se disminuye la agitación a 100 rpm de manera que se mantiene homogéneo el sistema y se evita el aporte de oxígeno superficial. El experimento se ha realizado en discontinuo y ha consistido en la medida de la OUR a diferentes concentraciones de nitrógeno amoniacal en el reactor nitrificante. La concentración inicial de nitrógeno amoniacal se ha obtenido añadiendo cloruro amónico al reactor nitrificante. Posteriormente, se determina la OUR a distintas concentraciones a medida que el nitrógeno amoniacal es consumido.

La OUR se obtiene como la pendiente de la recta de descenso de la concentración de OD a lo largo de 8 minutos. Para cada concentración se hacen dos medidas de la OUR y se considera el valor medio, al que se le resta el valor de la OUR del consumo endógeno. Esta OUR endógena se ha determinado al principio y al final del experimento para comprobar que su valor no variaba significativamente con el crecimiento de biomasa ocurrido en el reactor. En la figura 4.2 se representa un ejemplo del resultado de la determinación de una OUR. Para evitar que el sistema estuviera limitado por el oxígeno sólo se han considerado las medidas de OD con un valor superior o igual a  $3 \text{ mg O}_2 \cdot \text{l}^{-1}$ . El pH y la temperatura del reactor se han mantenido constantes en todas las medidas.



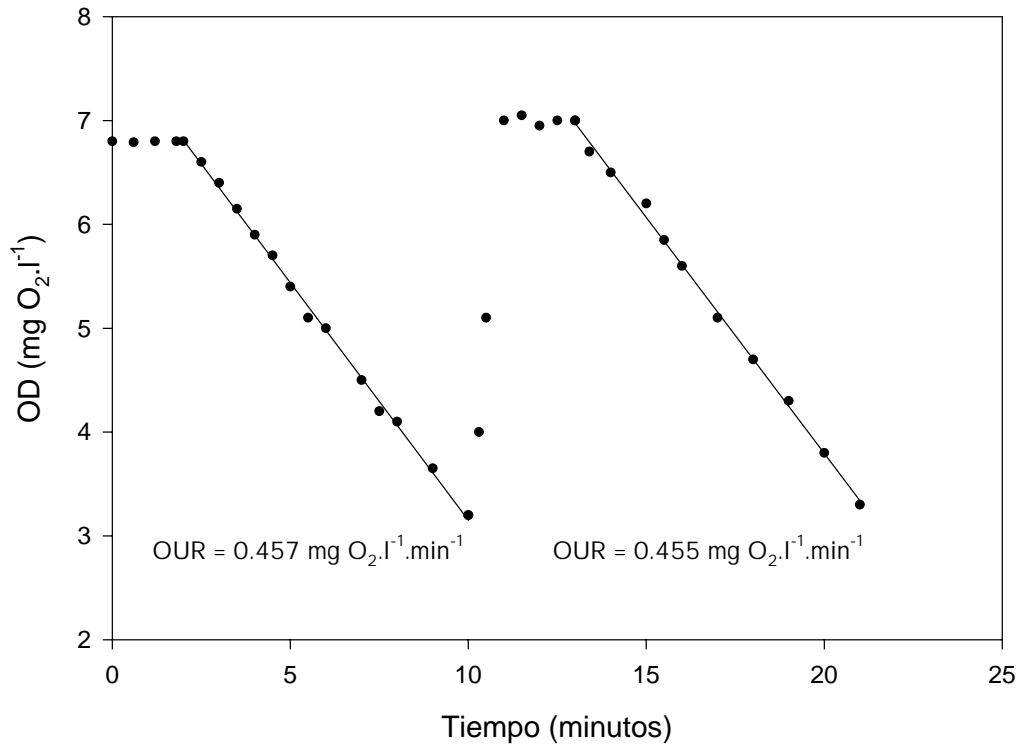


Figura 4.2. Determinación de la OUR en el reactor nitrificante.

### 4.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 4.3.1 Inhibición por amoníaco de los microorganismos amonioxidantes

En este apartado se ha estudiado la inhibición que el amoníaco provoca en los microorganismos amonioxidantes. Se ha realizado una respirometría en discontinuo en la que se ha medido la OUR a distintas concentraciones de nitrógeno amoniacal, manteniendo el pH y la temperatura constantes a 8.25 y 20 °C en cada de las determinaciones de OUR. La dificultad de utilizar medidas de OUR en este tipo de experimento es llegar a conocer el porcentaje de oxígeno consumido en cada uno de los dos pasos de la nitrificación. Una posibilidad es inhibir el paso de nitrito a nitrato, con lo que todo el consumo de oxígeno es debido al paso de amonio a nitrito. El problema es encontrar un inhibidor específico de los nitritooxidantes que no afecte de ninguna manera a los amonioxidantes. Belser y Mays, (1980) señalan el clorato sódico como inhibidor específico del paso de nitrito a nitrato. No obstante, Turk y Mavinic, (1989b) encuentran que con clorato sódico se inhibe completamente la oxidación de amonio a nitrito.

Ante la dificultad de encontrar un inhibidor específico, cabe la posibilidad de que el paso de nitrito a nitrato se inhiba por la presencia de elevadas concentraciones de amoníaco. Como el experimento se ha realizado con altas concentraciones de nitrógeno amoniacal y un pH elevado, se ha decidido no añadir ningún inhibidor específico ya que el amoníaco puede cumplir la función de inhibidor. Para comprobar la inhibición de los nitritooxidantes se han seguido las concentraciones de nitrógeno amoniacal y de nitrito a lo largo de todo el experimento. De los datos analíticos se deduce que el paso de nitrito a nitrato está inhibido fuertemente por la presencia de nitrógeno amoniacal, pero dicha inhibición no es total ya que un 30 % del nitrógeno amoniacal oxidado a nitrito es posteriormente oxidado a nitrato. Este porcentaje se mantiene constante en todo el experimento excepto cuando la concentración de nitrógeno amoniacal desciende por debajo de  $1.5 \text{ mg N-NH}_4^+ \cdot \text{l}^{-1}$ .

La velocidad de nitrificación o velocidad de oxidación de amonio a nitrito se ha calculado a partir de los valores de OUR, teniendo en cuenta el porcentaje de nitrógeno oxidado a nitrato y la estequiometría de las reacciones de oxidación de amonio y nitrito. En la tabla 4.2 se presentan los resultados de la respirometría, cuantificados en velocidad de consumo de oxígeno por unidad de biomasa y su equivalente en velocidad de nitrificación.

Tabla 4.2. Velocidades de consumo de oxígeno y de nitrificación.

[N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ] (mg.l <sup>-1</sup> )	Velocidad de consumo de oxígeno (mg O <sub>2</sub> .mg SSV <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	Velocidad de nitrificación (kg N.kg SSV <sup>-1</sup> .d <sup>-1</sup> )
441	0.680	0.257
293	0.783	0.296
174	0.789	0.298
166	0.830	0.314
133	0.862	0.326
70	0.917	0.347
30	0.860	0.325
17	0.819	0.310
6.4	0.770	0.291
2.2	0.663	0.251
1.7	0.532	0.201

En la figura 4.3 se representan las velocidades de nitrificación obtenidas a diferentes concentraciones de sustrato. Los datos experimentales se ajustan a los modelos cinéticos 1 y 4 propuestos en la tabla 4.1, con una correlación de  $r^2 = 0.98$  para ambos ajustes. El modelo 1 es una cinética de Haldane y es el modelo propuesto por Rozich y Castens, (1986) para la cinética de las bacterias amonioxidantes. En la tabla 4.3 se presentan los valores de las constantes de ambos modelos obtenidas con el ajuste.

Con los datos de los dos modelos cinéticos se puede cuantificar la inhibición de los amonioxidantes por amoníaco. Para analizar el resultado obtenido con el modelo Haldane se deben convertir las unidades de concentración de la constante de inhibición de amonio a amoníaco, ya que esa es la única manera de independizar esta constante de los valores de pH y temperatura a los que se ha determinado. El valor de la constante es  $K_i = 116 \pm 24 \text{ mg NH}_3 \cdot \text{l}^{-1}$  ( $1404 \pm 291 \text{ mg N-NH}_4^+ \cdot \text{l}^{-1}$  a  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $\text{pH} = 8.25$ ), por lo que con una concentración de  $116 \text{ mg NH}_3 \cdot \text{l}^{-1}$  se obtendría una velocidad de nitrificación igual a la mitad de la velocidad máxima.

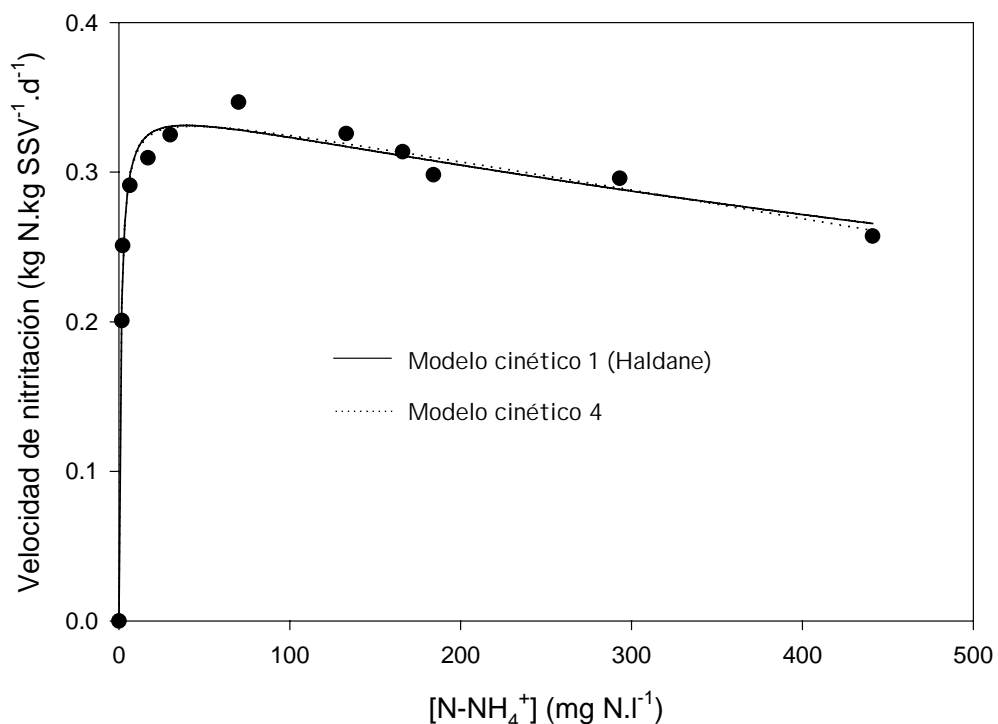


Figura 4.3. Ajuste de los modelos cinéticos de inhibición por sustrato.

Tabla 4.3. Valores experimentales de las constantes cinéticas.

<i>Modelo</i>	<i>Constante</i>	<i>Valor</i>	<i>Unidades</i>
1 (Haldane)	$r_{Nmax}$	$0.350 \pm 0.009$	$\text{kg N.kg SSV}^{-1}.\text{d}^{-1}$
	$K_S$	$1.1 \pm 0.2$	$\text{mg N-NH}_4^+.\text{l}^{-1}$
	$K_i$	$1404 \pm 291$	$\text{mg N-NH}_4^+.\text{l}^{-1}$
4	$r_{Nmax}$	$0.34 \pm 0.01$	$\text{kg N.kg SSV}^{-1}.\text{d}^{-1}$
	$K_S$	$1.1 \pm 0.2$	$\text{mg N-NH}_4^+.\text{l}^{-1}$
	$K_{iS}$	$1.94e^{-4} \pm 1e^{-6}$	$\text{l.mg SSV}^{-1}.\text{d}^{-1}$
	$S^*$	$27 \pm 15$	$\text{mg N-NH}_4^+.\text{l}^{-1}$

El modelo cinético número 4 permite obtener la concentración de sustrato a la que se inicia la inhibición y la concentración a la que la inhibición es total. En este caso la inhibición se inicia con  $2.2 \text{ mg NH}_3.\text{l}^{-1}$  ( $27 \text{ mg N-NH}_4^+.\text{l}^{-1}$  a  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $\text{pH} = 8.25$ ) y es total con  $147 \text{ mg NH}_3.\text{l}^{-1}$  ( $1787 \text{ mg N-NH}_4^+.\text{l}^{-1}$  a  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $\text{pH} = 8.25$ ).

La concentración de inicio de la inhibición por amoníaco es inferior a la obtenida por Abeling y Seyfried, (1992), que señalan que es  $7 \text{ mg NH}_3.\text{l}^{-1}$ , o la obtenida por Anthonisen y col., (1976) y Neufeld y col., (1980), que es  $10 \text{ mg NH}_3.\text{l}^{-1}$ . Esta diferencia en la concentración a la que se inicia la inhibición podría indicar una menor adaptación al amoníaco de la población amoniooxidante estudiada. No obstante, la concentración a la que se produce la inhibición total del proceso es casi la misma que la señalada por Anthonisen y col., (1976), que es  $150 \text{ mg NH}_3.\text{l}^{-1}$  y, por otro lado, es muy superior a la obtenida por Abeling y Seyfried, (1992), que es  $20 \text{ mg NH}_3.\text{l}^{-1}$ . Esto significa que el comportamiento, en presencia de amoníaco, de la población amoniooxidante estudiada por Anthonisen y col., (1976) es muy similar a la de este estudio. En cambio, la población amoniooxidante estudiada por Abeling y Seyfried, (1992) está menos adaptada al amoníaco que la de este estudio ya que se inhibe totalmente con una concentración de amoníaco 7.5 veces menor que las obtenidas por Anthonisen y col., (1976) y en este estudio.

### 4.3.2 Inhibición por ácido nitroso de los microorganismos amoniooxidantes

Para diseñar la planta depuradora industrial se ha determinado experimentalmente la máxima velocidad de nitrificación a diferentes temperaturas. Debido a la elevada concentración de nitrógeno amoniacal del agua residual, los experimentos se han realizado aumentando progresivamente la carga másica de nitrógeno alimentada al sistema nitrificante, de manera que dicha carga másica coincidiese con el valor de la velocidad de nitrificación y no se produjera una acumulación de nitrógeno amoniacal que provocase la inhibición del proceso. El sistema nitrificante cuenta con un control automático del pH que ha permitido mantener el sistema nitrificante en un valor de pH constante de 7.5.

Durante la determinación de la máxima velocidad de nitrificación a 20 °C se ha observado la inhibición del paso de amonio a nitrito o nitritación por acumulación de nitrito. En este apartado se utilizan los resultados de ese experimento para cuantificar el efecto de la inhibición por nitrito. Como la velocidad de nitrificación se ha definido como velocidad de oxidación de nitrógeno amoniacal, se puede decir que la velocidad de nitrificación determinada experimentalmente es igual a la velocidad de nitritación. En la figura 4.4 se representan la velocidad de nitritación y las concentraciones de nitrógeno amoniacal y nitrito a lo largo de todo el experimento. Se puede observar que la máxima velocidad de nitritación se ha alcanzado el día 14 y se ha mantenido en un valor medio de  $0.21 \text{ kg N.kg SSV}^{-1}.\text{d}^{-1}$  hasta el día 21. A partir del día 19 se produce la acumulación de nitrógeno amoniacal. Esta acumulación es debida a que la carga másica alimentada al sistema se aumentó hasta  $0.29 \text{ kg N.kg SSV}^{-1}.\text{d}^{-1}$  y este valor resultó ser mayor que la máxima velocidad de nitritación. La concentración de nitrógeno amoniacal se ha mantenido en un valor medio de  $200 \text{ mg N-NH}_4^+.\text{l}^{-1}$ . Esta concentración de nitrógeno amoniacal supone, a 20 °C y  $\text{pH} = 7.5$ , una concentración de  $3.1 \text{ mg NH}_3.\text{l}^{-1}$ . Esta concentración de amoniaco libre es inhibidora para las bacterias nitritooxidantes (Anthonisen y col., 1976) y por esa razón se produce la acumulación de nitrito a partir del día 20.

Desde el día 23, la concentración de ácido nitroso, debida a la acumulación de nitrito a 20 °C y  $\text{pH} = 7.5$ , supera los  $0.22 \text{ mg HNO}_2.\text{l}^{-1}$ . Anthonisen y col., (1976) sugieren que

esa es la concentración a la que se inicia la inhibición de la nitrificación por ácido nitroso. En el momento en que se superan los  $0.22 \text{ mg HNO}_2 \cdot \text{l}^{-1}$  se produce un acusado descenso de la velocidad de nitrificación hasta un valor de  $0.10 \text{ kg N} \cdot \text{kg SSV}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ . Este descenso no está provocado por una limitación en el sustrato, ya que se acumula nitrógeno amoniacal, ni por inhibición de las bacterias amoniooxidantes por amoniaco, ya que la concentración de amoniaco no alcanza valores inhibitorios. Estos resultados parecen indicar que existe un efecto de inhibición del nitrito sobre las bacterias amoniooxidantes, concretamente, un efecto inhibitorio del ácido nitroso.

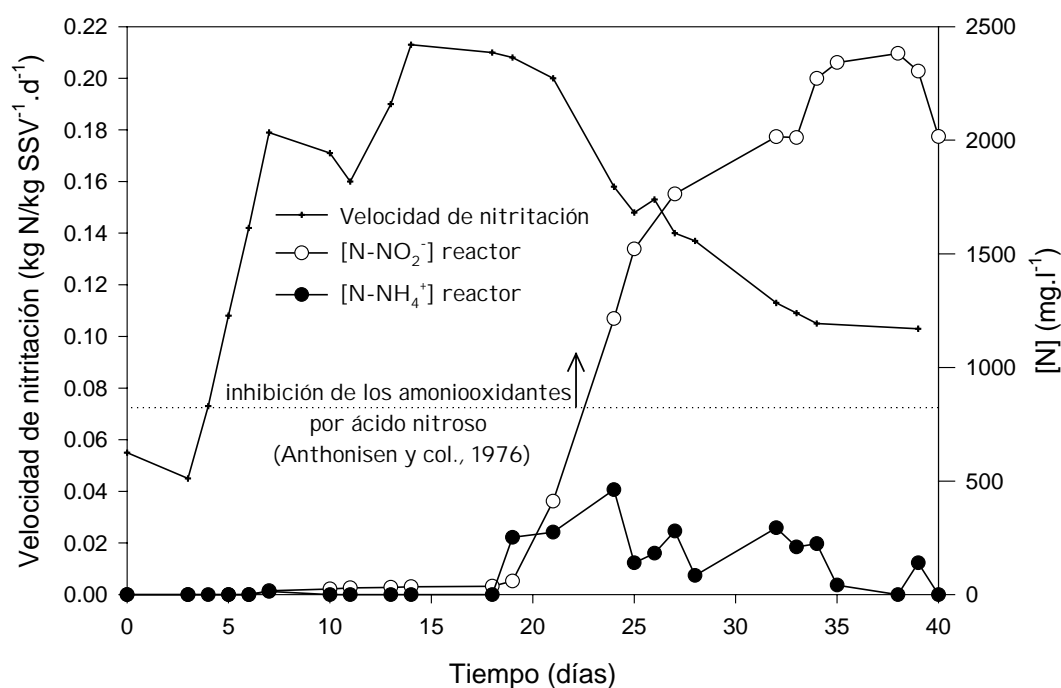


Figura 4.4. Primer experimento de inhibición de las bacterias amoniooxidantes por ácido nitroso.

Para confirmar el efecto inhibitorio del ácido nitroso se ha realizado un segundo experimento con los mismos valores de pH y temperatura. En este segundo experimento se ha realizado un rápido aumento de la carga másica alimentada para provocar la acumulación de nitrógeno amoniacal y, por lo tanto, la inhibición de las bacterias nitratooxidantes por amoniaco y la acumulación de nitrito. En la figura 4.5 se representan la velocidad de nitrificación y las concentraciones de nitrógeno amoniacal y nitrito a lo largo de todo el experimento. Se puede observar que desde el inicio del experimento se ha acumulado nitrógeno amoniacal, lo que ha provocado la inhibición

de las bacterias nitritooxidantes. La máxima velocidad de nitrificación se ha alcanzado el día 16 con un valor de  $0.15 \text{ kg N.kg SSV}^{-1}.\text{d}^{-1}$ . Desde el día 17, la concentración de ácido nitroso, debida a la acumulación de nitrito a  $20^\circ\text{C}$  y  $\text{pH} = 7.5$ , supera de nuevo el valor de  $0.22 \text{ mg HNO}_2.\text{l}^{-1}$ . A partir de ese momento se produce un descenso de la velocidad de nitrificación hasta un valor de  $0.12 \text{ kg N.kg SSV}^{-1}.\text{d}^{-1}$ .

Los resultados de los dos experimentos indican que existe inhibición de las bacterias amoniooxidantes por ácido nitroso. La concentración de ácido nitroso a la que se inicia el proceso de inhibición es casi coincidente con la concentración de ácido nitroso a la que Anthonisen y col., (1976) sitúan el inicio del proceso de inhibición de los microorganismos nitrificantes. No obstante, no todas las referencias bibliográficas son coincidentes con este resultado.

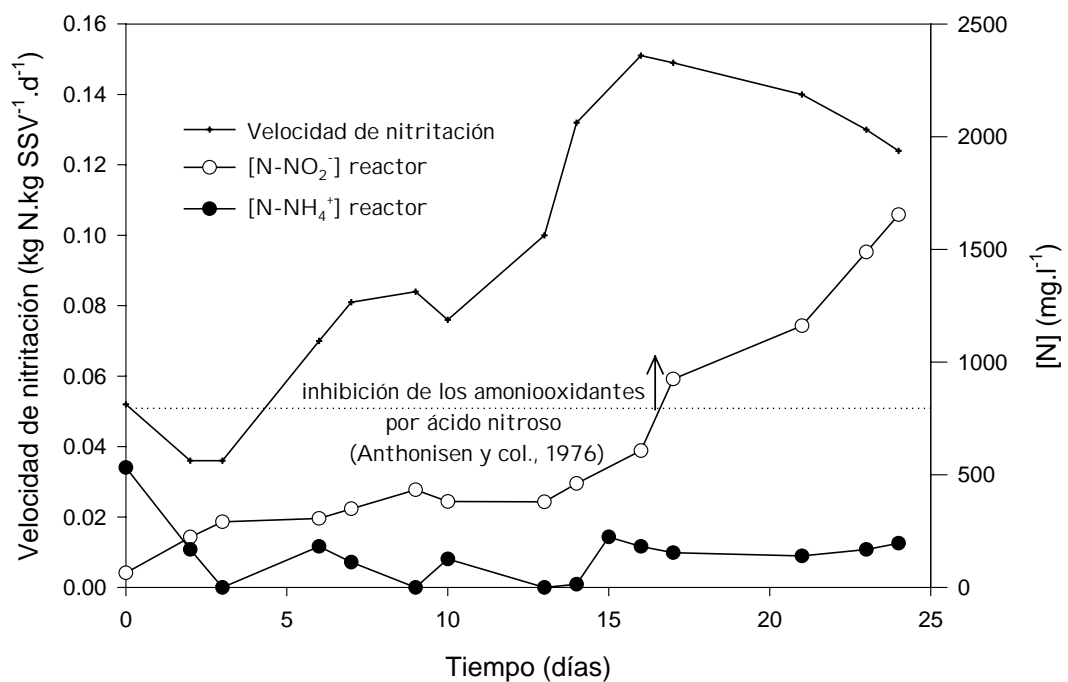


Figura 4.5. Segundo experimento de inhibición de las bacterias amoniooxidantes por ácido nitroso.

En la tabla 4.4 se resumen los resultados obtenidos por otros autores. Se puede observar en esta tabla que los resultados son muy dispares. Son numerosas las referencias que no encuentran inhibición de ninguno de los dos pasos del proceso de nitrificación incluso con concentraciones superiores a  $0.22 \text{ mg HNO}_2.\text{l}^{-1}$ . Alguna referencia encuentra

inhibición de las bacterias nitrooxidantes pero no de las bacterias amoniooxidantes, mientras que sólo una referencia presenta la inhibición de las bacterias amoniooxidantes.

Tabla 4.4. Concentraciones de inhibición de la nitrificación por ácido nitroso.

$[N-NO_2^-]$ (mg N.l <sup>-1</sup> )	pH	T (°C)	$[HNO_2]$ (mg HNO <sub>2</sub> .l <sup>-1</sup> )	Inhibición amoniooxidantes	Inhibición nitrooxidantes	Referencia
800	7.9	35	0.06	NO	NO	Barber y Stuckey, (2000)
325	7.2	20	0.17	NO	NO	Wett y col., (1998)
350	7.2	15	0.21	NO	NO	Siegrist y col., (1998)
400	7.0	22	0.32	NO	NO	Collins y col., (1988)
650	7.0	25	0.46	NO	SI	Gupta y Sharma, (1996)
-	-	30	> 0.18	SI	-	Hunik y col., (1992)
<b>600</b>	<b>7.5</b>	<b>20</b>	<b>&gt; 0.16</b>	<b>SI</b>	<b>-</b>	<b>Presente estudio</b>

Para obtener una correlación entre velocidad de nitrificación y concentración de ácido nitroso se ha determinado la constante de inhibición de las bacterias amoniooxidantes por ácido nitroso. Como el nitrito no es un sustrato de las bacterias amoniooxidantes, la inhibición debe ser no competitiva. La ecuación que describe este tipo de inhibición:

$$r_N = \frac{r_{N \max} \cdot S}{(K_S + S) \left[ 1 + \left( \frac{I}{K_i} \right) \right]}$$

se puede linealizar cuando la concentración de sustrato es mucho mayor que la constante de semisaturación para el nitrógeno amoniacal ( $S \gg K_S$ ):

$$\frac{1}{r_N} = \frac{1}{r_{N \max}} + \frac{I}{r_{N \max} \cdot K_i}$$

En la tabla 4.5 se recogen diversos valores bibliográficos de la constante de semisaturación para el nitrógeno amoniacal ( $K_S$ ) que, a pesar de su dispersión, no superan los 7 mg N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>.l<sup>-1</sup>, por lo que todos los datos experimentales escogidos para



linealizar la ecuación de inhibición deben cumplir el requisito de que la concentración de nitrógeno amoniacal sea mucho mayor que  $7 \text{ mg N-NH}_4^+ \cdot \text{l}^{-1}$ .

Tabla 4.5. Valores de la constante de semisaturación para el nitrógeno amoniacal ( $K_S$ ).

$K_S \text{ (mg N-NH}_4^+ \cdot \text{l}^{-1})$	Referencia
0.5-0.9	Kong y col., (1996)
1.0	Bidstrup y Grady, (1988)
1.0	Dold y Marais, (1986)
1.05	Isaacs y col., (1995)
2.7	Rozich y Castens, (1986)
7.1	Gupta y Sharma, (1996)

En la tabla 4.6 se presentan los datos experimentales con los que se ha linealizado la ecuación de inhibición. En todos los puntos, la concentración de nitrógeno amoniacal es muy superior a  $7 \text{ mg N-NH}_4^+ \cdot \text{l}^{-1}$ . Además, la concentración de amoníaco libre debida a esta acumulación de nitrógeno amoniacal tiene un valor medio de  $3.5 \text{ mg NH}_3 \cdot \text{l}^{-1}$ , por lo que se puede considerar que la inhibición de las bacterias amoniooxidantes sólo es debida al ácido nitroso.

Tabla 4.6. Datos experimentales de velocidad de nitrificación en condiciones de inhibición por ácido nitroso de las bacterias amoniooxidantes.

[N-NO <sub>2</sub> ] (mg.l <sup>-1</sup> )	[HNO <sub>2</sub> ] (mg.l <sup>-1</sup> )	[N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ] (mg.l <sup>-1</sup> )	[NH <sub>3</sub> ] (mg.l <sup>-1</sup> )	Velocidad de nitrificación (kg N.kg SSV <sup>-1</sup> .d <sup>-1</sup> )
411	0.11	275	4.3	0.200
607	0.16	182	2.8	0.151
925	0.25	154	2.4	0.149
1161	0.31	140	2.2	0.140
1215	0.32	462	7.2	0.158
1488	0.40	168	2.6	0.130
1521	0.41	140	2.2	0.148
1654	0.44	196	3.0	0.124
1763	0.47	280	4.3	0.140
2012	0.54	210	3.3	0.109
2015	0.54	294	4.6	0.113
2272	0.61	224	3.5	0.105

En la figura 4.6 se presenta la linealización de la ecuación cinética de velocidad de nitrificación con los datos experimentales de la tabla 4.5. Se puede observar que los datos experimentales se ajustan a una inhibición no competitiva con una correlación de  $r^2 = 0.80$ . El valor de la constante de inhibición es  $K_i = 0.6 \pm 0.1 \text{ mg HNO}_2 \cdot \text{l}^{-1}$ . Existen pocas referencias bibliográficas sobre la constante de inhibición por nitrito de las bacterias amoniooxidantes. Una de estas referencias es la de Hellinga y col., (1998), cuya constante de inhibición,  $K_i = 0.66 \text{ mg HNO}_2 \cdot \text{l}^{-1}$ , es muy similar a la obtenida en este estudio.

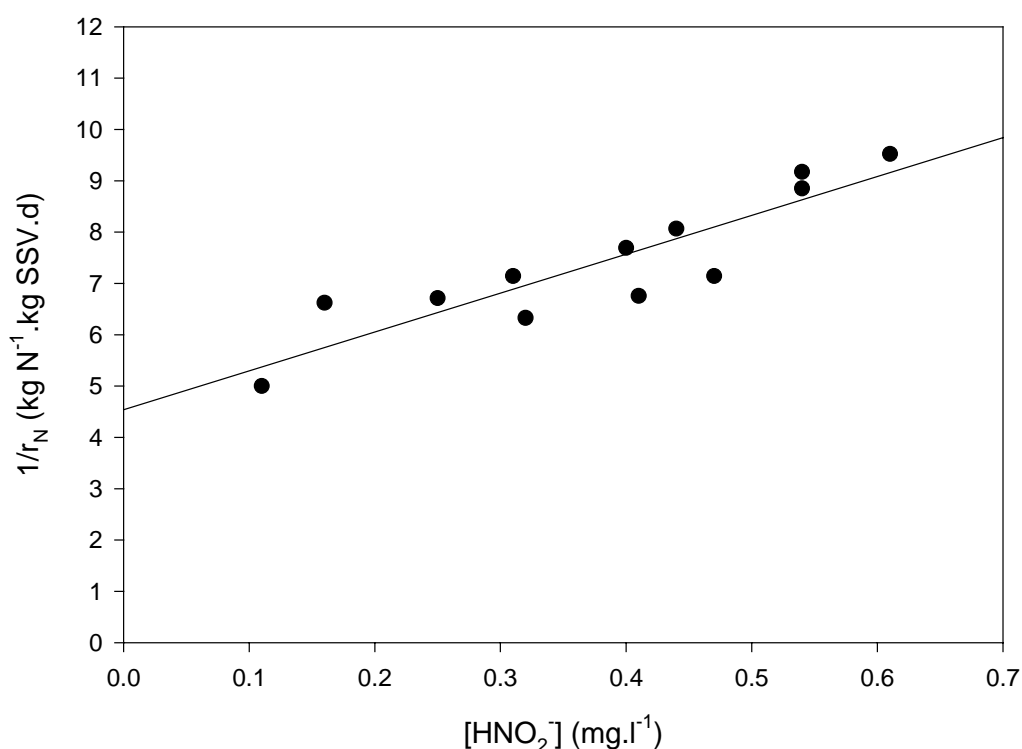


Figura 4.6. Linealización de la ecuación cinética de velocidad de nitrificación.

### 4.3.3 Inhibición por fluoruro de los microorganismos amoniooxidantes

El fluoruro es un inhibidor no competitivo del proceso de nitrificación (Beg y Atiqullah, 1983). La inhibición de la nitrificación por fluoruro no varía por la aclimatación de la biomasa al inhibidor ya que la constante de inhibición en sistemas con biomasa inmovilizada es prácticamente igual para procesos discontinuos con choque de carga de inhibidor que para procesos continuos con larga exposición al inhibidor (Beg y col., 1982; Beg y Hassan, 1987). Este dato es muy importante porque significa que la

presencia de fluoruro modificará de manera permanente la capacidad nitrificante de un sistema, sin posibilidad de que la nitrificación mejore por la adaptación de la biomasa al inhibidor. En este apartado se pretende cuantificar el efecto inhibidor del fluoruro sobre la biomasa amoniooxidante. Para no dañar irreversiblemente la biomasa amoniooxidante de la planta piloto se ha optado por trabajar con un sistema independiente pero equivalente a la configuración de la planta piloto para que los datos obtenidos sean extrapolables.

El sistema escogido es un proceso de lodos activos que consta de un reactor aerobio de 7.8 litros y un sedimentador de 3.5 litros. El agua residual empleada es una dilución del agua residual amoniacal tratada en la planta piloto. La concentración de nitrógeno amoniacal del agua residual alimentada a la planta de laboratorio se encuentra entre 400 y 500 mg N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>.l<sup>-1</sup>. La dilución se realiza para poder fijar con mayor precisión el tiempo de residencia hidráulico. A este agua residual se añaden bicarbonato sódico y fluoruro sódico. El bicarbonato se añade para proporcionar alcalinidad suficiente al proceso de nitrificación ya que la planta de laboratorio no cuenta con control de pH.

Se han realizado cuatro experimentos, cada uno con una carga másica de nitrógeno diferente. En cada experimento se ha inoculado la planta de laboratorio con biomasa nitrificante fresca procedente de la planta piloto. Las condiciones de carga másica y concentración de fluoruro de cada experimento se han fijado en función de los resultados obtenidos en el experimento anterior. En la tabla 4.7 se presentan las condiciones de operación mantenidas en el sistema a lo largo de todos los experimentos.

Tabla 4.7. Condiciones de operación en la planta depuradora de laboratorio.

Experimento	Carga másica (kg N.kg SSV <sup>-1</sup> .d <sup>-1</sup> )	[F] reactor (mg F.l <sup>-1</sup> )	T (° C)	pH	OD (mg.l <sup>-1</sup> )	TRH (días)	TRC (días)	[SSV] (mg.l <sup>-1</sup> )
1	0.06	100-450	20	8.0	3-4	4	30	1600
2	0.09	400-1500	20	8.0	3-4	4	30	1250
3	0.13	600-1500	20	8.0	3-4	4	30	875
4	0.16	400-1150	20	8.0	3-4	4	30	700

En las figuras 4.7, 4.8, 4.9 y 4.10 se representan las concentraciones de nitrógeno amoniacal a la entrada y en el reactor, así como la concentración de fluoruro en el

reactor, obtenidas en los cuatro experimentos. En el primer experimento (figura 4.7) la carga másica de nitrógeno es de  $0.06 \text{ kg N.kg SSV}^{-1}.\text{d}^{-1}$ . La figura muestra que en 33 días no se acumula nitrógeno amoniacal, por lo que no se puede llegar a ninguna conclusión sobre la inhibición por fluoruro.

En el segundo experimento (figura 4.8), se aumenta la carga másica de nitrógeno hasta un valor de  $0.09 \text{ kg N.kg SSV}^{-1}.\text{d}^{-1}$ . Se observa que cuando se aumenta la concentración de fluoruro en el reactor hasta  $1500 \text{ mg F.l}^{-1}$  se produce acumulación de nitrógeno amoniacal hasta alcanzar un valor de  $230 \text{ mg N-NH}_4^+.\text{l}^{-1}$ . Esto significa que con una concentración de  $1500 \text{ mg F.l}^{-1}$  a  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $\text{pH} = 8.0$ , la velocidad de oxidación de nitrógeno amoniacal o velocidad de nitrificación es  $0.04 \text{ kg N.kg SSV}^{-1}.\text{d}^{-1}$ .

En el tercer experimento (figura 4.9), se aumenta la carga másica de nitrógeno hasta  $0.13 \text{ kg N.kg SSV}^{-1}.\text{d}^{-1}$ . La figura muestra que, con una concentración de fluoruro en el reactor de  $600 \text{ mg F.l}^{-1}$ , se produce acumulación de nitrógeno amoniacal hasta un valor de  $50 \text{ mg N-NH}_4^+.\text{l}^{-1}$ . Esto significa que con una concentración de  $600 \text{ mg F.l}^{-1}$ , la máxima velocidad de nitrificación es  $0.11 \text{ kg N.kg SSV}^{-1}.\text{d}^{-1}$ . Cuando se aumenta la concentración de fluoruro hasta  $1500 \text{ mg F.l}^{-1}$ , se acumulan  $250 \text{ mg N-NH}_4^+.\text{l}^{-1}$ , lo que indica que con una concentración de  $1500 \text{ mg F.l}^{-1}$  a  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $\text{pH} = 8.0$ , la velocidad de nitrificación es  $0.06 \text{ kg N.kg SSV}^{-1}.\text{d}^{-1}$ .

Finalmente, en el cuarto experimento (figura 4.10) se trabaja con una carga másica de nitrógeno de  $0.16 \text{ kg N.kg SSV}^{-1}.\text{d}^{-1}$ . Se puede observar que, con una concentración de fluoruro en el reactor de  $400 \text{ mg F.l}^{-1}$ , se produce la acumulación de nitrógeno amoniacal hasta alcanzar un valor de  $60 \text{ mg N-NH}_4^+.\text{l}^{-1}$ . Esto significa que con una concentración de  $400 \text{ mg F.l}^{-1}$  se alcanza una máxima velocidad de nitrificación de  $0.14 \text{ kg N.kg SSV}^{-1}.\text{d}^{-1}$ . Posteriormente, cuando se aumenta la concentración de fluoruro hasta  $1150 \text{ mg F.l}^{-1}$ , se acumulan  $290 \text{ mg N-NH}_4^+.\text{l}^{-1}$ , lo que indica que con una concentración de  $1150 \text{ mg F.l}^{-1}$  a  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $\text{pH} = 8.0$ , la velocidad de nitrificación es  $0.06 \text{ kg N.kg SSV}^{-1}.\text{d}^{-1}$ .

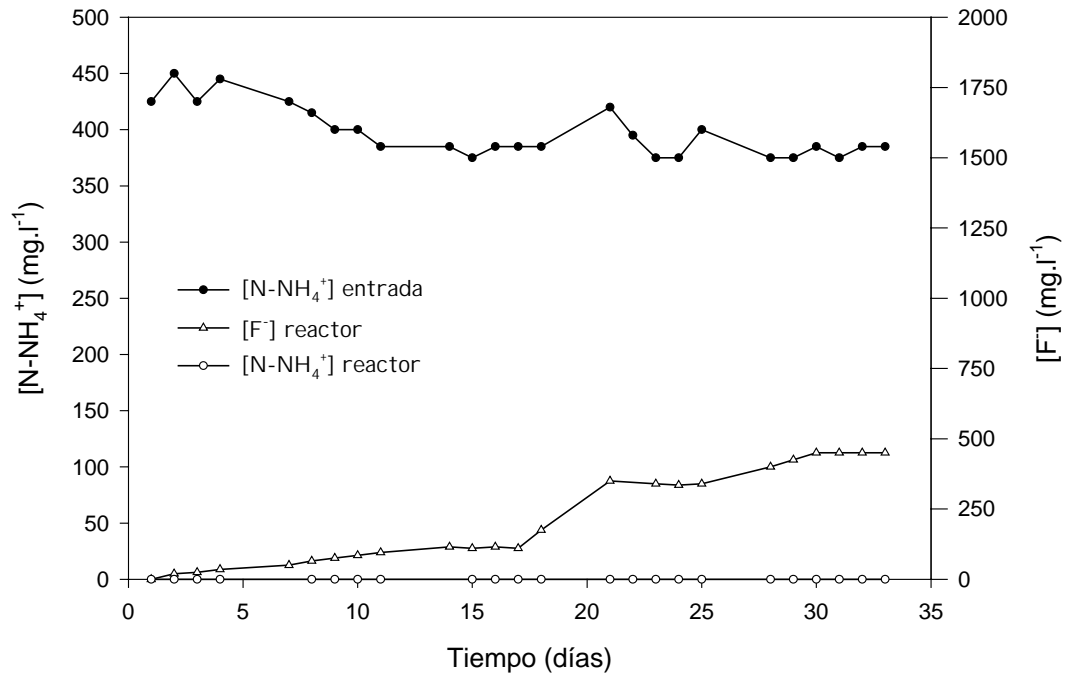


Figura 4.7. Primer experimento de inhibición por fluoruro.

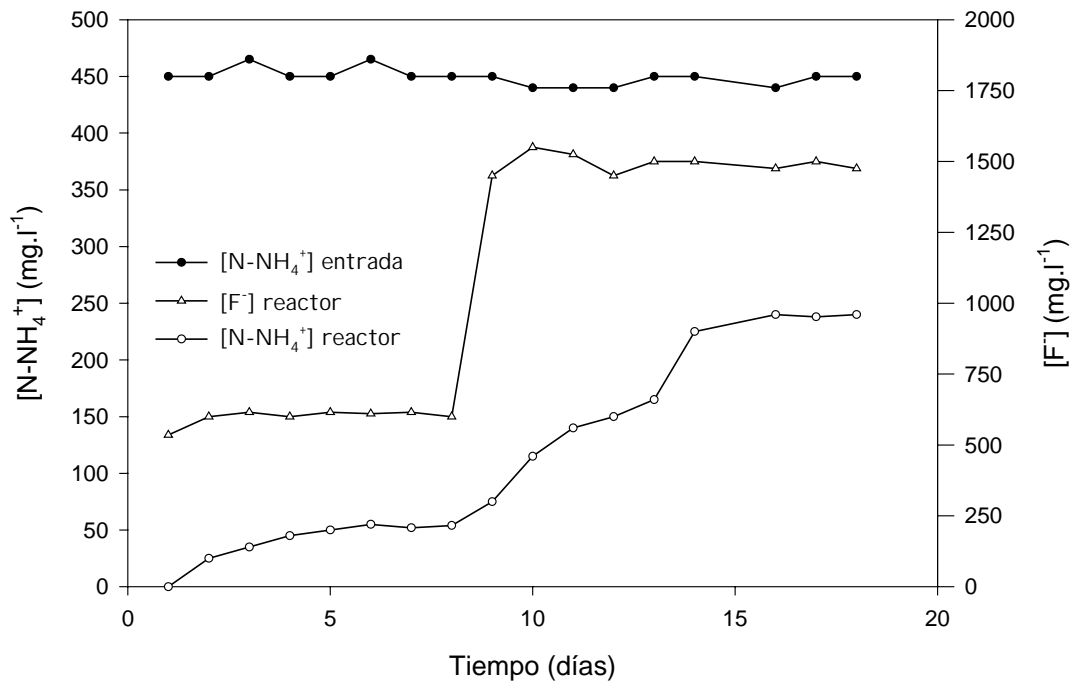


Figura 4.8. Segundo experimento de inhibición por fluoruro.

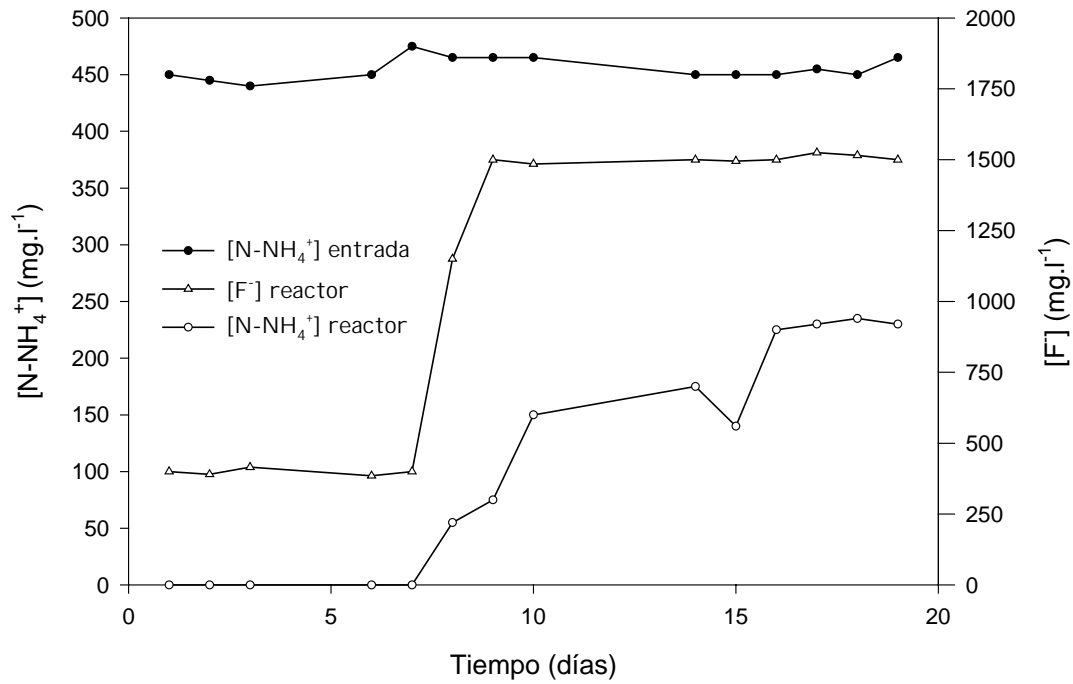


Figura 4.9. Tercer experimento de inhibición por fluoruro.

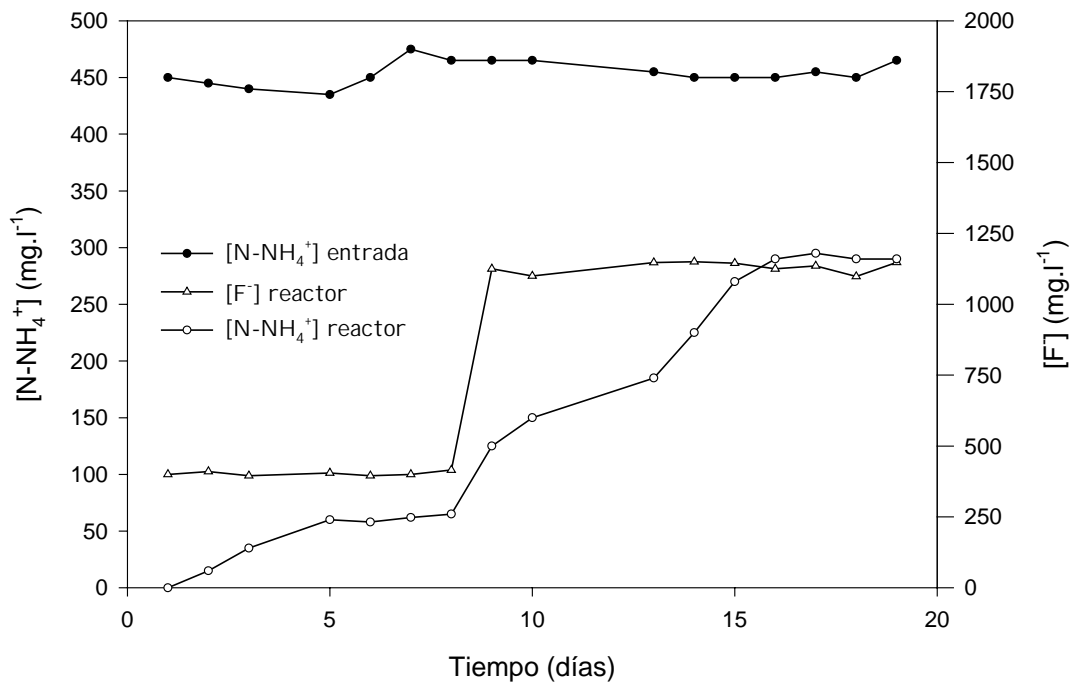


Figura 4.10. Cuarto experimento de inhibición por fluoruro.

Para obtener una correlación entre velocidad de nitrificación y concentración de fluoruro se ha determinado la constante de inhibición de las bacterias amoniooxidantes por fluoruro. Como el fluoruro no es un sustrato de las bacterias amoniooxidantes, la inhibición debe ser no competitiva. Para linealizar la ecuación de inhibición los datos empleados tienen que haberse obtenido con una concentración de sustrato significativamente mayor que la constante de semisaturación para el nitrógeno amoniacal ( $S \gg K_S$ ).

En la tabla 4.8 se presentan los datos experimentales con los que se ha linealizado la ecuación de inhibición. La velocidad de nitrificación a concentración de fluoruro cero es la máxima velocidad de nitrificación determinada en planta piloto a 20 °C. Este dato se ha considerado extrapolable al estudio de inhibición porque la biomasa empleada es la misma y las condiciones de operación de la planta piloto y de la planta de laboratorio son similares. En todos los puntos experimentales, la concentración de nitrógeno amoniacal es muy superior a la constante de saturación presentadas en la tabla 4.5. Además, las concentraciones de amoníaco libre debidas a esta acumulación de nitrógeno amoniacal están en el extremo inicial de inhibición de las bacterias amoniooxidantes por amoníaco, por lo que la inhibición de las bacterias amoniooxidantes se puede considerar que es debida casi exclusivamente al fluoruro.

Tabla 4.8. Datos experimentales de inhibición por fluoruro de las bacterias amoniooxidantes.

[F] (mg.l <sup>-1</sup> )	[N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ] (mg.l <sup>-1</sup> )	[NH <sub>3</sub> ] (mg.l <sup>-1</sup> )	Velocidad de nitrificación (kg N.kg SSV <sup>-1</sup> .d <sup>-1</sup> )
0	-	-	0.21
400	60	2.9	0.14
600	50	2.3	0.11
1150	290	13.8	0.06
1500	230	11.0	0.04
1500	250	11.9	0.06

En la figura 4.11 se presenta la linealización de la ecuación cinética de velocidad de nitrificación con los datos experimentales de la tabla 4.7. Se puede observar que los datos

experimentales se ajustan a una inhibición no competitiva con una correlación de  $r^2 = 0.94$ . El valor de la constante de inhibición es  $K_i = 341 \pm 175 \text{ mg F} \cdot \text{l}^{-1}$ .

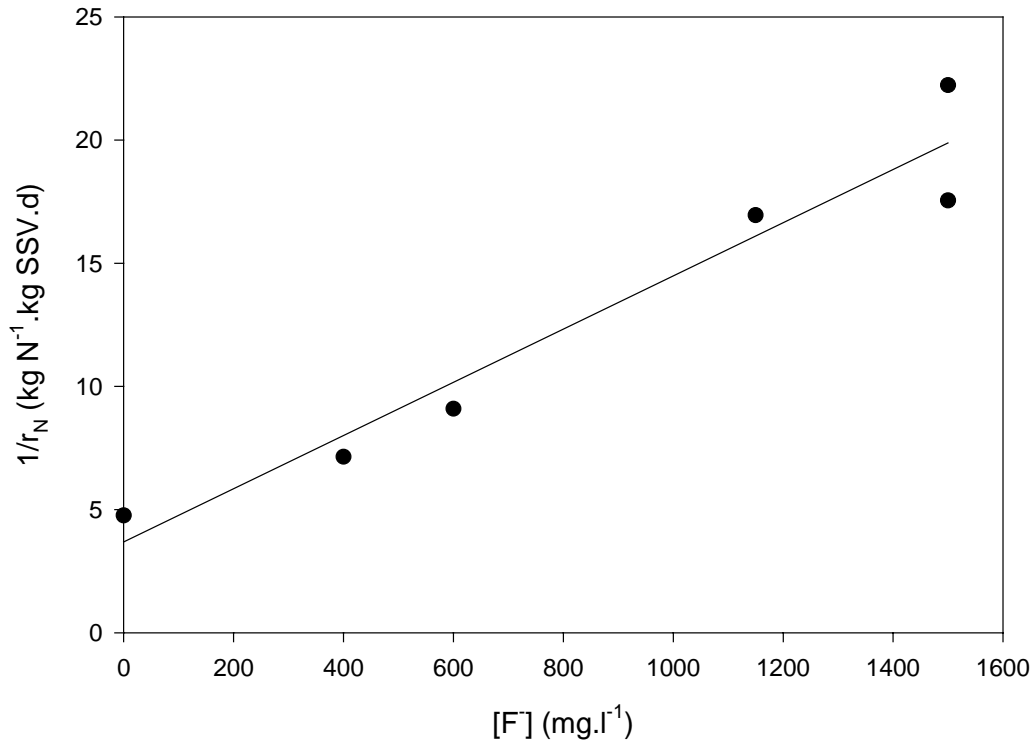


Figura 4.11. Linealización de la ecuación cinética de velocidad de nitrificación.

No existen muchas referencias sobre la inhibición de la nitrificación por fluoruro y todas son de sistemas con biomasa inmovilizadas. Beg y col., (1982) obtienen una constante de inhibición,  $K_i = 1218 \text{ mg F} \cdot \text{l}^{-1}$ , en un sistema de biomasa inmovilizada que opera en discontinuo a  $26 \text{ }^\circ\text{C}$ . Beg y Hassan, (1987) obtienen una constante de inhibición,  $K_i = 1185 \text{ mg F} \cdot \text{l}^{-1}$ , en un sistema de biomasa inmovilizada que opera en continuo a  $24 \text{ }^\circ\text{C}$ . Estas constantes son casi cuatro veces mayores que la obtenida en este estudio, lo que indica que el fluoruro afecta mucho más a la nitrificación cuando la biomasa está en suspensión. Beg y col., (1982) señalan que la constante de inhibición obtenida en su trabajo sólo es aplicable a sistemas con biomasa inmovilizada ya que para sistemas con biomasa en suspensión la constante será menor. Por otro lado, Collins y col., (1988) encuentran que con  $600 \text{ mg F} \cdot \text{l}^{-1}$  se produce inhibición de la nitrificación en un sistema de biomasa inmovilizada que trata un agua residual industrial con alta carga de nitrógeno amoniacal:  $450 \text{ mg N-NH}_4^+ \cdot \text{l}^{-1}$ .



#### 4.4 CONCLUSIONES

Se ha comprobado experimentalmente que el proceso de nitrificación está inhibido por amonio, nitrito y fluoruro.

La inhibición por amonio de las bacterias amoniooxidantes está causada por la forma no ionizada del compuesto, es decir, por amoniaco. La inhibición por amoniaco sigue una cinética de Haldane con una constante de inhibición ( $K_i$ ) de 116 mg  $\text{NH}_3\cdot\text{l}^{-1}$ . La inhibición se inicia con una concentración de 2.2 mg  $\text{NH}_3\cdot\text{l}^{-1}$  y es total con 147 mg  $\text{NH}_3\cdot\text{l}^{-1}$ .

La inhibición por nitrito de las bacterias amoniooxidantes está causada por la forma no ionizada del compuesto, es decir, por ácido nitroso. La inhibición por ácido nitroso sigue una cinética no competitiva, con una constante de inhibición ( $K_i$ ) de 0.6 mg  $\text{HNO}_2\cdot\text{l}^{-1}$ .

La inhibición por fluoruro de las bacterias amoniooxidantes sigue una cinética no competitiva, con una constante de inhibición ( $K_i$ ) de 341 mg  $\text{F}\cdot\text{l}^{-1}$ . La constante de inhibición por fluoruro en un sistema de lodos activos nitrificantes es casi cuatro veces mayor que la constante bibliográfica descrita para un sistema de biomasa inmovilizada.

#### 4.5 BIBLIOGRAFÍA

ABELING, U. and SEYFRIED, C.F. (1992) Anaerobic-aerobic treatment of high-strength ammonium wastewater-nitrogen removal via nitrite. *Wat. Sci. Tech.*, **26**, 1007-1015.

ANTHONISEN, A.C.; LOEHR, R.C.; PRAKASAN, T.B.S. and SRINETH, E.G. (1976) Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid. *J. Wat. Poll. Con. Fed.*, **48**, 835-852.

BARBER, W. P. and STUCKEY, D.C. (2000) Nitrogen removal in a modified Anaerobic Baffled Reactor (ABR): 2, Nitrification. *Wat. Res.*, **34**, 2423-2432.

BEG, S.A; SIDDIQI, R.H. and ILIAS, S. (1982). Inhibition of nitrification by arsenic, chromium, and fluoride. *J. Wat. Poll. Con. Fed.*, **54**, 482-488.

BEG, S.A. and ATIQULLAH, M. (1983) Interactions of non-competitive inhibitors on the nitrification process. *J. Wat. Poll. Con. Fed.*, **55**, 1080-1086.

BEG, S.A. and HASSAN, M.M. (1987) Effects of inhibitors on nitrification in a packed-bed biological flow reactor. *Wat. Res.*, **21**, 191-198.

BELSER, L.W. and MAYS, E.L. (1980) Specific inhibition of nitrite oxidation by chlorate and its use in assessing nitrification in soils and sediments. *Appl. Envir. Microbiol.*, **39**, 505-510.

BENMOUSSA, H; MARTIN, G; RICHARD, Y. and LEPRINCE, A. (1986) Inhibition of nitrification by heavy metal cations. *Wat. Res.*, **20**, 1333-1338.

BIDSTRUP, S.M. and GRADY, C.P.L. (1988) SSSP – Simulation of Single Sludge Processes. *J. Wat. Poll. Con. Fed.*, **60**, 351-361.

COLLINS, A.G; CLARKSON, W.W. and VRONA, M. (1988) Fixed-film biological nitrification of a strong industrial waste. *J. Wat. Poll. Con. Fed.*, **60**, 499-504.

DOLD, P.L. and MARAIS, GvR. (1986) Evaluation of the Activated Sludge Model proposed by the IAWPRC Task Group. *Wat. Sci. Tech.*, **18**, 63-89.

GRUNDITZ, C; GUMAELIUS, L. and DALHAMMAR, G. (1998) Comparison of inhibition assays using nitrogen removing bacteria: application to industrial wastewater. *Wat. Res.*, **32**, 2995-3000.

GUPTA, S.K. and SHARMA, R. (1996) Biological oxidation of high strength nitrogenous wastewater. *Wat. Res.*, **30**, 593-600.

HELLINGA, C; SCHELLEN, A.A.J.C; MULDER, J.W; van LOOSDRECHT, M.C.M. and HEIJNEN, J.J. (1998) The Sharon process: an innovative method for nitrogen removal from ammonium-rich wastewater. *Wat. Sci. Tech.*, **37**, 135-142.

HOCKENBURY, M.R. and GRADY, C.P.L. (1977) Inhibition of nitrification-Effects of selected organic compounds. *J. Wat. Poll. Con. Fed.*, **49**, 768-771.

HUNIK, J.H; MEIJER, H.J.G. and TRAMPER, J. (1992) Kinetics of *Nitrosomonas europaea* at extreme substrate, product and salt concentrations. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **37**, 802-807.

ISAACS, S; HANSEN, J.A; SCHMIDT, K. and HENZE, M. (1995) Examination of the Activated Sludge Model No.2 with an alternating process. *Wat. Sci. Tech.*, **31**, 55-66.

KONG, Z; VANROLLEGHEM, P; WILLEMS, P. and VERSTRAETE, W. (1996) Simultaneous determination of inhibition kinetics of carbon oxidation and nitrification with a respirometer. *Wat. Res.*, **30**, 825-836.

LEE, S; JUNG, J. and CHUNG, Y. (2000) Measurement of ammonia inhibition of microbial activity in biological wastewater treatment process using dehydrogenase assay. *Biotechnol. Lett.*, **22**, 991-994.

MAHNE, I; PRINCIC, A. and MEGUSAR, F. (1996) Nitrification/Denitrification in nitrogen high-strength liquid wastes. *Wat. Res.*, **30**, 2107-2111.

MULCHANDANI, A. and LUONG, J.H.T. (1989) Microbial inhibition kinetics revisited. *Enzyme Microb. Technol.*, **11**, 66-73.

NEUFELD, R.D; HILL, A.J. and ADEKOYA, D.O. (1980) Phenol and free ammonia inhibition to *Nitrosomonas* activity. *Wat. Res.*, **14**, 1695-1703.

OSLISLO, A. and LEWANDOWSKI, Z. (1985) Inhibition of nitrification in the packed bed reactors by selected organic compounds. *Wat. Res.*, **19**, 423-426.

RANDALL, E.W; WILKINSON, A. and EKAMA, G.A. (1991) An instrument for the direct determination of oxygen utilization rate. *Water SA*, **17**, 11-18.

ROZICH, A.F. and CASTENS, D.J. (1986) Inhibition kinetics of nitrification in continuous-flow reactors. *J. Wat. Poll. Con. Fed.*, **58**, 220-226.

SIEGRIST, H; REITHAAR, S; KOCH, G. and LAIS, P. (1998) Nitrogen loss in a nitrifying rotating contactor treating ammonium-rich wastewater without organic carbon. *Wat. Sci. Tech.*, **38**, 241-248.

STENSEL, H.D. and BARNARD, J.L. (1992) Principles of biological nutrient removal. In: *Design and retrofit of wastewater treatment plants for biological nutrient removal*. Randall, C.W., Barnard, J.L and Stensel, H.D. (ed.), Technomic Publishing Company, Inc. Vol. 5, pp. 25-84.

TIJHUIS, L; HUISMAN, J.L; HEKKELMAN, H.D; VAN LOOSDRECHT, M.C.M. and HEIJNEN, J.J. (1995) Formation of nitrifying biofilms on small suspended particles in airlift reactors. *Biotechnol. Bioeng.*, **47**, 585-595.

TURK, O. and MAVINIC, D. (1989a) Stability of nitrite build-up in a activated sludge system. *J. Wat. Poll. Con. Fed.*, **61**, 1440-1448.

TURK, O. and MAVINIC, D. (1989b) Maintaining nitrite build-up in a system acclimated to free ammonia. *Wat. Res.*, **23**, 1383-1388.

WETT, B; ROSTEK, R; RAUCH, W. and INGERLE, K. (1998) pH-controlled reject-water-treatment. *Wat. Sci. Tech.*, **37**, 165-172.

YANG, L. and ALLEMAN, J.E. (1992) Investigation of batchwise nitrite build-up by an enriched nitrification culture. *Wat. Sci. Tech.*, **26**, 997-1005.

## **5. MODELO MATEMÁTICO**

## 5.1 INTRODUCCIÓN

El modelo matemático de un proceso es un conjunto de ecuaciones que relacionan las variables del sistema de manera que la solución de estas ecuaciones describe el comportamiento del proceso. De forma general, el objetivo de la modelización es el desarrollo de instrumentos matemáticos que permitan integrar el estado de conocimiento sobre los procesos considerados.

El proceso de construcción de un modelo que represente el sistema con un cierto grado de fiabilidad, debe seguir una serie de etapas. Este proceso es de naturaleza cíclica por lo que algunas de las etapas pueden repetirse, evolucionando a medida que aumenta el conocimiento del sistema. Esta evolución no comporta necesariamente un aumento de la complejidad del modelo sino que puede estar encaminada hacia la simplificación del mismo. La clave de la construcción de modelos radica en encontrar la relación óptima entre simplicidad y fiabilidad, pensando siempre en el objetivo perseguido (Harremoës y Madsen, 1999). Las etapas que se proponen para la construcción de un modelo, así como la información requerida se presentan esquematizadas en la figura 5.1.

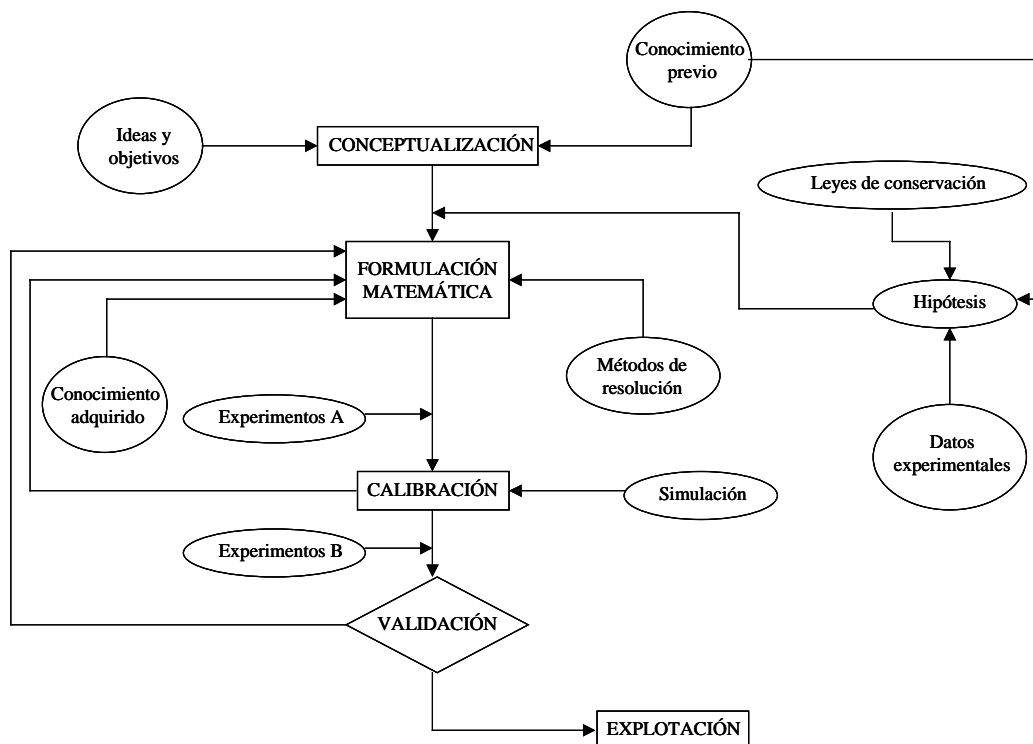


Figura 5.1. Esquema general del proceso de construcción de un modelo.

A continuación se detallan algunas de las características de cada una de las etapas de construcción de un modelo:

Conceptualización: es prioritaria la identificación del problema que se pretende resolver, es decir, hace falta definir claramente el objetivo y el alcance del modelo. En esta etapa es necesario formular cual será la aplicación del modelo a construir.

Formulación matemática: en esta etapa se definen cuales son los procesos que tienen lugar en el sistema y la dependencia de éstos con las variables de estado, que deben ser identificadas, simultáneamente, en esta etapa.

Calibración: en el planteamiento de las ecuaciones del modelo aparecen siempre parámetros que deben ser determinados de forma que se reproduzca el comportamiento real del sistema. Su determinación puede hacerse de tres maneras diferentes aunque es habitual la combinación de éstas (Siegrist y Tschui, 1992):

- a) Fijar los parámetros con valores obtenidos de la bibliografía.
- b) Determinación experimental de parámetros directamente a partir de experimentos específicos en que se aísla el valor del parámetro o su efecto domina sobre el resto de parámetros.
- c) Determinación de los parámetros por ajuste del modelo simulado con los datos experimentales. En este caso, se trata de optimizar el valor de los parámetros de forma que se minimice la diferencia entre los valores simulados y los valores experimentales.

Validación: corresponde a la utilización del modelo para representar el comportamiento de uno o de un conjunto de experimentos no utilizados en la etapa de calibración, teniendo en cuenta los parámetros determinados en la etapa anterior. Si el modelo representa de forma suficientemente fiable los datos experimentales se puede considerar que el modelo está validado. No obstante, un modelo no puede ser completamente validado porque no se representan todos los procesos que se producen en realidad.

Además, la fiabilidad de los datos experimentales interviene en la validación ya que no se considera el error experimental de su determinación, por lo que es altamente improbable la representación perfecta del comportamiento de los datos experimentales.

*Explotación:* una vez ha sido validado el modelo se puede utilizar en las aplicaciones definidas en los objetivos del modelo. Se debe tener en cuenta que la extrapolación a situaciones fuera del rango de calibración de los parámetros puede comportar problemas de representación.

## 5.2 CONCEPTUALIZACIÓN

En este capítulo se presenta un modelo matemático que describe el comportamiento del proceso de eliminación biológica de nitrógeno con alta carga en una planta piloto formada por dos sistemas con poblaciones microbianas diferentes, uno con microorganismos nitrificantes y otro con microorganismos desnitrificantes. Aunque el modelo se ha definido para las etapas de nitrificación y desnitrificación sólo se ha calibrado y validado la primera de ellas. No se han realizado experimentos específicos para calibrar y validar el modelo, sino que se han utilizado parte de los experimentos descritos en otros capítulos de la presente memoria.

Como modelos de referencia se han elegido los desarrollados por Nowak y col., (1995) y Gabriel (2000). El primero describe el comportamiento dinámico de un sistema de lodos activos nitrificantes. Este modelo describe parcialmente el proceso de inhibición de la nitrificación. El segundo modelo describe el comportamiento de una planta piloto de depuración biológica similar a la descrita en este estudio. Ambos modelos están basados en los trabajos desarrollados por Henze y col., (1987, 1995, 1999).

El objetivo del modelo es su aplicación al control del proceso de nitrificación con alta carga de nitrógeno. En este tipo de sistemas, sobre todo si la concentración de nitrógeno amoniacal del afluente es superior a  $1500 \text{ mg N-NH}_4^+ \cdot \text{l}^{-1}$ , se pueden producir episodios de inhibición de la nitrificación o de la nitratación por amoníaco o por ácido nitroso (capítulo 4). De la experiencia adquirida durante el trabajo experimental en planta piloto



se puede indicar que el tipo de inhibición más problemática es la producida por ácido nitroso ya que, cuando la concentración de ácido nitroso alcanza valores elevados, la inhibición se torna irreversible y el sistema no es capaz de recuperarse por sí mismo aunque se disminuya considerablemente la carga másica de nitrógeno alimentada.

Los modelos existentes actualmente tienen como objetivo la aplicación a plantas depuradoras urbanas y no consideran la inhibición de la nitrificación por sus sustratos (Henze y col., 1999). El modelo desarrollado en este capítulo tiene como principal objetivo predecir el inicio de los procesos de inhibición por amoníaco y por ácido nitroso de las poblaciones de microorganismos amoniooxidantes y nitritooxidantes. Esta predicción será utilizada por el control automático para actuar sobre las variables del proceso y evitar que el sistema evolucione hacia una situación de inhibición irreversible.

## 5.3 FORMULACIÓN MATEMÁTICA

### 5.3.1 Esquema hidráulico

En la figura 5.2 se representa un esquema de la planta piloto de depuración biológica modelizada. Como se ha mencionado anteriormente, la depuradora cuenta con dos sistemas con biombras separadas. El primero está formado por un reactor aerobio y un sedimentador. Este reactor aerobio cuenta con un sistema de control de pH con adición de carbonato sódico sólido. Además, una parte del efluente del sistema desnitrificante se recircula para recuperar un porcentaje de la alcalinidad formada en la etapa de desnitrificación. Las entradas al reactor aerobio son: el caudal de agua residual amoniacal ( $Q_N$ ), el caudal de recirculación de alcalinidad ( $Q_{R,A}$ ) y el caudal de recirculación de lodos ( $Q_{R,N}$ ).

El segundo sistema es el desnitrificante, que cuenta con un reactor anóxico y un tanque de arrastre de nitrógeno gas. El caudal de salida del sistema nitrificante ( $Q_{E,D}$ ) constituye una de las entradas del reactor anóxico. Las otras entradas son: el caudal de agua residual con materia orgánica ( $Q_C$ ), el caudal de fuente externa de carbono ( $Q_{FC}$ ) y el caudal de recirculación de lodos ( $Q_{R,D}$ ).

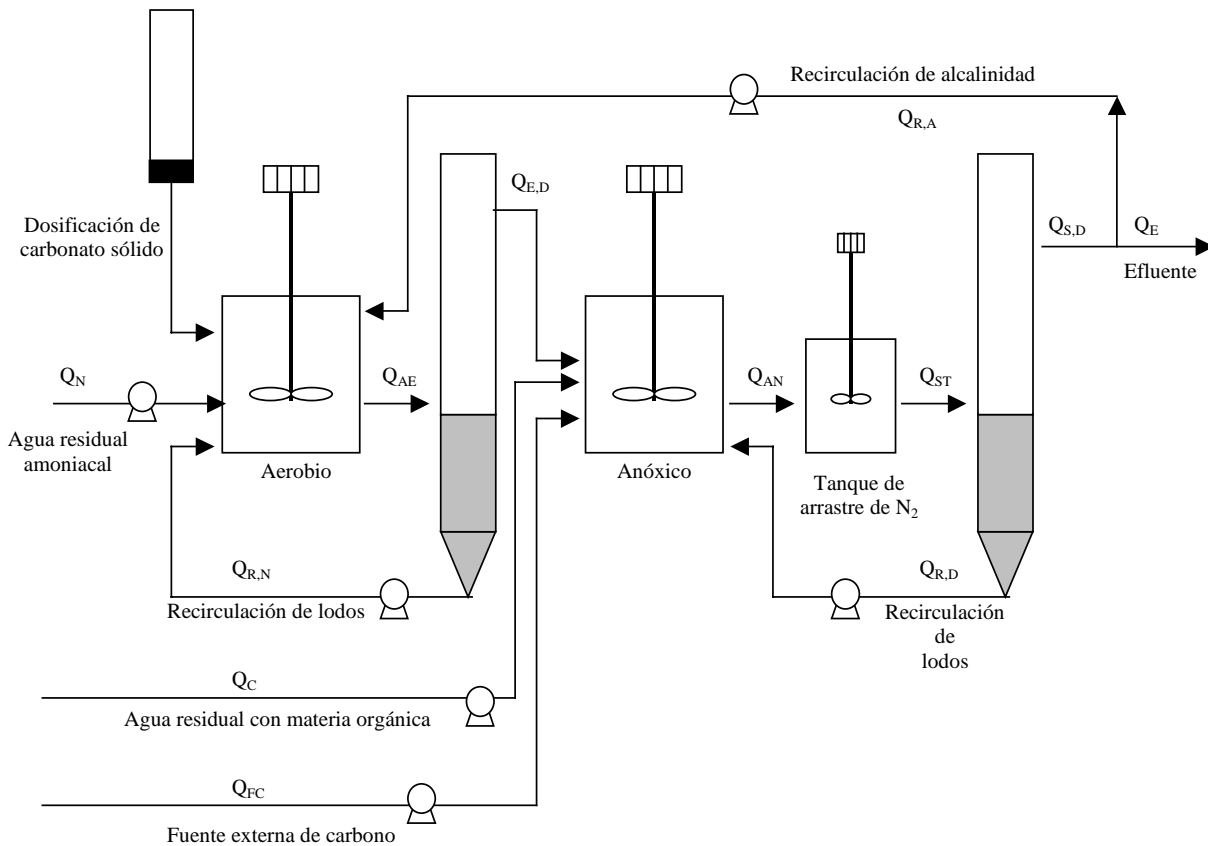


Figura 5.2. Esquema hidráulico de la planta piloto de eliminación biológica de nitrógeno.

De la aplicación de balances en el esquema de la figura 5.2 se deducen las relaciones entre caudales presentadas en la tabla 5.1:

Tabla 5.1. Relaciones entre caudales de la planta piloto.

<i>Caudal</i>	<i>Símbolo</i>	<i>Valor</i>
salida del reactor aerobio	$Q_{AE}$	$Q_N + Q_{R,N} + Q_{R,A}$
entrada al sistema desnitrificante	$Q_{E,D}$	$Q_N + Q_{R,A}$
salida del reactor anóxico	$Q_{AN}$	$Q_N + Q_{R,A} + Q_C + Q_{FC} + Q_{R,D}$
salida del tanque de arrastre de $N_2$	$Q_{ST}$	$Q_N + Q_{R,A} + Q_C + Q_{FC} + Q_{R,D}$

salida del sistema desnitrificante	$Q_{S,D}$	$Q_N + Q_{R,A} + Q_C + Q_{FC}$
efluente de la planta piloto	$Q_E$	$Q_N + Q_C + Q_{FC}$

### 5.3.2 Formulación del modelo

La formulación consiste en la descripción de las ecuaciones cinéticas y los coeficientes estequiométricos del modelo.

#### 5.3.2.1 Definición de las variables de estado

Las variables de estado pueden clasificarse en dos grandes bloques. Por un lado los componentes solubles, que son aquellas variables que se consideran asociadas al líquido y, por otro lado, los componentes particulados, asociados al flóculo y que, por lo tanto, pueden ser separados por sedimentación en el decantador. Una definición comúnmente aceptada para diferenciar ambos bloques es considerar como componentes particulados aquellos que no atraviesan un filtro de 0.45  $\mu\text{m}$  durante el proceso de filtración (Henze, 1995).

Se han definido tres tipos diferentes de biomasa activa. La primera es la biomasa autótrofa amoniooxidante, que oxida el nitrógeno amoniacal a nitrito en condiciones aerobias. La segunda es la biomasa autótrofa nitritooxidante, que oxida el nitrito a nitrato en condiciones aerobias y, finalmente, la biomasa heterótrofa desnitrificante, que reduce el nitrógeno oxidado, nitrato y nitrito, a nitrógeno molecular en condiciones anóxicas. Se ha considerado que toda la biomasa heterótrofa del sistema es desnitrificante.

La alcalinidad no se ha considerado como variable de estado. Esto significa que el modelo no considera situaciones de limitación de fuente de carbono inorgánico. No obstante, este hecho no debe suponer ningún problema ya que el reactor nitrificante de la planta depuradora cuenta con un sistema de control de pH por adición de carbonato

sódico. Este control mantiene un valor de pH y una alcalinidad constantes en el sistema nitrificante.

En la tabla 5.2 se definen los componentes solubles considerados ( $S_i$ ):

Tabla 5.2. Componentes solubles.

<i>Componente</i>	<i>Definición</i>	<i>Unidades</i>
$S_{NH4}$	Nitrógeno amoniacal	g N.m <sup>-3</sup>
$S_{NO2}$	Nitrógeno en forma de nitrito	g N.m <sup>-3</sup>
$S_{NO3}$	Nitrógeno en forma de nitrato	g N.m <sup>-3</sup>
$S_{fb}$	Materia orgánica fácilmente biodegradable	g DQO.m <sup>-3</sup>
$S_s$	Materia orgánica biodegradable procedente de la lisis	g DQO.m <sup>-3</sup>
$S_{O2}$	Oxígeno disuelto	g O <sub>2</sub> .m <sup>-3</sup>

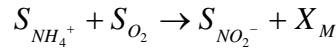
En la tabla 5.3 se definen los componentes particulados considerados ( $X_i$ ):

Tabla 5.3. Componentes particulados.

<i>Componente</i>	<i>Definición</i>	<i>Unidades</i>
$X_M$	Biomasa autótrofa amonioxidante	g DQO.m <sup>-3</sup>
$X_N$	Biomasa autótrofa nitritooxidante	g DQO.m <sup>-3</sup>
$X_H$	Biomasa heterótrofa desnitrificante	g DQO.m <sup>-3</sup>
$X_s$	Materia orgánica particulada biodegradable	g DQO.m <sup>-3</sup>
$X_p$	Materia orgánica particulada inerte	g DQO.m <sup>-3</sup>

### 5.3.2.2 Descripción de los procesos biológicos de la formulación completa del modelo

Los procesos considerados se pueden agrupar en dos grandes bloques. El primero corresponde a los procesos asociados a la biomasa autótrofa nitrificante y el segundo, a los procesos asociados a la biomasa heterótrofa desnitrificante.

Nitritación (P<sub>1</sub>):

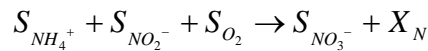
Corresponde al proceso de crecimiento de biomasa autótrofa amoniooxidante ( $X_M$ ) utilizando nitrógeno amoniacal ( $S_{NH_4}$ ) como donador de electrones y como fuente de nitrógeno para el crecimiento de biomasa. El oxígeno es el aceptor de electrones del proceso. La máxima velocidad de crecimiento ( $\mu_M$ ) es función de la temperatura y el pH. La biomasa amoniooxidante sufre una inhibición por sustrato, debida al nitrógeno amoniacal ( $S_{NH_4}$ ) y otra inhibición no competitiva, debida al nitrito ( $S_{NO_2}$ ). Las constantes de inhibición ( $K^I_{M,NH_4}$ ;  $K^I_{M,NO_2}$ ) son función de la temperatura y el pH. Las ecuaciones cinéticas que describen este proceso son:

$$r_{P_1} = \mu_M \cdot \frac{S_{O_2}}{K_{M,O_2} + S_{O_2}} \cdot \frac{S_{NH_4}}{K_{M,NH_4} + S_{NH_4} + \frac{S_{NH_4}^2}{K^I_{M,NH_4}}} \cdot \frac{K^I_{M,NO_2}}{K^I_{M,NO_2} + S_{NO_2}} \cdot X_M$$

$$\mu_M = \mu'_M \cdot f(T, pH)$$

$$K^I_{M,NH_4} = K^I_{M,NH_3} \cdot f(T, pH)$$

$$K^I_{M,NO_2} = K^I_{M,HNO_2} \cdot f(T, pH)$$

Nitratación (P<sub>2</sub>):

Corresponde al proceso de crecimiento de biomasa autótrofa nitritooxidante ( $X_N$ ) utilizando nitrito ( $S_{NO_2}$ ) como donador de electrones y nitrógeno amoniacal ( $S_{NH_4}$ ) como fuente de nitrógeno para el crecimiento de biomasa. El oxígeno es el aceptor de electrones del proceso. La máxima velocidad de crecimiento ( $\mu_N$ ) es función de la temperatura y el pH. La biomasa nitritooxidante sufre una inhibición por sustrato, debida al nitrito ( $S_{NO_2}$ ) y otra inhibición no competitiva, debida al nitrógeno amoniacal

( $S_{NH_4}$ ). Las constantes de inhibición ( $K^I_{N,NH_4}$ ;  $K^I_{N,NO_2}$ ) son función de la temperatura y el pH. Las ecuaciones cinéticas que describen este proceso son:

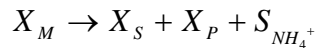
$$r_{P_2} = \mu_N \cdot \frac{S_{O_2}}{K_{N,O_2} + S_{O_2}} \cdot \frac{S_{NO_2}}{K_{N,NO_2} + S_{NO_2} + \frac{S_{NO_2}^2}{K^I_{N,NO_2}}} \cdot \frac{K^I_{N,NH_4}}{K^I_{N,NH_4} + S_{NH_4}} \cdot X_N$$

$$\mu_N = \mu'_N \cdot f(T, pH)$$

$$K^I_{N,NH_4} = K^I_{N,NH_3} \cdot f(T, pH)$$

$$K^I_{N,NO_2} = K^I_{N,HNO_2} \cdot f(T, pH)$$

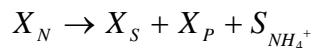
Lisis de biomasa autótrofa amoniooxidante (P<sub>3</sub>):



Se utiliza una cinética de primer orden para describir los procesos de muerte, respiración endógena y mantenimiento de los microorganismos autótrofos amoniooxidantes. Los productos de este proceso son una fracción orgánica particula inerte ( $X_p$ ), una fracción particulada biodegradable ( $X_s$ ) y nitrógeno amoniacal ( $S_{NH_4}$ ). La ecuación cinética que describe este proceso es:

$$r_{P_3} = b_M \cdot X_M$$

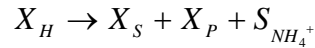
Lisis de biomasa autótrofa nitritooxidante (P<sub>4</sub>):



Se utiliza una cinética de primer orden para describir los procesos de muerte, respiración endógena y mantenimiento de los microorganismos autótrofos nitritooxidantes. En este proceso se obtienen los mismos productos que en la lisis de la biomasa amoniooxidante. La ecuación cinética que describe este proceso es:

$$r_{P_4} = b_N \cdot X_N$$

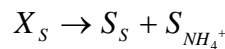
Lisis de biomasa heterótrofa (P<sub>5</sub>):



Se utiliza una cinética de primer orden para describir los procesos de muerte, respiración endógena y mantenimiento de los microorganismos heterótrofos. Los productos de este proceso son una fracción orgánica partícula inerte ( $X_P$ ) y una fracción particulada biodegradable ( $X_S$ ). La ecuación cinética que describe este proceso es:

$$r_{P_5} = b_H \cdot X_H$$

Hidrólisis aerobia (P<sub>6</sub>) y anóxica (P<sub>7</sub>):

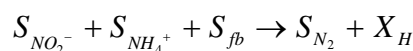


Corresponde al proceso de transformación de la fracción de materia orgánica particulada biodegradable ( $X_S$ ) en materia orgánica soluble biodegradable ( $S_S$ ). Las ecuaciones cinéticas que describen estos procesos son:

$$P_6: \quad r_{P_6} = K_H \cdot \frac{X_S/X_H}{K_{H,S} + X_S/X_H} \cdot \frac{S_{O_2}}{K_{H,O_2} + S_{O_2}} \cdot X_H$$

$$P_7: \quad r_{P_7} = K_H \cdot \frac{X_S/X_H}{K_{H,S} + X_S/X_H} \cdot \frac{K_{O_2}}{K_{H,O_2} + S_{O_2}} \cdot X_H$$

Desnitrificación de nitrito con la materia orgánica fácilmente biodegradable (P<sub>8</sub>):

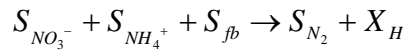


Corresponde al proceso de crecimiento de biomasa heterótrofa ( $X_H$ ) en condiciones anóxicas utilizando la materia orgánica fácilmente biodegradable ( $S_{fb}$ ) como donador de electrones y nitrito ( $S_{NO_2}$ ) como aceptor de electrones. El único producto final de la desnitrificación es el nitrógeno molecular. La fuente de nitrógeno asociada al crecimiento proviene del nitrógeno amoniacal presente en el medio. La máxima velocidad de crecimiento ( $\mu_H$ ) es función de la temperatura. El proceso de desnitrificación está inhibido por la presencia de oxígeno disuelto. Las ecuaciones cinéticas que describen este proceso son:

$$r_{P_8} = \mu_H \cdot \frac{S_{NO_2}}{K_{H,NO_2} + S_{NO_2}} \cdot \frac{S_{fb}}{K_{H,fb} + S_{fb}} \cdot \frac{S_{NH_4}}{K_{H,NH_4} + S_{NH_4}} \cdot \frac{K^I_{H,O_2}}{K^I_{H,O_2} + S_{O_2}} \cdot X_H$$

$$\mu_H = \mu'_H \cdot f(T, pH)$$

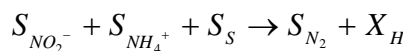
Desnitrificación de nitrato con la materia orgánica fácilmente biodegradable (P<sub>9</sub>):



Corresponde al proceso de crecimiento de biomasa heterótrofa ( $X_H$ ) en condiciones anóxicas utilizando la materia orgánica fácilmente biodegradable ( $S_{fb}$ ) como donador de electrones y nitrato ( $S_{NO_3}$ ) como aceptor de electrones. Se hacen las mismas consideraciones que en la desnitrificación de nitrito. La ecuación cinética que describe este proceso es:

$$r_{P_9} = \mu_H \cdot \frac{S_{NO_3}}{K_{H,NO_3} + S_{NO_3}} \cdot \frac{S_{fb}}{K_{H,fb} + S_{fb}} \cdot \frac{S_{NH_4}}{K_{H,NH_4} + S_{NH_4}} \cdot \frac{K^I_{H,O_2}}{K^I_{H,O_2} + S_{O_2}} \cdot X_H$$

Desnitrificación de nitrito con materia orgánica procedente de la lisis (P<sub>10</sub>):

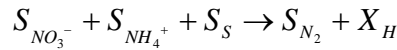




Corresponde al proceso de crecimiento de biomasa heterótrofa ( $X_H$ ) en condiciones anóxicas utilizando materia orgánica procedente de la lisis ( $S_s$ ) como donador de electrones y nitrito ( $S_{NO_2}$ ) como aceptor de electrones. Se hacen las mismas consideraciones que en la desnitrificación con la materia orgánica fácilmente biodegradable ( $S_{fb}$ ). La ecuación cinética que describe este proceso es:

$$r_{P_{10}} = \mu_H \cdot \frac{S_{NO_2}}{K_{H,NO_2} + S_{NO_2}} \cdot \frac{S_s}{K_{H,s} + S_s} \cdot \frac{S_{NH_4}}{K_{H,NH_4} + S_{NH_4}} \cdot \frac{K^I_{H,O_2}}{K^I_{H,O_2} + S_{O_2}} \cdot X_H$$

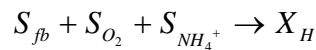
Desnitrificación de nitrato con materia orgánica procedente de la lisis (P<sub>11</sub>):



Corresponde al proceso de crecimiento de biomasa heterótrofa ( $X_H$ ) en condiciones anóxicas utilizando materia orgánica procedente de la lisis ( $S_s$ ) como donador de electrones y nitrato ( $S_{NO_3}$ ) como aceptor de electrones. Se hacen las mismas consideraciones que en la desnitrificación con la materia orgánica fácilmente biodegradable ( $S_{fb}$ ). La ecuación cinética que describe este proceso es:

$$r_{P_{11}} = \mu_H \cdot \frac{S_{NO_3}}{K_{H,NO_3} + S_{NO_3}} \cdot \frac{S_s}{K_{H,s} + S_s} \cdot \frac{S_{NH_4}}{K_{H,NH_4} + S_{NH_4}} \cdot \frac{K^I_{H,O_2}}{K^I_{H,O_2} + S_{O_2}} \cdot X_H$$

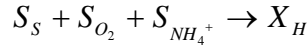
Crecimiento heterótrofo aerobio con materia orgánica fácilmente biodegradable (P<sub>12</sub>):



Corresponde al proceso de crecimiento de la biomasa heterótrofa ( $X_H$ ) en condiciones aerobias utilizando materia orgánica fácilmente biodegradable ( $S_{fb}$ ) como fuente de carbono y el oxígeno disuelto ( $S_{O_2}$ ) como aceptor de electrones. La fuente de nitrógeno asociada al crecimiento proviene del nitrógeno amoniacal presente en el medio. La ecuación cinética que describe este proceso es:

$$r_{P_{12}} = \mu_H \cdot \frac{S_{fb}}{K_{H,fb} + S_{fb}} \cdot \frac{S_{NH_4}}{K_{H,NH_4} + S_{NH_4}} \cdot \frac{S_{O_2}}{K_{H,O_2} + S_{O_2}} \cdot X_H$$

Crecimiento heterótrofo aerobio con materia orgánica procedente de la lisis (P<sub>13</sub>):



Corresponde al proceso de crecimiento de la biomasa heterótrofa ( $X_H$ ) en condiciones aerobias utilizando materia orgánica procedente de la lisis ( $S_s$ ) como fuente de carbono y el oxígeno disuelto ( $S_{O_2}$ ) como aceptor de electrones. La fuente de nitrógeno asociada al crecimiento proviene del nitrógeno amoniacal presente en el medio. La ecuación cinética que describe este proceso es:

$$r_{P_{13}} = \mu_H \cdot \frac{S_s}{K_{H,s} + S_s} \cdot \frac{S_{NH_4}}{K_{H,NH_4} + S_{NH_4}} \cdot \frac{S_{O_2}}{K_{H,O_2} + S_{O_2}} \cdot X_H$$

### 5.3.2.3 Matriz de coeficientes estequiométricos de la formulación completa del modelo

Si se toma la biomasa como referencia, se pueden deducir los coeficientes estequiométricos asociados al crecimiento con la utilización de un rendimiento para la biomasa heterótrofa ( $Y_H$ ), uno para la biomasa autótrofa amonioxidante ( $Y_M$ ) y otro para la biomasa autótrofa nitritooxidante ( $Y_N$ ). El resto de coeficientes estequiométricos no asociados al crecimiento se expresan como factores independientes del rendimiento de la biomasa.

En la tabla 5.4 se presenta la matriz de coeficientes estequiométricos considerada a partir de la definición de cada uno de los procesos mencionados anteriormente. Este tipo de notación matricial fue sugerida por primera vez por Henze y col., (1987) y desde entonces es la más utilizada en el campo de la modelización de procesos biológicos de depuración. Hay un total de 51 coeficientes estequiométricos que no son nulos que relacionan las variables de estado con los procesos considerados. Sin embargo, la utilización del concepto de semireacción permite expresar las relaciones entre variables y procesos a partir de tan sólo 7 coeficientes.

En la tabla 5.5 se presenta la definición de cada uno de los coeficientes estequiométricos del modelo. Este modelo, una vez definido de forma completa, considera un total de 13 procesos biológicos, 11 variables de estado, 7 coeficientes estequiométricos y 22 parámetros cinéticos.

Tabla 5.4. Matriz de coeficientes estequiométricos del modelo.

$P_j$	$S_{O_2}$	$S_S$	$S_{et}$	$S_{NH_4}$	$S_{NO_2}$	$S_{NO_3}$	$X_M$	$X_N$	$X_H$	$X_s$	$X_p$
$P_1$	$-\frac{3.43-Y_M}{Y_M}$	0	0	$-i_{N,BM} - \frac{1}{Y_M}$	$\frac{1}{Y_M}$	0	1	0	0	0	0
$P_2$	$-\frac{1.14-Y_N}{Y_N}$	0	0	$-i_{N,BM}$	$-\frac{1}{Y_N}$	$\frac{1}{Y_N}$	0	1	0	0	0
$P_3$	0	0	0	$-i_{N,BM} - f_i \cdot i_{N,P}$ $-(1-f_i) \cdot i_{N,S}$	0	0	-1	0	0	$1-f_i$	$f_i$
$P_4$	0	0	0	$-i_{N,BM} - f_i \cdot i_{N,P}$ $-(1-f_i) \cdot i_{N,S}$	0	0	0	-1	0	$1-f_i$	$f_i$
$P_5$	0	0	0	$-i_{N,BM} - f_i \cdot i_{N,P}$ $-(1-f_i) \cdot i_{N,S}$	0	0	0	0	-1	$1-f_i$	$f_i$
$P_6$	0	1	0	$i_{N,S}$	0	0	0	0	0	-1	0
$P_7$	0	1	0	$i_{N,S}$	0	0	0	0	0	-1	0
$P_8$	0	0	$-\frac{1}{Y_H}$	$-i_{N,BM}$	$-\frac{1-Y_H}{1.71-Y_H}$	0	0	0	1	0	0
$P_9$	0	0	$-\frac{1}{Y_H}$	$-i_{N,BM}$	0	$-\frac{1-Y_H}{2.86-Y_H}$	0	0	1	0	0
$P_{10}$	0	$-\frac{1}{Y_H}$	0	$-i_{N,BM}$	$-\frac{1-Y_H}{1.71-Y_H}$	0	0	0	1	0	0
$P_{11}$	0	$-\frac{1}{Y_H}$	0	$-i_{N,BM}$	0	$-\frac{1-Y_H}{2.86-Y_H}$	0	0	1	0	0
$P_{12}$	$-\frac{1-Y_H}{Y_H}$	0	$-\frac{1}{Y_H}$	$-i_{N,BM}$	0	0	0	0	1	0	0
$P_{13}$	$-\frac{1-Y_H}{Y_H}$	$-\frac{1}{Y_H}$	0	$-i_{N,BM}$	0	0	0	0	1	0	0

Tabla 5.5. Definición de los coeficientes estequiométricos.

<i>Coeficiente estequiométrico</i>	<i>Definición</i>	<i>Unidades</i>
$i_{N,BM}$	Cantidad de nitrógeno contenido en la biomasa por unidad de biomasa autótrofa o heterótrofa del sistema	g N.g DQO <sup>-1</sup>
$i_{N,S}$	Cantidad de nitrógeno contenida en los productos orgánicos inertes procedentes de la lisis celular	g N.g DQO <sup>-1</sup>
$i_{N,P}$	Cantidad de nitrógeno contenida en el sustrato particulado biodegradable	g N.g DQO <sup>-1</sup>
$f_i$	Fracción inerte de la biomasa	g DQO. g DQO <sup>-1</sup>
$Y_M$	Cantidad de biomasa autótrofa amoniooxidante producida por unidad de nitrito producido en la nitrificación	g DQO.g N <sup>-1</sup>
$Y_N$	Cantidad de biomasa autótrofa nitritooxidante producida por unidad de nitrato producido en la nitrificación	g DQO.g N <sup>-1</sup>
$Y_H$	Cantidad de biomasa autótrofa amoniooxidante producida por unidad de materia orgánica oxidada	g DQO.g N <sup>-1</sup>

## 5.4 CALIBRACIÓN

La calibración de la etapa de nitrificación se ha realizado con un experimento en discontinuo que se ha utilizado en el capítulo 4 para determinar la cinética de consumo de amonio de los microorganismos amoniooxidantes. Se ha escogido este experimento porque en él se producen dos de los procesos de inhibición descritos por el modelo, las inhibiciones por amoníaco de los microorganismos amoniooxidantes y de los nitritooxidantes.

De los 12 parámetros cinéticos de la etapa de nitrificación, 2 se han determinado experimentalmente y 4 se ha obtenido bibliográficamente. El resto de parámetros, 6 en total, se han determinado por ajuste del modelo con optimización. Por otro lado, 3 de los coeficientes estequiométricos se han obtenido bibliográficamente, mientras que el resto de coeficientes y las fracciones de biomasa activa también se han obtenido por optimización del modelo. En las tablas 5.6 y 5.7 se presentan los valores de los

parámetros cinéticos y los coeficientes estequiométricos bibliográficos y experimentales.

Tabla 5.6. Parámetros cinéticos obtenidos de la bibliografía o experimentalmente.

<i>Parámetro cinético</i>	<i>Nomenclatura</i>	<i>Valor</i>	<i>Unidades</i>	<i>Fuente</i>
Constante de semisaturación para oxígeno de amoniooxidantes	$K_{M,O_2}$	0.5	$\text{g O}_2.\text{m}^{-3}$	Henze, 1987
Constante de inhibición por amoniaco de amoniooxidantes	$K_{M,NH_3}$	$116 \pm 24$	$\text{g NH}_3.\text{m}^{-3}$	Capítulo 4 (presente estudio)
Constante de inhibición por ácido nitroso de amoniooxidantes	$K_{M,HNO_2}$	$0.6 \pm 0.1$	$\text{g HNO}_2.\text{m}^{-3}$	Capítulo 4 (presente estudio)
Constante de semisaturación para oxígeno de nitritooxidantes	$K_{N,O_2}$	0.5	$\text{g O}_2.\text{m}^{-3}$	Henze, 1987
Velocidad de lisis de amoniooxidantes	$b_M$	0.15	$\text{d}^{-1}$	Henze, 1987
Velocidad de lisis de nitritooxidantes	$b_N$	0.15	$\text{d}^{-1}$	Henze, 1987

Tabla 5.7. Coeficientes estequiométricos obtenidos de la bibliografía.

<i>Coefficiente estequiométrico</i>	<i>Nomenclatura</i>	<i>Valor</i>	<i>Unidades</i>	<i>Fuente</i>
Cantidad de nitrógeno en la biomasa activa	$i_{N,BM}$	0.07	$\text{g N.g DQO}^{-1}$	Henze, 1995
Cantidad de nitrógeno en los productos inertes de la lisis	$i_{N,P}$	0.01	$\text{g N.g DQO}^{-1}$	Henze, 1995
Cantidad de nitrógeno en los productos biodegradables de la lisis	$i_{N,S}$	0.04	$\text{g N.g DQO}^{-1}$	Henze, 1995

Otro parámetro del modelo que se ha considerado es la dependencia de las velocidades específicas de crecimiento con el pH. Esta dependencia es importante en la calibración porque el pH no se ha mantenido constante a lo largo de todo el experimento. Para cuantificar este efecto se ha considerado un modelo lineal de variación de la velocidad específica con el pH en el rango de trabajo ( $8.25 \leq \text{pH} \leq 8.90$ ). El parámetro del modelo lineal tiene un valor de 0.5 y se ha obtenido a partir de los datos aportados por Antoniou y col., (1990).

Para realizar la optimización del ajuste del modelo a los datos experimentales se ha utilizado la versión 2 de “*Optimization Toolbox*” de Matlab® (Coleman y col., 1999). De los numerosos métodos de optimización incluidos en este paquete informático se ha elegido la función “*lsqcurvefit*” que está propuesta para optimizar ecuaciones no lineales usando como función objetivo el sumatorio del cuadrado de las diferencias entre los valores experimentales y los simulados por el modelo. Esta función utiliza como método de optimización un Gradiente Conjugado Restringido que está concebido para la optimización de sistemas de múltiples ecuaciones diferenciales no lineales con restricciones en los parámetros.

Este tipo de optimización ha permitido acotar los parámetros y coeficientes optimizados entre un rango de valores con sentido físico y no sólo matemático. Todos estos márgenes de restricciones se han obtenido de la bibliografía (Henze, 1987; Nowak y col., 1995; Gupta y Sharma, 1996) excepto los de las constantes de inhibición por amoníaco y por ácido nitroso de los nitritooxidantes. No se han encontrado referencias bibliográficas para estas constantes, así que sus márgenes de restricción se ha elegido en función de los rangos de concentraciones de inhibición descritos por Anthonisen y col., (1976). Estos autores señalan que la inhibición de los nitritooxidantes por amoníaco se inicia a 0.1 y es total a 1.0 mg  $\text{NH}_3 \cdot \text{l}^{-1}$  mientras que la inhibición por ácido nitroso ocurre entre 0.22 y 2.8 mg  $\text{HNO}_2 \cdot \text{l}^{-1}$ , por lo que estos rangos han sido los elegidos para optimizar ambas constantes.

En la figura 5.3 se muestra el ajuste de los datos experimentales de amonio y nitrito con el modelo optimizado. En las tablas 5.8, 5.9 y 5.10 se presentan los parámetros cinéticos, los coeficientes estequiométricos y las fracciones activas de biomasa obtenidos por optimización. La figura muestra que el modelo simula correctamente los datos de amonio y nitrito experimentales. No se dispone de datos experimentales de nitrato, por lo que sólo están representados los valores de nitrato obtenidos por simulación.

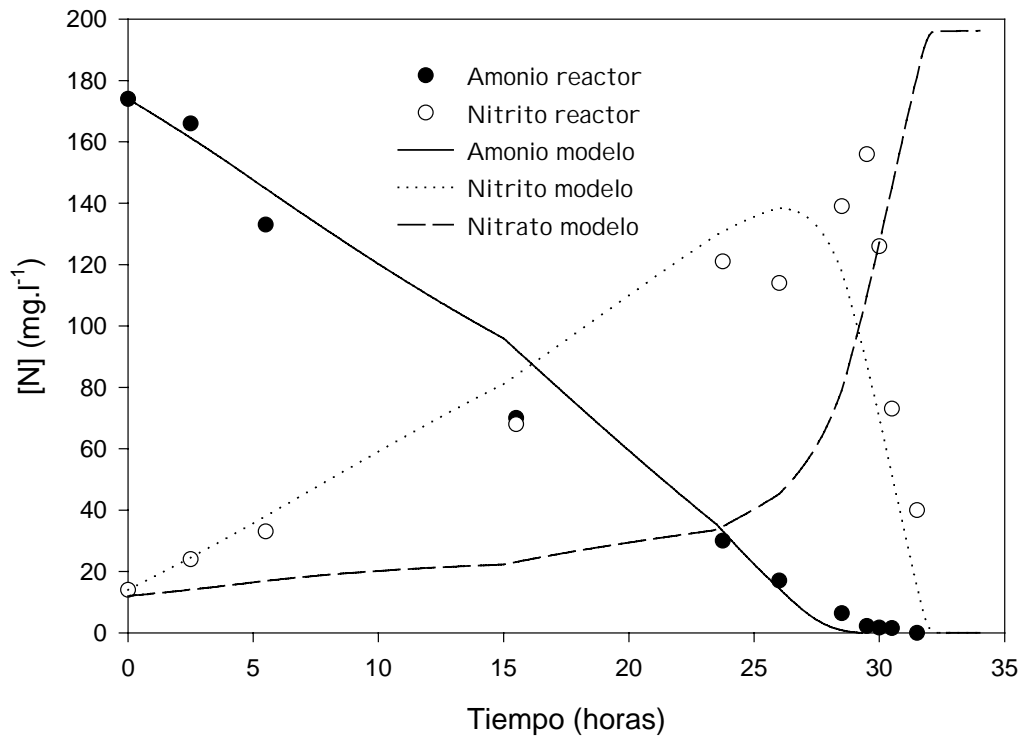


Figura 5.3. Simulación del modelo comparada con los datos experimentales de la calibración.

Tabla 5.8. Parámetros cinéticos optimizados.

<i>Parámetro cinético</i>	<i>Nomenclatura</i>	<i>Valor</i>	<i>Unidades</i>
Velocidad específica máxima de crecimiento de amoniooxidantes	$\mu_M$	0.82	d <sup>-1</sup>
Constante de semisaturación para amonio de amoniooxidantes	$K_{M,NH4}$	4.8	g N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> .m <sup>-3</sup>
Velocidad específica máxima de crecimiento de nitritooxidantes	$\mu_N$	2.0	d <sup>-1</sup>
Constante de semisaturación para nitrito de nitritooxidantes	$K_{N,NO2}$	3.5	g N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> .m <sup>-3</sup>
Constante de inhibición por amoniaco de nitritooxidantes	$K_{N,NH3}$	0.5	g NH <sub>3</sub> .m <sup>-3</sup>
Constante de inhibición por ácido nitroso de nitritooxidantes	$K_{N,HNO2}$	0.6	g HNO <sub>2</sub> .m <sup>-3</sup>

Tabla 5.9. Coeficientes estequiométricos optimizados.

<i>Coefficiente estequiométrico</i>	<i>Nomenclatura</i>	<i>Valor</i>	<i>Unidades</i>
Rendimiento biomasa-sustrato para amoniooxidantes	$Y_M$	0.27	g DQO.g N <sup>-1</sup>
Rendimiento biomasa-sustrato para nitritooxidantes	$Y_N$	0.22	g DQO.g N <sup>-1</sup>

Tabla 5.10. Fracciones activas de biomasa optimizadas.

<i>Fracción activa de biomasa</i>	<i>Nomenclatura</i>	<i>Valor</i>	<i>Unidades</i>
Fracción activa de amoniooxidantes	$X_M/X$	0.089	-
Fracción activa de nitritooxidantes	$X_N/X$	0.15	-

## 5.5 VALIDACIÓN

Para validar el modelo se ha elegido un experimento en continuo en el que se produce la inhibición de los nitritooxidantes por amoníaco y la inhibición de los amoniooxidantes y los nitritooxidantes por ácido nitroso (capítulo 4, figura 4.4). Todos los parámetros cinéticos y coeficientes estequiométricos empleados en la validación son los que se han obtenido en la calibración.

En la figura 5.4 se representa el ajuste de los datos experimentales de amonio, nitrito y nitrato con el modelo optimizado y, además, se muestra el perfil de carga másica de nitrógeno a lo largo de todo el periodo. Se puede observar que el modelo simula correctamente los datos experimentales. Es especialmente importante el ajuste de los datos a partir del día 18, ya que en ese momento se inician los procesos de inhibición. El primer proceso que ocurre es la inhibición de los nitritooxidantes por amoníaco. A partir del día 23 se inicia la inhibición de los amoniooxidantes y de los nitritooxidantes por ácido nitroso. El modelo propuesto simula correctamente esos tres procesos durante un periodo de 10 días.

Con el ajuste de este experimento se puede considerar que se ha validado el modelo ya que se han utilizado todos los parámetros y coeficientes optimizados en la calibración.



Tan sólo se ha modificado la fracción activa de biomasa amoniooxidante, que ha aumentado de 0.089 a 0.12. La fracción activa de biomasa nitritooxidante no modifica su valor. Esta ligera modificación carece de importancia en la fiabilidad del modelo ya que la diferencia temporal entre la realización de los dos experimentos utilizados en la calibración y validación del modelo es de más de un año. Esto significa que es probable que se produzca una variación en la fracción activa de alguna de las dos poblaciones de microorganismos.

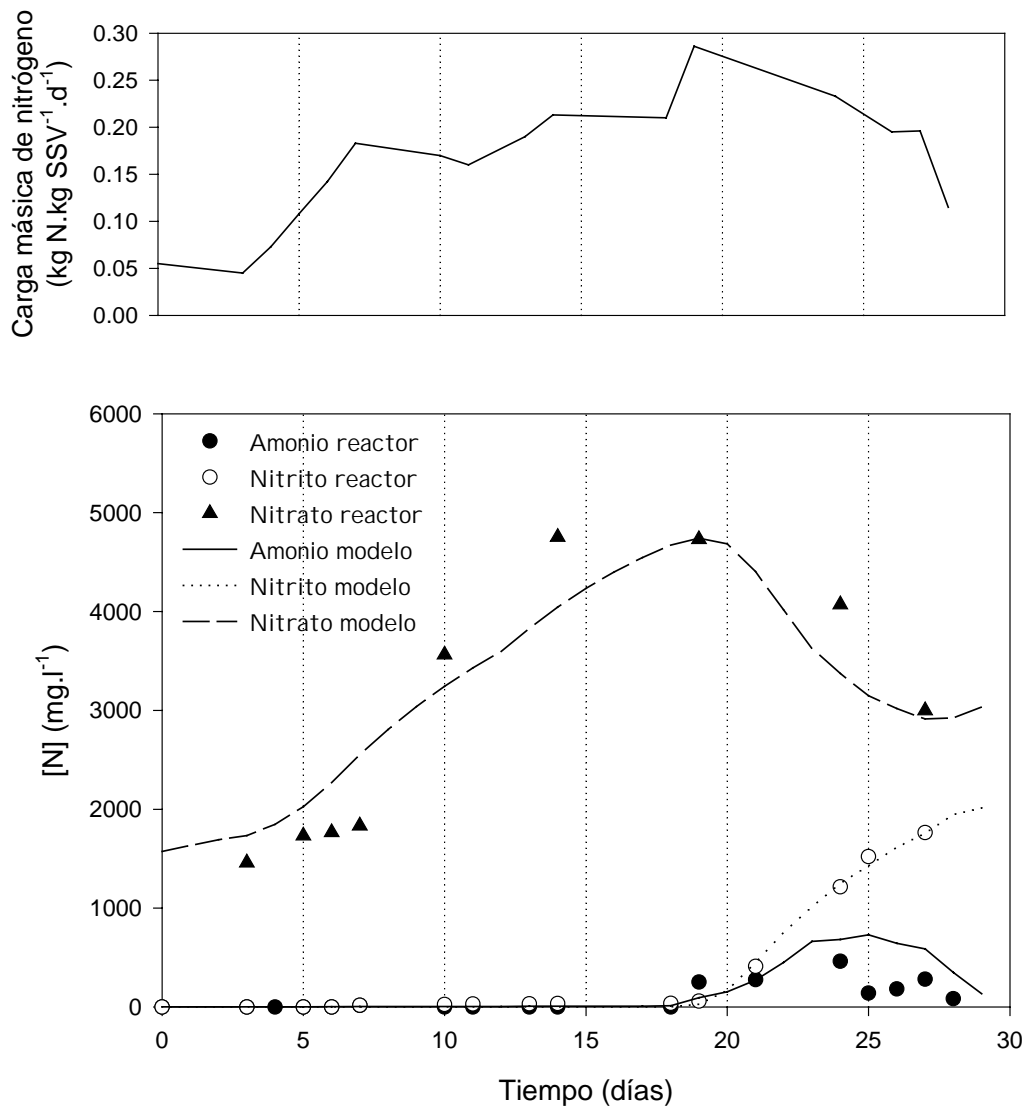


Figura 5.4. Simulación del modelo comparada con los datos experimentales de la validación.

El modelo matemático propuesto en este capítulo es capaz de simular los procesos de inhibición de la nitrificación por sus sustratos y, por lo tanto, es válido para ser utilizado

en el control predictivo de la planta depuradora. No obstante, el modelo tiene dos limitaciones. La primera es que muchos de sus parámetros cinéticos y coeficientes estequiométricos no han sido obtenidos experimentalmente, pero esta limitación puede subsanarse en un futuro con la realización de algunos experimentos específicos. La segunda es que el modelo no es capaz de simular el proceso de inhibición a largo plazo.

## 5.6 CONCLUSIONES

Se ha definido, calibrado y validado un modelo matemático que representa satisfactoriamente el proceso de nitrificación para una planta piloto de tratamiento de un agua residual industrial con alta carga de nitrógeno.

El modelo propuesto describe, como principal novedad con respecto a los existentes en la bibliografía, las cinéticas de inhibición de la nitrificación por sus dos sustratos. El modelo desarrollado es capaz de predecir el inicio de la acumulación de amonio y nitrito y su efecto sobre las cinéticas de los microorganismos nitrificantes. No obstante, no describe correctamente la evolución en un período largo de tiempo.

## 5.7 BIBLIOGRAFÍA

ANTHONISEN, A.C.; LOEHR, R.C.; PRAKASAN, T.B.S. and SRINETH, E.G. (1976) Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid. *J. Wat. Poll. Con. Fed.*, **48**, 835-852.

ANTONIOU, P.; HAMILTON, J.; KOOPMAN, B.; JAIN, R.; HOLLOWAY, B; LIBERTAOS, G. and SVORONOS, S.A. (1990) Effect of temperature and pH on the effective maximum specific growth rate of nitrifying bacteria. *Wat. Res.*, **24**, 97-101.

COLEMAN, T; BRANCH, M.A. and GRACE, A. (1999) *Optimization Toolbox User's Guide*. MATLAB. The MathWorks, Inc.

GABRIEL, D. (2000) *Monitoratge i modelització aplicats al control d'una EDAR pilot amb eliminació de nutrients*. Tesis doctoral. Universitat Autònoma de Barcelona. Bellaterra.

GUPTA, S.K. and SHARMA, R. (1996) Biological oxidation of high strength nitrogenous wastewater. *Wat. Res.*, **30**, 593-600.

HARREMOËS, P and MADSEN, H. (1999) Fiction and reality in the modelling world – Balance between simplicity and complexity, calibration and identifiability, verification and falsification. *Wat. Sci. Tech.*, **39**, 1-8.

HENZE, M; GRADY, C.P.L; MARAIS, GvR and MATSUO, T. (1987) *Activated Sludge Model No.1, IAWPRC Scientific and Technical Report No.1*. IAWPRC, London.

HENZE, M; GUJER, W; MINO, T; MATSUO, T; WENTZEL, M.C. and MARAIS, GvR (1995) *Activated Sludge Model No.2, IAWPRC Scientific and Technical Report No.3*. IAWPRC, London.

HENZE, M; GUJER, W; MINO, T; MATSUO, T; WENTZEL, M.C; MARAIS, GvR and VAN LOOSDRECHT, M.C.M. (1999) Activated Sludge Model No.2d, ASM2d. *Wat. Sci. Tech.*, **39**, 165-182.

NOWAK, O; SVARDAL, K. and SCHWEIGHOFER, P. (1995) The dynamic behaviour of nitrifying activated sludge systems influenced by inhibiting wastewater compounds. *Wat. Sci. Tech.*, **31**, 115-124.

SIEGRIST, H. and TSCHUI, M. (1992) Interpretation of experimental data with regard to the Activated Sludge Model No. 1 and calibration of the model for municipal wastewater treatment plants. *Wat. Sci. Tech.*, **25**, 146-184.

## **6. CRITERIOS DE DISEÑO**

## 6.1 INTRODUCCIÓN

Las aguas residuales industriales son de composición compleja, aunque la mayor parte de ellas tienen un componente mayoritario. Uno de estos componentes mayoritarios puede ser el nitrógeno, que es producido por diferentes tipos de industrias como: farmacéutica, química, petroquímica y agroalimentaria. El vertido incontrolado de nitrógeno amoniacal en ambientes acuáticos produce graves efectos como, toxicidad para la vida acuática, disminución del oxígeno disuelto y crecimiento incontrolado de algas.

Este panorama ha ocasionado el cambio de objetivos en la depuración de aguas residuales industriales. Las plantas de tratamiento deben diseñarse no sólo para la eliminación de materia orgánica sino para eliminar conjuntamente materia orgánica y compuestos nitrogenados. Actualmente, la mayor parte de las aguas residuales industriales reciben un tratamiento de depuración físico-químico. A menudo este tipo de tratamiento no es el más adecuado por diferentes motivos. Desde el punto de vista ambiental, porque se generan gran cantidad de residuos, que en algunos casos son tóxicos y, económicamente, porque existen otros tratamientos menos costosos. Normalmente, el tratamiento más acorde con los requerimientos ambientales y con menor coste económico es la depuración biológica.

Existen trabajos que aportan criterios para el diseño de tratamientos biológicos de aguas residuales industriales, pero sólo consideran la eliminación de materia orgánica (Capps *et al.*, 1995). Por otra parte, los trabajos que plantean criterios para el diseño de procesos biológicos de eliminación de nitrógeno sólo contemplan el tratamiento de aguas residuales de baja carga (Henze y col., 1997; Surampalli y col., 1995; EPA, 1993; Randall y col., 1992). La creciente demanda de procesos biológicos para el tratamiento de efluentes industriales requiere establecer criterios de diseño específicos para este tipo de plantas depuradoras biológicas. Estos criterios de diseño deben ir precedidos por un amplio conocimiento de las características de los efluentes, de los procesos que los generan y de su interacción con el entorno.

El objetivo de este capítulo es proponer unas pautas que ayuden en el proceso de diseño de sistemas de lodos activos para el tratamiento de efluentes industriales con alta carga de nitrógeno amoniacal. Las pautas propuestas son un compendio de los resultados experimentales presentados en los anteriores capítulos de la memoria de tesis doctoral, de numerosas referencias bibliográficas y de la experiencia adquirida tras cuatro años de trabajo con efluentes industriales con alta carga de nitrógeno.

## **6.2 CONSIDERACIONES PREVIAS**

Antes de iniciar el diseño de un proceso de depuración biológica de un efluente industrial con alta carga de nitrógeno amoniacal es necesario hacer unas consideraciones previas. En primer lugar, la empresa que genera el residuo debe disponer de una exhaustiva caracterización de la composición y la producción de todos sus efluentes. Con esa información debe trazar un plan de gestión integral de esos efluentes que tenga por objetivo la minimización de los residuos producidos. Tan sólo tras estas dos consideraciones previas debería iniciarse el diseño del tratamiento de un efluente ya que, de otra manera, puede ocurrir que el proceso de depuración diseñado no actúe eficazmente o que quede obsoleto antes del tiempo previsto.

### **6.2.1 Caracterización del efluente industrial**

La caracterización de un efluente industrial debe incluir, de manera cuantitativa y fiable, su composición y su producción. Esta caracterización debe servir para definir el plan de gestión integral y, si es necesario, para determinar si el efluente puede tratarse biológicamente ya que puede ocurrir que entre sus componentes haya algún inhibidor o algún tóxico para la población de microorganismos encargados de la depuración.

### **6.2.2 Plan de gestión integral de efluentes**

Un plan de gestión integral de efluentes está constituido por una serie de actuaciones encaminadas a adecuar la calidad de los residuos generados por una industria al concepto de sostenibilidad, priorizando su reutilización y valorización frente al vertido

final. Esto supone la implantación de sistemas de control de calidad que tengan en cuenta la globalidad del proceso industrial, es decir, tanto el producto comercial fabricado como los residuos generados. Este plan debe prever la posible gestión de otros residuos producidos en la zona geográfica de influencia, que pudieran tratarse de una forma similar e incluso que pudieran considerarse como materia prima porque son necesarios en el proceso de depuración y ahorran costes de reactivos.

El plan de gestión ha de contemplar la reducción en origen y el tratamiento de los residuos. La reducción en origen consiste en la disminución tanto de caudales como de compuestos contaminantes. Esto supone, en el caso de efluentes líquidos, el ahorro de agua que es una de las materias primas más consumidas por la industria, además de un bien escaso. Si también se puede reducir el contenido contaminante del efluente, se consigue la disminución del tamaño de las instalaciones de tratamiento. No obstante, en algunos casos el ahorro de agua tiene como consecuencia la producción de efluentes con mayor concentración de contaminante, lo que complica el tratamiento del residuo.

La reducción en origen y el tratamiento deben tener en cuenta las dos situaciones que se pueden presentar con un efluente industrial, que implican una serie de actuaciones específicas en cada caso:

- Que el efluente sea una mezcla compleja de varias corrientes generadas en diversos procesos dentro de la misma industria. En ese caso, es necesaria una caracterización individualizada de cada corriente para decidir si lo más adecuado es el tratamiento de la mezcla o la segregación de alguna de ellas.

La segregación es conveniente en diversas ocasiones:

- Cuando alguna de las corrientes contiene un compuesto tóxico para el tratamiento biológico. Lo más adecuado para esta situación será una gestión externa del residuo o plantearse un tratamiento concreto según sus peculiaridades.

- Cuando alguna de las corrientes no necesita depuración y puede ser reutilizada en la propia planta o vertida directamente.
  - Cuando alguna de las corrientes es un residuo valorizable que se puede ofrecer dentro de una Bolsa de Subproductos.
- Que el efluente sea una única corriente. Si no contiene ningún compuesto tóxico para el tratamiento biológico pero carece de algún nutriente esencial, lo más indicado es buscar la posibilidad de obtener ese nutriente de otro residuo producido en la propia industria o conseguirlo a través de una Bolsa de Subproductos o similar.

Todas estas consideraciones previas se presentan de forma esquemática en la figura 6.1. Este árbol de decisión finaliza en algunos puntos en un tratamiento biológico que puede diseñarse con diversas configuraciones. En este capítulo se proponen diversas pautas de diseño de un sistema de lodos activos.

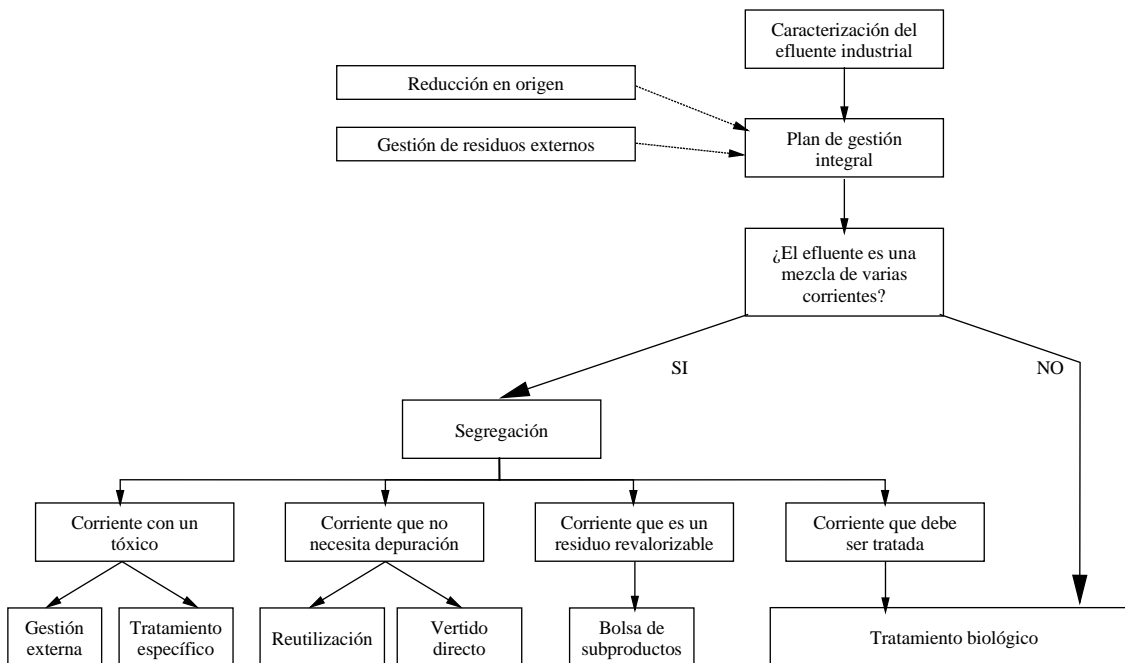


Figura 6.1. Consideraciones previas al diseño de un tratamiento biológico de un efluente industrial.



### **6.3 CRITERIOS DE DISEÑO**

Los parámetros de diseño de las plantas depuradoras industriales están determinados por la composición química de las aguas residuales a tratar y por las condiciones ambientales necesarias para su tratamiento biológico. Esto significa que el efluente debe aportar los nutrientes necesarios para el crecimiento microbiano y no debe contener ningún tóxico. Además, el proceso debe desarrollarse en condiciones ambientales favorables de pH, alcalinidad, temperatura y oxígeno disuelto para los microorganismos que intervienen en cada etapa.

En el caso de plantas depuradoras para el tratamiento de aguas residuales industriales con alta carga de nitrógeno amoniacal, los parámetros clave de diseño son: relación entre la materia orgánica y el nitrógeno del afluente (DQO/N), fuente de carbono externa, oxígeno disuelto, alcalinidad, efecto de la temperatura y presencia de sustancias inhibidoras de la nitrificación.

#### **6.3.1 Relación entre la materia orgánica y el nitrógeno del afluente (DQO/N)**

La competencia por los sustratos entre las diferentes poblaciones de microorganismos de un sistema de tratamiento biológico de aguas residuales con alta carga de nitrógeno provoca la disminución en la eficacia de los procesos de nitrificación y desnitrificación. La nitrificación está fuertemente influenciada por la competencia que se establece entre las poblaciones heterótrofa y autótrofa. Esta competencia depende de la relación DQO/N del afluente tratado. Cuanto mayor es la relación DQO/N, menor es la capacidad nitrificante del sistema. Por otro lado, la desnitrificación está también influenciada por la relación DQO/N del afluente. Una parte importante de la materia orgánica del afluente es consumida por oxidación con el oxígeno aportado por la recirculación interna por lo que puede que no se complete la reducción del nitrato a nitrógeno gas por falta de materia orgánica.

### 6.3.1.1 Nitrificación

La figura 6.2 presenta la dependencia de la velocidad de nitrificación con la relación DQO/N del afluente para un agua residual industrial con alta carga de nitrógeno a 25 °C.

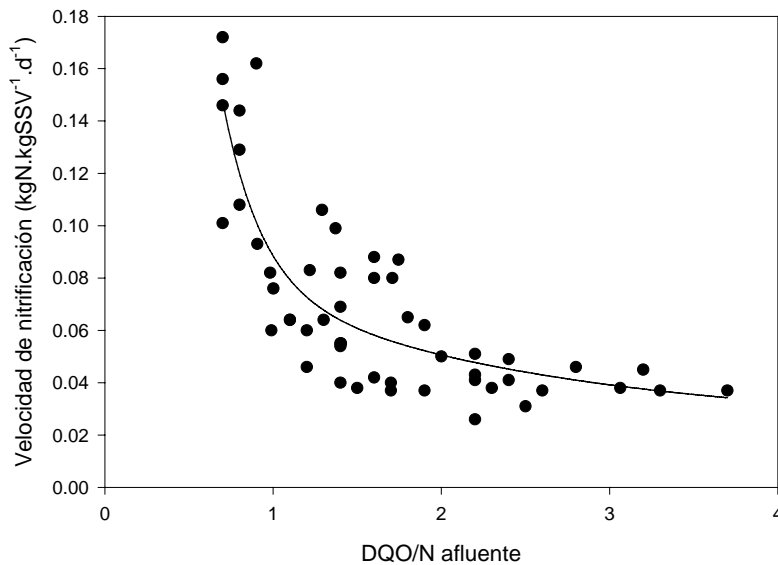


Figura 6.2. Velocidad de nitrificación en función de la relación DQO/N del afluente a 25 °C (Capítulo 1).

La relación entre la velocidad de nitrificación y la relación DQO/N del afluente se puede expresar con la siguiente correlación empírica:

$$r_{\text{nitrificación}} = 0.0234 + 0.0787 \times \exp\left[-0.535 \times \left(\frac{DQO}{N}\right)\right] + 1.48 \times \exp\left[-4.35 \times \left(\frac{DQO}{N}\right)\right]$$

Esta expresión es válida a una temperatura de 25 °C y en un rango de relación DQO/N de 0.7-3.7 g DQO.g N<sup>-1</sup>. Para valores de DQO/N menores de 0.7 g DQO.g N<sup>-1</sup> se puede considerar el proceso como un sistema de lodos activos exclusivamente nitrificante. Para valores de DQO/N mayores de 3.7 g DQO.g N<sup>-1</sup> se puede extrapolar que la velocidad de nitrificación se encontrará entre 0.02-0.04 kg N.kg SSV<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup>.

La competencia entre los procesos de nitrificación y desnitrificación implica que para conseguir la completa eliminación del nitrógeno de un agua residual industrial se debe trabajar a reducidas velocidades de nitrificación, lo que supone elevados volúmenes de

diseño para los reactores aerobios. Una posible solución es la separación del sistema de eliminación de nitrógeno en dos procesos independientes: nitrificación y desnitrificación, cada uno con su biomasa especializada. Esto sólo se puede conseguir con dos afluentes diferentes: uno con reducida relación DQO/N para el sistema nitrificante y otro afluente con elevada relación DQO/N para el sistema desnitrificante. La dificultad radica en conseguir dos afluentes con distinta relación DQO/N y desarrollar la biomasa específica de cada proceso. Con un sistema de lodos activos nitrificantes se consiguen velocidades de nitrificación mucho mayores que con un sistema de lodos activos con nitrificación y desnitrificación sin separación de biombras. En la tabla 6.1 se presentan los rangos de velocidades de nitrificación para aguas residuales industriales en ambos sistemas.

Tabla 6.1. Velocidades de nitrificación a 25 °C (Capítulo 2).

<i>Sistema</i>	<i>Velocidad de nitrificación (kg N.kg SSV<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup>)</i>
Lodos activos con nitrificación y desnitrificación sin separación de biombras	0.02-0.17
Lodos activos nitrificantes	0.14-0.37

### 6.3.1.2 Desnitrificación

La relación DQO/N necesaria para el proceso de desnitrificación depende de la composición de la materia orgánica. En la tabla 6.2 se presentan las relaciones DQO/N teóricas para diferentes fuentes de carbono (Mateju *et al.*, 1992):

Tabla 6.2. Relación DQO/N teórica para diferentes fuentes de carbono

<i>Fuente de carbono</i>	<i>Relación DQO/N</i>
Metanol	3.7
Etanol	4.2
Ácido acético	3.7
Glucosa	4.9

En los sistemas de lodos activos con nitrificación y desnitrificación sin separación de biombras existe una recirculación de parte del líquido mezcla de la zona aerobia a la zona anóxica. Este oxígeno recirculado provoca que un 30-50 % de la DQO del afluente

sea consumida por oxidación en la zona anóxica. Debido a esta oxidación, en este tipo de sistemas de depuración se necesitan relaciones DQO/N entre un 30 y un 50 % mayores que las teóricas para conseguir una completa desnitrificación. Sin embargo, la relación DQO/N necesaria para desnitrificar en sistemas de lodos activos desnitrificantes es prácticamente idéntica a la estequiométrica porque apenas existe oxidación de la materia orgánica.

### 6.3.2 Fuente de carbono externa

Cuando el agua residual industrial no tiene la adecuada relación DQO/N para realizar el proceso de desnitrificación es necesaria la adición de una fuente externa de carbono orgánico. La elección de una fuente de carbono externa para un proceso de desnitrificación puede hacerse siguiendo varios criterios. En primer lugar se puede considerar cual es la fuente de carbono con la que se obtiene una mayor velocidad de desnitrificación. En la tabla 6.3 se presentan los rangos de velocidades de desnitrificación con diferentes fuentes de carbono para sistemas de lodos activos con nitrificación y desnitrificación sin separación de biomazas y lodos activos desnitrificantes.

Tabla 6.3. Velocidades de desnitrificación para diferentes fuentes de carbono (Capítulo 3).

<i>Fuente de carbono</i>	<i>Sistema</i>	<i>Velocidad de desnitrificación (kg N.kg SSV<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup>)</i>
Ácido acético	Lodos activos con nitrificación y desnitrificación sin separación de biomazas	0.05-0.47
	Lodos activos desnitrificantes	0.29-0.67
Etanol	Lodos activos con nitrificación y desnitrificación sin separación de biomazas	0.02-0.24
	Lodos activos desnitrificantes	0.22-0.64
Metanol	Lodos activos con nitrificación y desnitrificación sin separación de biomazas	0.03-0.17
	Lodos activos desnitrificantes	0.17-0.55
Lodo hidrolizado	Lodos activos con nitrificación y desnitrificación sin separación de biomazas	0.06-0.38
	Lodos activos desnitrificantes	-

En segundo lugar se debe considerar el coste de la fuente externa de carbono y su disponibilidad. Si esta fuente es un compuesto químico (etanol, metanol, ácido acético) tendrá un coste de mercado. En la tabla 6.4 se presentan los precios de varias fuentes de carbono.

Tabla 6.4. Precios de diferentes fuentes de carbono (Bilanovic *et al.*, 1999).

<i>Fuente de carbono</i>	<i>Precio (US\$/ton) (Año 1995)</i>	<i>Relación de precios</i>
Ácido acético	726.87	1.000
Acetona	859.04	1.182
Etanol	898.41	1.236
Metanol	150.22	0.207
Glucosa	561.67	0.773

Una alternativa es utilizar una fuente de carbono producida por el propio proceso, el lodo. No obstante, la materia orgánica del lodo está en una forma poco biodegradable por lo que necesita un tratamiento previo de hidrólisis térmica o química, lo que significa también un coste añadido.

En el proceso de diseño de una depuradora a escala industrial se debe incluir un estudio a escala piloto con las posibles fuentes de carbono susceptibles de ser utilizadas. Estas fuentes deben ser baratas y con una producción suficiente para garantizar el funcionamiento de la depuradora. Estos requisitos se cumplen con los llamados subproductos, que son compuestos generados en una industria y que no son considerados residuos porque tienen alguna propiedad que los hace útiles para alguna actividad industrial.

### **6.3.3 Oxígeno disuelto (OD)**

#### **6.3.3.1 Nitrificación**

La velocidad de nitrificación depende de la concentración de OD del reactor. La dependencia que la nitrificación tiene del oxígeno puede describirse mediante una cinética de Monod:

$$r_N = r_{N \max} \cdot \frac{S_{O_2}}{K_{S,O_2} + S_{O_2}}$$

donde,

$r_N$  = velocidad de nitrificación, mg N.mg SSV<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup>

$r_{N \max}$  = máxima velocidad de nitrificación, mg N.mg SSV<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup>

$S_{O_2}$  = concentración de OD, mg O<sub>2</sub>.l<sup>-1</sup>

$K_{S,O_2}$  = constante de semisaturación, mg O<sub>2</sub>.l<sup>-1</sup>

La influencia del OD en la velocidad de nitrificación es función del valor de la constante de semisaturación del oxígeno ( $K_{S,O_2}$ ). En la tabla 6.5 se presentan diversas valores bibliográficos de la constante de semisaturación del oxígeno.

Tabla 6.5. Valores bibliográficos de la constante de saturación de oxígeno.

$K_{S,O_2}$ (mg O <sub>2</sub> .l <sup>-1</sup> )	Referencia
0.32	Hanaki y col., 1990
0.45-0.56	Stenstrom y Song, 1991
0.5-1.0	Henze y col., 1997

Debe tenerse en cuenta que las limitaciones difusionales son importantes en los sistemas de lodos activos y que la transferencia de oxígeno en el reactor aerobio depende del tamaño del flóculo, de las condiciones de carga y de la temperatura. El OD puede ser un factor limitante si su valor es inferior a 2 mg O<sub>2</sub>.l<sup>-1</sup> y el tamaño del flóculo es mayor a 200 μm (Beccari y col., 1992).

Estequiométricamente se necesitan 4.57 kilogramos de oxígeno por cada kilogramo de nitrógeno oxidado, por lo que la cantidad de oxígeno requerida por unidad de tiempo ( $R_n$ ) para satisfacer la oxidación de nitrógeno durante la reacción de nitrificación es la siguiente:

$$R_n = \text{carga de nitrógeno} \left( \frac{\text{kg N}}{\text{d}} \right) \cdot \frac{4.57 \text{ kg O}_2}{\text{kg N}} = \text{necesidad de oxígeno} \left( \frac{\text{kg O}_2}{\text{d}} \right)$$

### 6.3.3.2 Desnitrificación

El OD inhibe la desnitrificación en los sistemas de lodos activos. Esta inhibición se puede describir con una cinética de inhibición no competitiva:

$$r_D = r_{D\max} \cdot \frac{K_{I,O_2}}{K_{I,O_2} + S_{O_2}}$$

donde,

$r_D$  = velocidad de desnitrificación, mg N.mg SSV<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup>

$r_{D\max}$  = máxima velocidad de desnitrificación, mg N.mg SSV<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup>

$S_{O_2}$  = concentración de OD, mg O<sub>2</sub>.l<sup>-1</sup>

$K_{I,O_2}$  = constante de inhibición, mg O<sub>2</sub>.l<sup>-1</sup>

La inhibición de la velocidad de desnitrificación por OD es función del valor de la constante de inhibición del oxígeno ( $K_{I,O_2}$ ). En la tabla 6.6 se presentan diversos valores bibliográficos de la constante de inhibición del oxígeno.

Tabla 6.6. Valores bibliográficos de la constante de inhibición del oxígeno.

$K_{I,O_2}$ (mg O <sub>2</sub> .l <sup>-1</sup> )	Referencia
0.20	Henze y col., 1995
0.38	Oh y Silverstein, 1999

### 6.3.4 Alcalinidad

Durante el proceso de nitrificación se produce un consumo de alcalinidad. Esta disminución de la alcalinidad ocurre únicamente durante la primera etapa, es decir, en la oxidación de amonio a nitrito. Por cada mol de amonio que se oxida a nitrito se consumen, aproximadamente, dos moles de bicarbonato:



En numerosas ocasiones, las aguas residuales con alta carga de nitrógeno amoniacal carecen de suficiente alcalinidad para que se pueda realizar una completa nitrificación.

Esta falta de alcalinidad produce dos efectos: en primer lugar, las bacterias nitrificantes carecen del carbono inorgánico necesario para su metabolismo y, en segundo lugar, el pH de los reactores aerobios desciende hasta valores inferiores a 6. Para evitar estos dos efectos es necesaria la adición de una fuente externa de alcalinidad.

La elección de la fuente externa de alcalinidad debe hacerse en función del número de equivalentes aportados y el precio de la base. También debe tenerse en cuenta el catión asociado a la base añadida ya que puede provocar problemas de precipitaciones en el sistema de tratamiento. En la tabla 6.7 se presentan algunas de las bases que se pueden utilizar como fuentes externas de alcalinidad.

Tabla 6.7. Fuentes externas de alcalinidad.

<i>Fuente externa de alcalinidad</i>	<i>equivalentes/mol</i>	<i>kg/equivalente</i>
Bicarbonato sódico	1	84
Carbonato sódico	2	53
Carbonato cálcico	2	50
Hidróxido sódico	1	40
Lechada de cal	2	28

La cantidad de alcalinidad adicionada depende de la concentración de nitrógeno amoniacal y alcalinidad del agua residual y del tipo de sistema de tratamiento. Si es un sistema de lodos activos en el que se producen conjuntamente nitrificación y desnitrificación, la cantidad de alcalinidad adicionada es, aproximadamente, la mitad de la estequiométricamente necesaria ya que en el proceso de desnitrificación se produce un mol de bicarbonato por cada mol de nitrato. Si es un sistema de lodos activos nitrificantes, la cantidad necesaria es la estequiométrica. Si los lodos activos nitrificantes forman parte de un sistema de tratamiento en el que existe una posterior etapa de desnitrificación, se puede reducir el aporte externo de alcalinidad mediante la recirculación de parte del efluente de la etapa de desnitrificación a la de nitrificación.

La mejor estrategia para la adición de la fuente externa de alcalinidad es instalar un control de pH con adición de una base sólida. El control de pH proporciona la alcalinidad necesaria y permite trabajar a un pH favorable para el proceso. El pH óptimo de trabajo se encuentra en el rango 7.5-8.0.



### 6.3.5 Efecto de la temperatura

La eliminación biológica de nitrógeno está muy influenciada por la temperatura, especialmente el proceso de nitrificación. El efecto de la temperatura sobre las velocidades de nitrificación y desnitrificación se describe habitualmente con una función de tipo Arrhenius:

$$r_{T1} = r_{T2} \cdot \theta^{(T1-T2)}$$

donde,

$r_{Ti}$  = velocidad de nitrificación o desnitrificación a la temperatura  $T_i$ , kg N.kg SSV<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup>

$\theta$  = factor de temperatura

Es especialmente difícil cuantificar el efecto de la temperatura sobre la velocidad de nitrificación porque el factor de temperatura depende de: la velocidad en los cambios de temperatura, parámetros de operación de la planta depuradora y concentración de biomasa. Por esta razón, a la hora de diseñar una depuradora industrial es aconsejable determinar experimentalmente el factor de temperatura para la nitrificación en condiciones similares a las de la planta depuradora industrial. Si se utiliza un factor de temperatura bibliográfico se debe escoger el que esté determinado en condiciones más parecidas a las de la planta depuradora que se quiere diseñar.

El factor de temperatura en la desnitrificación no está tan influenciado por las condiciones de operación como el de nitrificación, por lo que pueden utilizarse con mayor seguridad los valores bibliográficos. En las tablas 6.8 y 6.9 se presentan diferentes factores de temperatura para los procesos de nitrificación y desnitrificación:

Tabla 6.8. Factor de temperatura para el proceso de nitrificación (Capítulo 2).

<i>Sistema</i>	<i>Rango de temperaturas (°C)</i>	<i>Factor de temperatura</i>
Lodos activos con nitrificación	15-25	1.06
y desnitrificación sin	7-15	1.10
separación de biomasas	2-7	1.40
Lodos activos nitrificantes	15-25	1.14
	10-15	1.29

Tabla 6.9. Factor de temperatura para el proceso de desnitrificación (Capítulo 3).

<i>Sistema</i>	<i>Rango de temperaturas (°C)</i>		<i>Factor de temperatura</i>
Lodos activos con nitrificación	7-17		1.06
y desnitrificación sin separación de biomasa	2-7		1.30
Lodos activos desnitrificantes	10-25		1.09
	6-10		1.33

### 6.3.6 Presencia de sustancias inhibidoras de la nitrificación

La nitrificación está inhibida por las formas no ionizadas de sus propios sustratos: amoníaco y ácido nitroso. Esta inhibición es función de la temperatura y el pH, los cuales determinan el equilibrio entre las formas ionizadas y no ionizadas de los sustratos. Tanto las bacterias amoníooxidantes como las bacterias nitritooxidantes están inhibidas por ambos sustratos aunque, estrictamente, sólo las inhibiciones por amoníaco de las bacterias amoníooxidantes y por ácido nitroso de las bacterias nitritooxidantes son inhibiciones por sustrato. Las inhibiciones de las bacterias amoníooxidantes por ácido nitroso y las bacterias nitritooxidantes por amoníaco no son inhibiciones por sustrato y se pueden describir como inhibiciones no competitivas. En la tabla 6.10 se presentan las concentraciones de amoníaco y ácido nitroso que producen la inhibición los microorganismos nitrificantes. No obstante, estos rangos de concentraciones pueden variar de un sistema a otro ya que los microorganismos nitrificantes se pueden aclimatar a los inhibidores.

Tabla 6.10. Concentraciones de inhibición de la nitrificación por amoníaco y ácido nitroso (Capítulo 4).

<i>Bacterias</i>	<i>Rango de concentraciones que producen inhibición</i>	
	<i>mg NH<sub>3</sub>.l<sup>-1</sup></i>	<i>mg HNO<sub>2</sub>.l<sup>-1</sup></i>
Amoníooxidantes	2.3-150	0.16-5.4
Nitritooxidantes	0.1-1.0	0.22-2.8

El proceso de inhibición por amoníaco y ácido nitroso es especialmente importante en los tratamientos de aguas residuales con alta carga de nitrógeno. Cuanto mayor es la

concentración de nitrógeno amoniacal del afluente, mayor es la posibilidad de que se produzca algún tipo de inhibición. La inhibición puede provocar diversos problemas: descenso en la velocidad de nitrificación, vertido de nitrógeno amoniacal, vertido de nitrito e incluso la pérdida total de capacidad de nitrificación. En la tabla 6.11 se presentan las concentraciones de nitrógeno amoniacal y nitrógeno en forma de nitrito a las que se inician los cuatro tipos de inhibición en unas condiciones de 20 °C y pH = 7.5.

Tabla 6.11. Tipo de inhibición según la concentración de nitrógeno amoniacal y nitrógeno en forma de nitrito en el reactor (20 °C; pH =7.5).

$[N-NH_4^+]$ (mg N.l <sup>-1</sup> )	$[N-NO_2^-]$ (mg N.l <sup>-1</sup> )	Tipo de inhibición			
		Amoniooxidantes		Nitritooxidantes	
		Amoniacal	Á. nitroso	Amoniacal	Á. nitroso
10	10	NO	NO	Inicio	NO
50	50	NO	NO	SI	NO
100	100	NO	NO	SI	NO
200	200	Inicio	NO	SI	NO
300	300	SI	NO	SI	NO
600	600	SI	Inicio	SI	NO
800	800	SI	SI	SI	Inicio
1000	1000	SI	SI	SI	SI

## 6.4 BIBLIOGRAFÍA

BECCARI, M; DI PINTO, A.C; RAMADORI, R. and TOMEI, M.C. (1992) Effects of dissolved oxygen and diffusion resistances on nitrification kinetics. *Wat. Res.*, **26**, 1099-1104.

BILANOVIC, D; BATTISTONI, P; CECCHI, F; PAVAN, P. and MATA-ALVAREZ, J. (1999) Denitrification under high nitrate concentration and alternating anoxic conditions. *Wat. Res.*, **33**, 3311-3320.

CAPPS, R.W; MANTELLI, G.N. and BRADFORD, M.L. (1995) Design concepts for biological treatment of industrial wastewater. *Environ. Prog.*, **14**, 1-8.

EPA (1993) Manual for Nitrogen Control. U.S. EPA Office Water, Washington, D.C.

HANAKI, K; WANTAWIN, C. and OHGAKI, S. (1990) Nitrification at low levels of dissolved oxygen with and without organic loading in a suspended-growth reactor. *Wat. Res.*, **24**, 297-302.

HENZE, M; HARREMOËS, P; COUR JANSEN, J. and ARVIN, E. (1997) *Wastewater Treatment: biological and chemical processes*. 2 ed. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.

HENZE, M; GUJER, W; MINO, T; MATSUO, T; WENTZEL, M.C. and MARAIS, GvR (1995) *Activated Sludge Model No.2, IAWPRC Scientific and Technical Report No.3*. IAWPRC, London.

MATEJU, V.; CIZINSKA, S.; KREJCI, J. and JANOCH, T. (1992) Biological water denitrification- A review. *Enzyme Microb. Technol.* **14**, 170-183.

OH, J. and SILVERSTEIN, J. (1999) Oxygen inhibition of activated sludge denitrification. *Wat. Res.*, **33**, 1925-1937.

RANDALL, C.W; STENSEL, H.D. and BARNARD, J.L. (1992) Design of activated sludge biological nutrient removal plants. In: *Design and retrofit of wastewater treatment plants for biological nutrient removal*. Randall, C.W., Barnard, J.L. and Stensel, H.D. (ed.), Technomic Publishing Company, Inc. Vol 5, pp. 97-180.

STENSTROM, M.K. and SONG, S. (1991) Effects of oxygen transport limitation on nitrification in the activated sludge process. *Res. J. Wat. Poll. Con. Fed.*, **63**, 208.

SURAMPALLI, R.Y; SCHEIBLE, O.K. and BANERJI, S.K. (1995) Nitrification in single-stage trickling filters. *Environ. Prog.*, **14**, 164-171.

## **7. DISEÑO DE UNA DEPURADORA INDUSTRIAL**

## **7.1 INTRODUCCIÓN**

En este capítulo se presenta el diseño de una planta depuradora industrial destinada al tratamiento biológico de dos aguas residuales, una de ellas con alta carga de nitrógeno amoniacal y otra con materia orgánica. Previamente, se realiza una presentación y discusión técnica de diversas opciones de tratamiento alternativas a la escogida.

Los datos utilizados en el diseño se han obtenido con un estudio a escala de planta piloto que se ha prolongado durante tres años. La mayor parte de estos datos experimentales están recogidos en los capítulos previos de esta memoria de tesis doctoral, aunque en este capítulo también se presentan datos experimentales complementarios. Las previsiones de producción de agua residual han sido facilitadas por la empresa generadora del residuo.

Finalmente, se hace un estudio económico del proyecto y una comparación económica con el resto de alternativas.

## **7.2 ALTERNATIVAS DE TRATAMIENTO**

En este apartado se estudian diversas alternativas al tratamiento propuesto en este estudio para la eliminación del nitrógeno amoniacal del agua residual industrial. Estas alternativas incluyen tratamientos físico-químicos y biológicos. En cada caso se presenta un resumen del fundamento teórico del proceso y se hace un comentario crítico sobre su posible aplicación en el caso concreto del agua residual estudiada.

No se han estudiado alternativas de depuración del agua residual con materia orgánica ya que, al tratarse de DQO fácilmente biodegradable, el proceso más adecuado es un tratamiento biológico convencional de lodos activos aerobios. Actualmente, este efluente es homogeneizado en dos balsas aeradas, lo que permite verter por debajo del límite legal.

## 7.2.1 Procesos físico-químicos alternativos

### 7.2.1.1 Eliminación por absorción

Existen cuatro sistemas convencionales de absorción de nitrógeno amoniacal: torres de absorción por aire, torres de absorción por vapor, lagunas de absorción forzada (aeradas mecánicamente) y lagunas de absorción libre (sin aeración) (Idelovitch y Michail, 1981).

#### Torres de absorción por aire

El proceso consiste en la absorción del amoniacado disuelto en el agua residual con grandes cantidades de aire. Previamente, el pH del agua residual debe incrementarse para pasar el nitrógeno amoniacal de amonio a amoniacado. Posteriormente, la corriente de aire con amoniacado se pasa a través de otra torre donde es desabsorbido con ácido sulfúrico para producir sulfato amónico. Las eficacias que se pueden alcanzar con este sistema son, en general, satisfactorias, pero el proceso presenta dos limitaciones: la formación de carbonato cálcico en la torre de absorción y las dificultades de operación cuando la temperatura desciende por debajo de 0 °C por la formación de hielo.

#### Torres de absorción por vapor

El proceso es similar a la absorción por aire excepto que se sustituye el aire por vapor. Con este cambio se consiguen mayores eficacias, pero se aumenta el coste del proceso ya que se necesita formar el vapor. En la figura 7.1 se representa el esquema de un proceso de absorción de amoniacado por vapor (Teichgräber y Stein, 1994). Se puede observar que el proceso consta de dos etapas. La primera consiste en la absorción del nitrógeno amoniacal contenido en el agua residual mediante vapor de agua. Para poder realizar la absorción se necesita desplazar el equilibrio del nitrógeno amoniacal hasta amoniacado mediante la adición de hidróxido sódico al afluente. También se precisa un sistema de generación de vapor de agua. La segunda etapa es una desabsorción en la que no se utiliza ácido sulfúrico sino que se emplea agua y se obtiene como residuo final del proceso una corriente acuosa de amoniacado concentrado al 20 %.

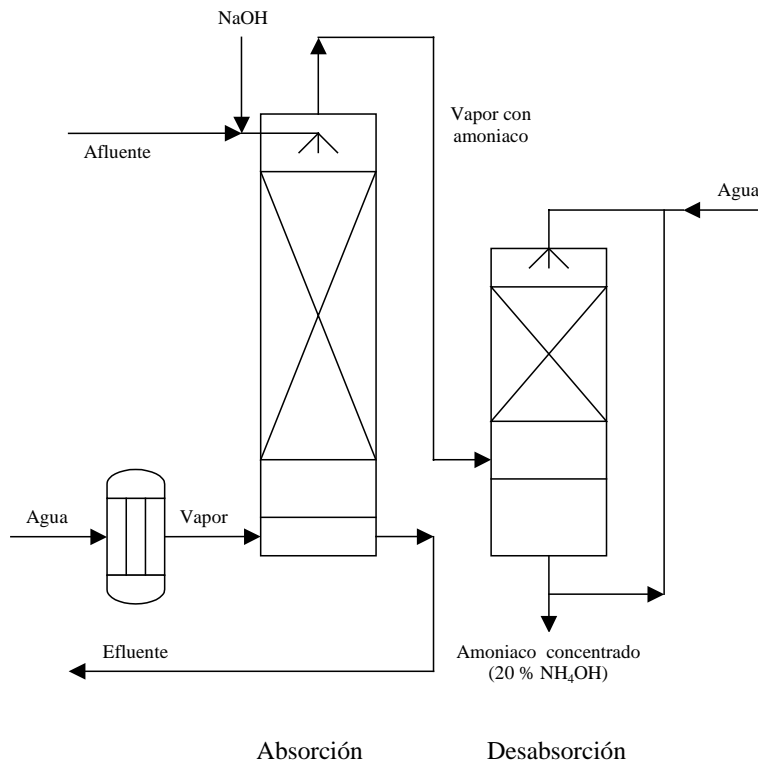


Figura 7.1. Esquema de un proceso de absorción de amoníaco por vapor (Teichgräber y Stein, 1994).

### Lagunas de absorción forzada

El proceso consiste en la retención de agua residual con un elevado pH en balsas equipadas con sistemas de agitación que incrementan la superficie de contacto agua-aire y aceleran el movimiento de las moléculas de gas. La eficacia de este proceso es mucho menor que la de una torre de absorción por aire, además de ser un método potencialmente contaminante. Además, este tipo de tratamiento requiere una gran superficie para construir las balsas.

### Lagunas de absorción libre

El proceso consiste en la retención de agua residual con un elevado pH en balsas que no poseen ningún tipo de sistemas de agitación por lo que se necesitan grandes tiempos de residencia. Este proceso es el más económico de los tres, pero es poco eficaz y potencialmente contaminante.



### Aplicación de la eliminación por absorción

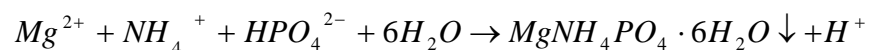
Los dos métodos de absorción por lagunaje no son válidos para la eliminación del nitrógeno amoniacal de un agua residual con alta carga. Los otros dos métodos si se pueden utilizar en ese tratamiento pero presentan algunos inconvenientes. El proceso de absorción por aire tiene una baja eficacia, por lo que el efluente resultante necesita un post-tratamiento.

El proceso de absorción por vapor tiene mayor eficacia, por lo que puede llegar a ser suficiente para la eliminación de todo el nitrógeno amoniacal del agua residual. El problema es el destino final del residuo producido. Este residuo puede ser una corriente acuosa de amoniaco concentrado o sulfato amónico sólido. Una de las posibles alternativa para gestionar este residuo es su utilización como materia prima para la fabricación de fertilizantes, pero esta opción necesita la existencia de una industria de producción de fertilizantes interesada en absorber la producción del residuo.

Otro serio inconveniente para la utilización del proceso de absorción es el impacto negativo que supone la presencia de una planta química en una empresa del sector agroalimentario.

#### 7.2.1.2 Eliminación por precipitación de magnesio amonio fosfato (estruvita)

Uno de los métodos para la eliminación de nitrógeno amoniacal de aguas residuales es la precipitación química de magnesio amonio fosfato (MAF), llamado estruvita. El MAF tiene una relación molar 1:1:1 de  $Mg^{2+}$  :  $NH_4^+$  :  $PO_4^{3-}$  y su reacción de precipitación es (Durrant y col., 1999):



El proceso de precipitación de MAF es complejo y está sujeto a múltiples interferencias, especialmente la del ion calcio que puede precipitar como  $Ca_3(PO_4)_2$  (Tünay y col., 1997). Los factores que controlan el proceso de precipitación son: pH y relación molar Mg/N/P.

El pH óptimo está entre 9.0-9.5 (Booker y col., 1999; Kabdasli y col., 2000). Por otro lado, existe discrepancia con respecto a cuál es la óptima relación molar Mg/N/P. Según Shin y Lee, (1997), la relación molar óptima es 1.5 moles de Mg por mol de N y P. Para Tünay y col., (1997) no está clara la mejora del proceso por una adición en exceso de magnesio. Booker y col., (1999) encuentran que si se realiza el proceso de precipitación en el rango óptimo de pH, las relaciones molares se aproximan a 1:1:1 porque el precipitado formado está compuesto por un 80 % de estruvita y, probablemente, un 20 % de  $\text{MgHPO}_4$ . Cuando se realiza la precipitación fuera de este rango óptimo de pH, las proporciones de Mg y P aumentan por la formación de  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ . Si el pH está por encima de 9.8 también se produce la pérdida de nitrógeno por la volatilización del amoníaco libre, lo que reduce la formación de estruvita.

El peso molecular de la estruvita es de  $245 \text{ mg}\cdot\text{mol}^{-1}$ , por lo que se forman 17.5 gramos de estruvita por cada gramo de  $\text{N-NH}_4^+$ . Eso significa que la eliminación de nitrógeno amoniacal por precipitación de estruvita es un proceso con una gran producción de lodos. Además, hay que considerar que si el agua residual no contiene una relación molar 1:1:1 de Mg/N/P se debe añadir gran cantidad de reactivos químicos que aporten magnesio y fósforo. No obstante, puede ser un buen método de depuración cuando hay grandes cantidades de nitrógeno amoniacal y fósforo en el agua residual o cuando el agua residual no se puede tratar biológicamente ya que contiene tóxicos o inhibidores de la nitrificación.

Existen algunos ejemplos de aplicaciones a aguas residuales reales como: la eliminación del 97 % del nitrógeno amoniacal del agua residual de una tenería que tiene una concentración de  $1055 \text{ mg TKN}\cdot\text{l}^{-1}$  (Tünay y col., 1997) y la eliminación del 90 % del nitrógeno amoniacal de un lixiviado que contiene  $2365 \text{ mg N}\cdot\text{l}^{-1}$  (Kabdasli y col., 2000).

#### Aplicación de la eliminación por precipitación de estruvita

La eliminación del nitrógeno contenido en el agua residual industrial mediante la precipitación de estruvita supondría la producción diaria de 12.25 toneladas de estruvita:

$$\frac{700 \text{ kg } N - NH_4^+}{\text{día}} \times \frac{17.5 \text{ kg } \textit{estruvita}}{1 \text{ kg } N - NH_4^+} = \frac{12250 \text{ kg } \textit{estruvita}}{\text{día}}$$

Esta elevada producción de *estruvita* supone un serio problema ya que incrementa ampliamente la cantidad de residuo producido por la empresa. Una posible solución sería el empleo de la *estruvita* como fertilizante, pero es difícil encontrar una aplicación que sea capaz de asumir un consumo de casi 12 toneladas diarias.

Otro problema adicional es el gasto de reactivos que se necesitaría para formar la *estruvita*. Sería preciso añadir magnesio y fosfato ya que la *estruvita* está formada por una relación molar 1:1:1 de  $Mg^{2+} : NH_4^+ : PO_4^{3-}$  y el agua residual apenas contiene estas sustancias. El pH necesario para conseguir la formación de la *estruvita* no sería un problema porque el agua residual sale con un pH superior a 9.0 de un tratamiento físico-químico previo.

El magnesio adicional puede añadirse como  $MgCl_2$  o como  $MgO$  si además es necesario subir el pH. En este caso se añadiría una cantidad de  $MgCl_2$ :

$$\frac{700 \text{ kg } N - NH_4^+}{\text{día}} \times \frac{95.2 \text{ kg } MgCl_2}{14 \text{ kg } N - NH_4^+} = \frac{4760 \text{ kg } MgCl_2}{\text{día}}$$

El fosfato debería añadirse como una sal, por ejemplo, potasio di-hidrógeno fosfato ( $KH_2PO_4$ ). Otra posibilidad es añadir ácido fosfórico. Si se utiliza la sal se necesitarían:

$$\frac{700 \text{ kg } N - NH_4^+}{\text{día}} \times \frac{136 \text{ kg } KH_2PO_4}{14 \text{ kg } N - NH_4^+} = \frac{6800 \text{ kg } KH_2PO_4}{\text{día}}$$

Por lo tanto, la eliminación del nitrógeno amoniacal por formación de *estruvita* podría suponer la formación de 12.25 toneladas diarias de residuo y el consumo de 4.8 y 6.8 toneladas diarias, respectivamente, de cloruro de magnesio y potasio di-hidrogeno fosfato.

### 7.2.1.3 Eliminación por intercambio iónico

Unos de los materiales que se utilizan para eliminar nitrógeno amoniacal por intercambio iónico son las arcillas naturales y las zeolitas. Ambos son aluminosilicatos hidratados, pero tienen diferente estructura cristalina.

Las zeolitas están formadas por un esqueleto simétrico de tetraedros de  $\text{AlO}_4$  y  $\text{SiO}_4$  que configuran una estructura tridimensional de panal con una carga negativa. La carga negativa es neutralizada por cationes como  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  o  $\text{Ca}^{2+}$ . Estos cationes son intercambiables por ciertos cationes en solución como metales pesados o amonio (Curkovic y col., 1997).

Las arcillas están compuestas por cristales extremadamente finos o partículas de minerales arcillosos. Debido a esta finura, las partículas arcillosas tienen propiedades químicas de coloides. Los minerales arcillosos tienen una estructura cristalina de láminas tetraédricas y octaédricas. Las arcillas también tienen una carga negativa que se compensa con cationes como  $\text{Na}^+$  o  $\text{Ca}^{2+}$  que son intercambiables por ciertos cationes como metales pesados o amonio (Rozic y col., 2000).

No aparecen en la bibliografía muchas referencias de aplicaciones del intercambio iónico para la eliminación de nitrógeno amoniacal de aguas residuales, aunque los trabajos existentes señalan que el proceso sólo es efectivo para aguas residuales con 100-200 mg  $\text{N-NH}_4^+ \cdot \text{l}^{-1}$  (Leakovic y col., 2000; Rozic y col., 2000). También existen trabajos en los que se utiliza un sistema híbrido de eliminación biológica de nitrógeno más intercambio iónico con zeolita (Son y col., 2000). En algunos de estos sistemas híbridos se utiliza la zeolita como soporte para inmovilizar la biomasa nitrificante y así aumentar la concentración de biomasa en el sistema (Lahav y Green, 1998).

#### Aplicación de la eliminación por intercambio iónico

A la vista de los datos bibliográficos, no es viable el tratamiento por intercambio iónico del agua residual industrial debido, especialmente, a la elevada concentración de nitrógeno amoniacal. Quizá si se pudiese mejorar el sistema biológico con la

inmovilización de la biomasa nitrificante en zeolita, aunque es una tecnología muy reciente y sin apenas aplicación a escala industrial.

## **7.2.2 Procesos biológicos alternativos**

### **7.2.2.1 Sistemas con biomasa inmovilizada (Biopelículas)**

Existen diversos sistemas de biopelícula para la eliminación biológica de nitrógeno: filtros percoladores, filtros sumergidos, biodiscos rotatorios, lechos fluidizados y reactores airlift. En estos sistemas se alcanzan elevadas concentraciones microbianas, por lo que la capacidad de eliminación de nitrógeno no está limitada por la concentración de biomasa sino por los problemas de difusión de los sustratos en la biopelícula. En el caso de la nitrificación este problema es especialmente importante en la difusión del oxígeno disuelto (OD) y la alcalinidad.

#### **Filtros percoladores**

Un filtro percolador consta de un lecho con un soporte sobre el que crece adherida la biomasa. El filtro suele ser circular y el líquido a tratar se distribuye por la parte superior mediante un sistema de alimentación giratorio. El soporte debe tener una elevada superficie específica y suele ser de material plástico o cerámico. La superficie específica de estos sistemas alcanza valores de hasta  $300 \text{ m}^2/\text{m}^3$ . La concentración de sólidos que se puede alcanzar en un filtro percolador se encuentra entre  $5000\text{-}7000 \text{ mg SST.l}^{-1}$ .

#### **Filtros sumergidos**

Los filtros sumergidos son una modificación de los filtros percoladores, en los que el lecho sobre el que crecen los microorganismos se mantiene sumergido continuamente en el agua residual. La superficie específica de estos sistemas alcanza valores de entre  $300\text{-}500 \text{ m}^2/\text{m}^3$ , mientras que la concentración de sólidos puede ser de  $10000\text{-}20000 \text{ mg SST.l}^{-1}$ .

### Biodiscos rotatorios

Los biodiscos rotatorios consisten en una serie de placas circulares, dispuestas sobre ejes horizontales rotatorios, parcialmente sumergidas en el agua residual, sobre las que se adhiere la biomasa. La velocidad de rotación suele ser baja (entre 1 y 3 rpm) y, normalmente, un 40 % del biodisco se mantiene sumergido en el agua residual. El rendimiento de un biodisco puede ser mejorado por cambios en la dirección de flujo ya que en las últimas etapas el desprendimiento de biomasa es mayor y con los cambios de dirección se consigue una biopelícula más uniforme. La superficie específica de estos sistemas alcanza valores de entre 200-300 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>. La concentración de sólidos en estos sistemas alcanza valores de 20000-40000 mg SST.l<sup>-1</sup>.

### Reactores de lecho fluidizado

Las unidades de lecho fluidizado consisten en torres que contienen arena u otro soporte de tamaño pequeño sobre el que crece la biomasa. La fluidización de las partículas se consigue recirculando el efluente en el que se introduce aire u oxígeno. La superficie específica está comprendida entre 2000 y 3000 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>.

### Reactores airlift

Una alternativa al lecho fluidizado es el reactor airlift con un tubo interno por el que se introduce una corriente de aire que provoca el arrastre del líquido y la consiguiente fluidización de las partículas de arena con biomasa. El aire se utiliza tanto para favorecer el contacto entre el líquido como para suministrar el oxígeno necesario para las reacciones de oxidación.

La mayor ventaja de los sistemas de biopelícula es la elevada concentración de biomasa a la que pueden trabajar. Esta gran concentración de biomasa permite obtener altas velocidades de nitrificación y desnitrificación. El inconveniente es que los problemas difusionales en la biopelícula condicionan el funcionamiento de estos sistemas. La concentración de OD necesaria para trabajar con un sistema de biopelícula es mayor que la necesaria para un sistema de biomasa en suspensión. La reacción de nitrificación es

de orden cero respecto al OD sólo con concentraciones superiores a  $4 \text{ mg O}_2 \cdot \text{l}^{-1}$  (Çeçen y Gönenç, 1995). Los problemas de difusión de la alcalinidad pueden provocar que el pH del interior de la biopelícula sea una unidad inferior al del líquido mezcla (Szweringi y col., 1986).

Los trabajos que comparan sistemas de biopelícula y sistemas de biomasa en suspensión para el tratamiento de la misma agua residual suelen concluir que el sistema de biopelícula tiene una eficacia ligeramente superior al sistema de biomasa en suspensión, pero que la utilización a escala industrial de las biopelículas comporta muchas más dificultades que el uso de lodos activos. Hoilijoki y col., (2000) encuentran resultados similares de nitrificación entre un sistema de lodos activos y un sistema de biopelícula que trabajan en paralelo con la misma agua residual. Tan sólo cuando la temperatura desciende a  $5 \text{ }^\circ\text{C}$  se aprecia una mayor eficacia del sistema de biopelícula. Arnold y col., (2000) comparan la eficacia en el tratamiento de un agua residual industrial entre sistema de biopelícula y un sistema de lodos activos. La eficacia del sistema de biopelícula es ligeramente superior a la del sistema de lodos activos, pero los autores sugieren que utilizar biopelículas a escala industrial es muy complicado.

#### *Aplicación de sistemas biológicos con biomasa inmovilizada*

La utilización de un sistema de biomasa inmovilizada supondría una mayor concentración de biomasa en los reactores biológicos. De esta manera se podrían conseguir mayores velocidades de nitrificación y desnitrificación por volumen de reactor, o lo que es lo mismo, reducir el volumen de dichos reactores con respecto a la alternativa de lodos activos. La utilización de esta alternativa también representaría no tener que construir los dos sedimentadores necesarios en un sistema de lodos activos con biombras separadas. Estos sedimentadores podrían sustituirse por algún sistema de filtrado de los lodos que se haya en el efluente de los reactores.

No obstante, no todo serían ventajas respecto a un sistema de biomasa en suspensión. Con la biomasa inmovilizada se produce un mayor gasto de aeración ya que, debido a los problemas difusionales, la concentración de OD necesaria en los reactores es mucho mayor que en el sistema de lodos activos.

### 7.2.2.2 Procesos de eliminación de nitrógeno por nitrificación

Los procesos de eliminación de nitrógeno por nitrificación consisten en una oxidación del nitrógeno amoniacal hasta nitrito con una posterior desnitrificación con el nitrito como aceptor de electrones. Este proceso presenta una serie de ventajas con respecto al proceso convencional de eliminación de nitrógeno vía nitrato: una reducción del 40 % de la materia orgánica necesaria para la desnitrificación, un ahorro del 25 % del oxígeno necesario para la oxidación hasta nitrato, una reducción del 30-40 % del volumen de los reactores y una mayor velocidad de desnitrificación (Turk y Mavinic, 1989; Abeling y Seyfried, 1992).

La oxidación parcial del nitrógeno amoniacal hasta nitrito se consigue con la inhibición de las bacterias nitrooxidantes. Para poder inhibir las bacterias nitrooxidantes sin afectar a las amoniooxidantes es necesario mantener una concentración de amoníaco libre en el sistema entre 1 y 6 mg  $\text{NH}_3\cdot\text{l}^{-1}$  (Surmacz-Górska y col., 1997). Otros factores que se deben controlar para conseguir la oxidación sólo hasta nitrito son: la concentración de oxígeno disuelto, que debe ser menor a 2.0 mg  $\text{O}_2\cdot\text{l}^{-1}$ , el valor del pH, que debe ser elevado y mantener una temperatura cercana a 25 °C (Yoo y col., 1999).

El principal problema de estos sistemas es mantener la acumulación de nitrito ya que, a medida que transcurre el tiempo, los nitrooxidantes se aclimatan al amoníaco libre y oxidan el nitrito a nitrato (Villaverde y col., 2000). Se han probado diversas estrategias para mantener la acumulación de nitrito: disminución del tiempo de residencia celular, incremento de la concentración de amoníaco libre, doble inhibición con clorato sódico y una desnitrificación interna. De todas ellas, la más eficaz resulta ser la desnitrificación interna, que elimina el nitrito del sistema y, por lo tanto, deja sin sustrato a los nitrooxidantes. No obstante, ninguna de las alternativas permite mantener indefinidamente la acumulación de nitrito (Turk y Mavinic, 1989).

La eliminación de nitrógeno vía nitrito es un proceso conceptualmente muy interesante desde el punto de vista científico y el punto de vista de ingeniería. Supone racionalizar y optimizar la energía necesaria para transformar biológicamente el nitrógeno amoniacal hasta nitrógeno gas. No obstante, presenta el serio inconveniente del desconocimiento



del mecanismo por el cual las bacterias nitritooxidantes acaban adaptándose al nitrógeno amoniacal y cesan en su inhibición. Este problema condiciona todos los intentos de escalar este tipo de procesos a escala industrial.

Otro problema que presenta el tratamiento de un agua residual con alta carga de nitrógeno es la posibilidad que la concentración de nitrito que se acumule en el sistema llegue a inhibir la actividad de las bacterias amoniooxidantes y, por lo tanto, se paralice todo el proceso.

A pesar de los inconvenientes y la falta de conocimiento es reto conseguir que plantas depuradoras con eliminación biológica de nitrógeno vía nitrato trabajen con el proceso vía nitrito. Cualquier avance que se logre en ese sentido constituirá un ahorro de energía, aunque precise de un alto grado de capacitación técnica del personal que gestione la depuradora y una gran inversión en control del sistema. Este control debe constar de analizadores en línea que permitan monitorizar y controlar el proceso en tiempo real.

#### 7.2.2.3 Proceso SHARON (Single reactor High activity Ammonia Removal over Nitrite)

Uno de los sistemas biológicos más innovadores para nitrificar aguas residuales con alta carga de nitrógeno es el proceso SHARON (Hellings y col., 1998). Este proceso opera a alta temperatura (30-40 °C) y pH = 7-8. El tiempo de residencia celular (TRC) es igual al tiempo de residencia hidráulico (TRH) porque la elevada temperatura del proceso permite alcanzar altas velocidades de crecimiento celular. La elevada temperatura produce un segundo efecto. A temperaturas entre 5-20 °C, los microorganismos nitritooxidantes crecen más rápido que los amoniooxidantes, por lo que el amonio se oxida hasta nitrato. No obstante, a temperaturas superiores a 30 °C, ocurre lo contrario y los amoniooxidantes crecen más deprisa. Además, como el TRC es igual al TRH, fijando un adecuado TRH se consigue lavar los nitritooxidantes del sistema y trabajar sólo con amoniooxidantes, por lo que el nitrógeno amoniacal sólo se oxida hasta nitrito.

#### 7.2.2.4 Proceso combinado SHARON-ANAMMOX

Una mejora del proceso SHARON es su combinación con el proceso ANAMMOX (Jetten y col., 1999). El proceso ANAMMOX (Anoxic Ammonium Oxidation) consiste en la transformación de nitrito en nitrógeno gas en condiciones anóxicas utilizando el nitrógeno amoniacal como donador de electrones. Las bacterias que realizan este proceso son autótrofas, lo que significa que no se necesita una fuente de carbono orgánico. La combinación SHARON-ANAMMOX consiste en utilizar el efluente del proceso SHARON como afluente del proceso ANAMMOX. De esta manera sólo se necesitan 1.7 kg O<sub>2</sub>/kg N y no se precisa DQO, mientras que en un sistema biológico convencional se necesitan 4.6 kg O<sub>2</sub>/kg N y, aproximadamente, 4.5 kg DQO/kg N.

La tecnología SHARON-ANAMMOX tiene muchas posibilidades como tratamiento de aguas residuales con alta carga de nitrógeno amoniacal, pero su aplicación a escala industrial es todavía muy pequeña ya que es un proceso de reciente creación. Además, es un proceso altamente complejo que necesita un estricto control de las condiciones de operación. Estas dos características, novedad y complejidad, hacen poco viable su utilización actual como proceso industrial depuración.

### **7.3 DISEÑO DE UNA PLANTA DEPURADORA INDUSTRIAL**

#### **7.3.1 Producción de agua residual**

El caudal de las dos aguas residuales generadas en la empresa *Freixenet S.L.* varía a lo largo del año. En las tablas 7.1 y 7.2 se presentan las producciones de ambos efluentes industriales. Se puede observar que la producción más variable es la del agua residual amoniacal, cuyo caudal diario cambia hasta cuatro veces. Además, durante un periodo de un mes no se produce agua residual amoniacal. El diseño de la planta depuradora industrial debe prever estas variaciones estacionales ya que se requerirán estrategias específicas de actuación en la planta depuradora en cada uno de los cambios de producción.

Tabla 7.1. Producción de agua residual amoniacal.

<i>Periodo del año</i>	<i>Caudal (<math>m^3 \cdot d^{-1}</math>)</i>	<i>Caudal másico de nitrógeno (<math>kg \cdot d^{-1}</math>)</i>
Enero-Julio	105	700
Agosto	70	430
Septiembre	105	700
Octubre	0	0
Noviembre-Diciembre	70	430

Tabla 7.2. Producción de agua residual con materia orgánica.

<i>Periodo del año</i>	<i>Caudal (<math>m^3 \cdot d^{-1}</math>)</i>	<i>Caudal másico de DQO (<math>kg \cdot d^{-1}</math>)</i>
Enero-Julio	430	516
Agosto	270	324
Septiembre-Diciembre	430	516

### 7.3.2 Configuración de la planta depuradora industrial

La configuración escogida para el diseño de la depuradora industrial es un sistema de lodos activos con biomasas separadas, es decir, con dos etapas independientes, una primera de nitrificación y una segunda de desnitrificación. Para separar ambas etapas se necesitan dos sedimentadores.

La figura 7.2 muestra el diagrama de proceso de la planta depuradora. El volumen de reacción requerido para cada proceso biológico se ha dividido en dos reactores para facilitar la versatilidad del sistema y favorecer las labores de mantenimiento. En cada proceso se ha situado una arqueta (AR-1 y AR-2) que recibe todas las corrientes de entrada: afluentes y recirculaciones y las homogeniza antes de entrar a los reactores. La corriente de salida de cada arqueta se divide en dos corrientes de idéntico caudal que son los afluentes de cada reactor. Todas las corrientes de la planta depuradora se desplazan por gravedad excepto las recirculaciones de agua o de lodos.

El primer proceso, nitrificación, cuenta con dos reactores aerados (R-1 y R-2), un sedimentador (DE-1) y un tanque de homogeneización (T-1) para el agua residual

amoniacal. En cada reactor hay un lazo de control de pH que precisa de un sistema de adición de carbonato sólido, formado por un dosificador de tornillo sinfín y una tolva de almacenamiento (DO-1 y DO-2). Las corrientes que se mezclan en la arqueta AR-1 y que constituyen el afluente del sistema nitrificante son tres: el agua residual amoniacal (4), la recirculación de lodos (16) y una recirculación de parte del agua de salida del sistema desnitrificante (33). Con esta última corriente se recupera parte de la alcalinidad formada en la etapa de desnitrificación.

El segundo proceso, desnitrificación, cuenta con dos reactores (R-3 y R-4), un tanque de contacto aerobio (CA-1) y un sedimentador (DE-2). Los reactores desnitrificantes cuentan con la posibilidad de ser aerados porque estos reactores eran previamente unas balsas aeradas que se utilizaban en otro proceso. Para dar más versatilidad a la depuradora no se ha creído conveniente eliminar el sistema de aeración. En el contacto aerobio se produce el arrastre por aire del nitrógeno gas formado en la desnitrificación y, de esta manera, se evitan problemas de mala sedimentabilidad en el sedimentador.

Las corrientes que se mezclan en la arqueta AR-2 y que constituyen el afluente del sistema desnitrificante son seis: la salida del sistema nitrificante (14), el agua residual con materia orgánica (20), la fuente externa de carbono (22), la recirculación de lodos (36) y los retornos del agua clarificada en el secado de los lodos purgados (39 y 43). La corriente de agua residual con materia orgánica pasa por un pretratamiento, consistente en un filtro de reja (F-1), antes de llegar al sistema desnitrificante. La fuente externa de carbono se almacena en un depósito especial (T-2).

El sistema de secado de los lodos purgados está formado por un espesador-floculador (DE-3) y por una bomba centrífuga (C-1). La corriente de lodos concentrados que se obtiene del tratamiento de secado (41) se recoge en un contenedor que se vacía cada 2 días.

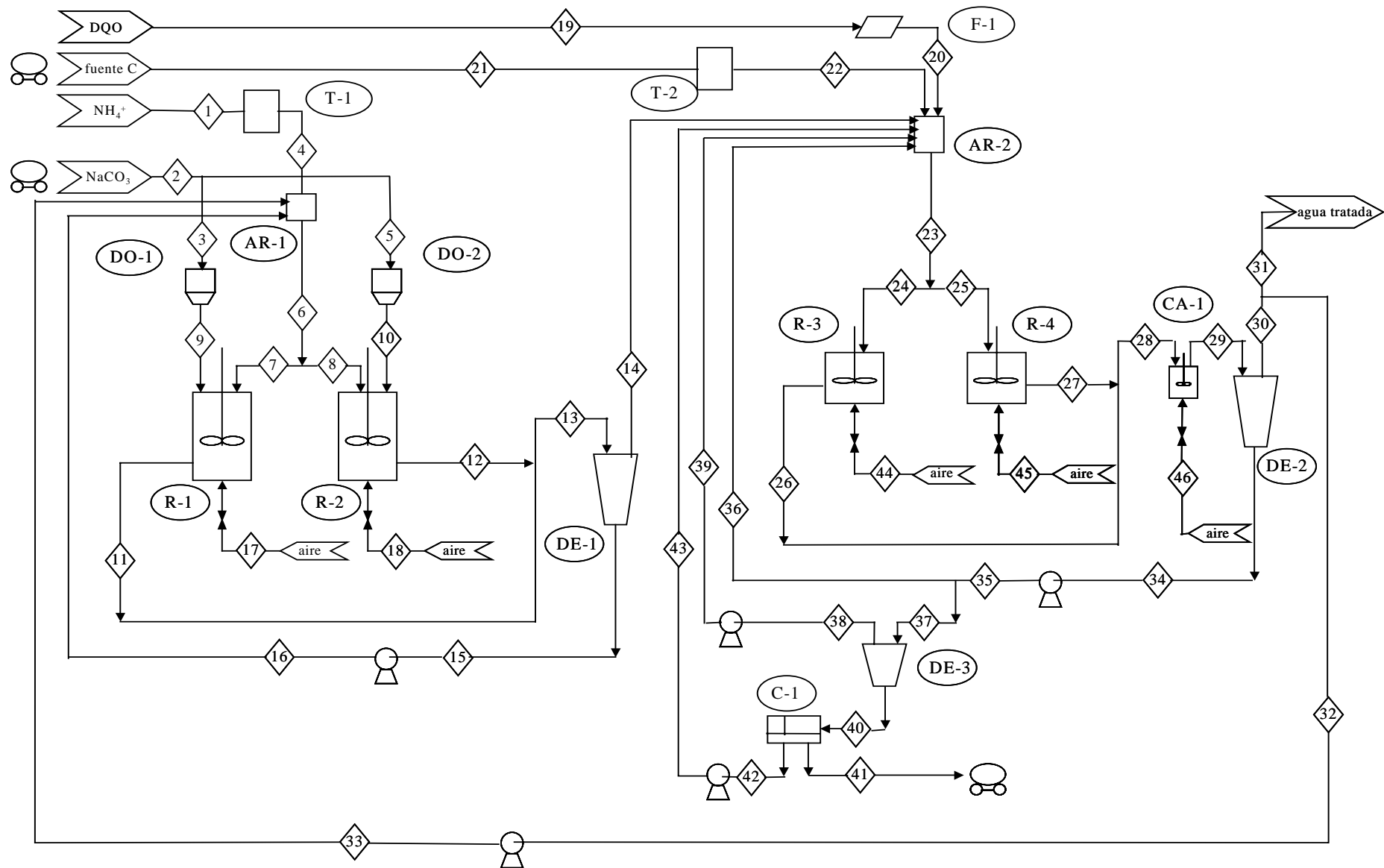


Figura 7.2. Diagrama de proceso de la depuradora industrial

### 7.3.3 Diseño de equipos

#### 7.3.3.1 Tanque de homogeneización (T-1)

El tanque de homogeneización debe almacenar la producción de agua residual amoniacal de un día y, de esta manera, controlar posibles incidentes puntuales acaecidos en el tratamiento físico-químico previo. En la tabla 7.3 se presentan los parámetros de diseño de este tanque:

Tabla 7.3. Parámetros de diseño del tanque de homogeneización.

Caudal máximo de agua amoniacal	105 m <sup>3</sup> .d <sup>-1</sup>
Tiempo de residencia hidráulico	1 d
Volumen	125 m <sup>3</sup>
Altura	5 m
Arista	5 m

#### 7.3.3.2 Reactores de nitrificación (R-1 y R-2)

El volumen necesario para el proceso de nitrificación se ha separado en dos reactores para conseguir flexibilidad en el tratamiento. La producción de agua residual amoniacal no es constante a lo largo del año, por lo que el funcionamiento de la planta depuradora se debe adecuar a cada periodo. Además, con dos reactores se pueden realizar con mayor facilidad las operaciones de mantenimiento.

Los reactores nitrificantes se han diseñado para las condiciones más desfavorables de temperatura y carga másica de nitrógeno (tabla 7.4):

Tabla 7.4. Condiciones de diseño de los reactores biológicos.

Mínima temperatura del agua en las balsas	12 °C
Máxima carga de nitrógeno	700 kg.d <sup>-1</sup>

El volumen de cada uno de los reactores nitrificantes es función de la velocidad de nitrificación y de la concentración de biomasa. La velocidad de nitrificación a 12 °C se puede conocer con el factor de temperatura determinado durante el estudio en planta piloto (capítulo 2):

$$r_{N_1} (12^\circ C) = r_{N_2} (15^\circ C) \cdot \theta^{(T_1 - T_2)} = 0.10 \cdot 1.14^{(12 - 15)} = 0.07 \text{ kgN} \cdot \text{kgSSV}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$$

La concentración de biomasa en el reactor se ha decidido en función del valor medio de la concentración de biomasa nitrificante existente en la planta piloto. En la figura 7.3 se presenta la concentración de biomasa en el sistema nitrificante a lo largo de 400 días de estudio. La concentración media de biomasa es de  $3633 \pm 1143 \text{ mg SSV} \cdot \text{l}^{-1}$ , mientras que la de sólidos totales es de  $8056 \pm 1632 \text{ mg SST} \cdot \text{l}^{-1}$ , por lo que el porcentaje medio de volátiles en el lodo nitrificante es un  $45 \pm 14 \%$ .

En función de estos datos se ha previsto una concentración de  $4000 \text{ mg SSV} \cdot \text{l}^{-1}$  en los reactores nitrificantes, con un porcentaje de sólidos volátiles respecto de sólidos totales del 50 %.

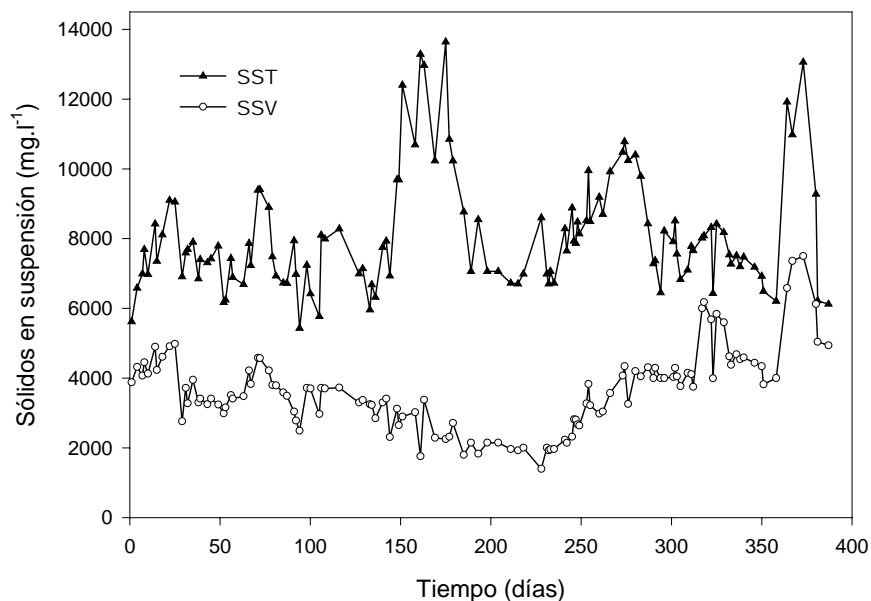


Figura 7.3. Concentración de biomasa del sistema nitrificante en planta piloto.

Finalmente, el volumen de nitrificación es:

$$\text{Volumen nitrificación} = 700 \frac{\text{kg N}}{d} \cdot \frac{\text{kg SSV} \cdot d}{0.07 \text{kg N}} \cdot \frac{m^3}{4 \text{kg SSV}} = 2500 m^3$$

Por lo tanto, cada reactor nitrificante debería tener un volumen de  $1250 \text{ m}^3$ . Teniendo en cuenta las condiciones más desfavorables, las dimensiones de un reactor cuadrado con un volumen de  $1350 \text{ m}^3$  son las presentadas en la tabla 7.5.

Tabla 7.5. Dimensiones del reactor.

Profundidad	6 m
Aristas	15 m

La salida de los reactores se realiza por rebosadero, y la entrada por conexión directa de tubería desde la arqueta al reactor.

Cada uno de los reactores nitrificantes cuenta con un sistema de aeración. Existen dos posibilidades para el sistema de aeración: difusores de aire con soplante o adición de oxígeno puro.

La adición de oxígeno puro tiene un mayor coste de explotación, mientras que la opción de difusores de aire requiere mayor mantenimiento. Este mantenimiento consiste en el vaciado del reactor biológico y limpieza de los difusores cada cierto periodo de tiempo, que puede ser de 2 a 3 años. La opción escogida es la de difusores de aire de burbuja fina ya que el mantenimiento puede realizarse con facilidad durante alguno de los periodos en los que disminuye el caudal de agua residual amoniacal. Durante estos periodos, la planta depuradora puede trabajar con un solo reactor nitrificante y en el otro se pueden realizar operaciones de mantenimiento.

El sistema de agitación consiste en dos agitadores sumergidos de 5 kW en cada reactor. Este sistema de agitación independiza la homogeneización del sistema de su aeración y, por lo tanto, permite una mayor flexibilidad del proceso.



Cálculo de la cantidad de oxígeno necesaria para la nitrificación.

Estequiométricamente se necesitan 4.57 kilogramos de oxígeno por cada kilogramo de nitrógeno oxidado. Teniendo en cuenta que la carga másica de nitrógeno es de 700 kg N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>.d<sup>-1</sup>, se puede determinar que la masa de oxígeno requerida por unidad de tiempo ( $R_n$ ) para satisfacer la oxidación de nitrógeno durante la reacción de nitrificación es la siguiente:

$$R_n = 700 \frac{\text{kg N-NH}_4^+}{d} \cdot \frac{4.57 \text{kg O}_2}{\text{kg N-NH}_4^+} = 3200 \frac{\text{kg O}_2}{d}$$

Cálculo de la cantidad de carbonato sódico que debe adicionarse para la nitrificación.

El agua residual amoniacal no contiene suficiente alcalinidad para nitrificar 700 kg N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>.d<sup>-1</sup> por lo que es necesario una fuente externa de alcalinidad. Esta adición de alcalinidad se realiza con un control de pH que añade carbonato sódico sólido. Para calcular la cantidad diaria de carbonato sódico necesaria se realiza un balance de materia para el carbonato en la planta depuradora. En la figura 7.4 se representa un esquema de la planta depuradora con las diferentes corrientes de entrada y salida de carbonato y los puntos en los que hay consumo y generación de carbonato.

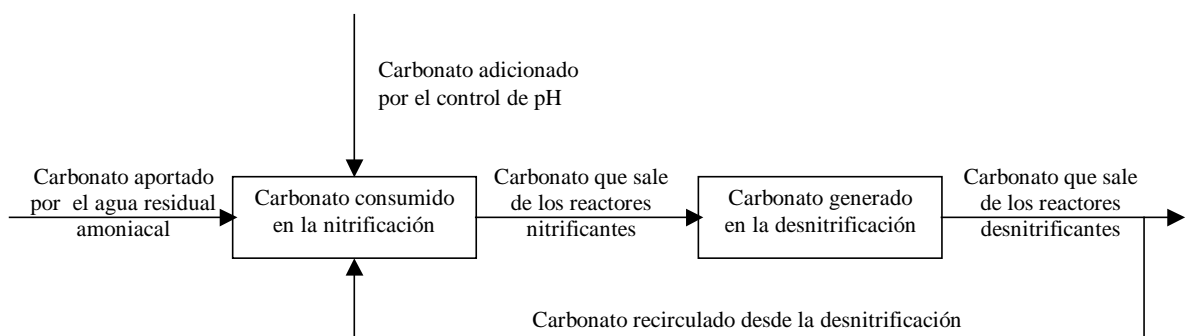


Figura 7.4. Balance de materia para el carbonato en la planta depuradora.

*Carbonato consumido en la nitrificación.*

El carbonato consumido en la nitrificación se calcula a partir de la estequiometría de la reacción de nitrificación. En dicha reacción se consume un mol de carbonato por cada mol de nitrógeno amoniacal oxidado.

$$700 \frac{\text{kg } N - \text{NH}_4^+}{d} \cdot \frac{1 \text{ kmol } N - \text{NH}_4^+}{14 \text{ kg } N - \text{NH}_4^+} \cdot \frac{1 \text{ kmol } \text{Na}_2\text{CO}_3}{1 \text{ kmol } N - \text{NH}_4^+} \cdot \frac{106 \text{ kg } \text{Na}_2\text{CO}_3}{1 \text{ kmol } \text{Na}_2\text{CO}_3} = 5300 \frac{\text{kg } \text{Na}_2\text{CO}_3}{d}$$

*Carbonato generado en la desnitrificación.*

En la reacción de desnitrificación se genera alcalinidad. La cantidad de carbonato formado es función de la estequiometría de la reacción de desnitrificación. Esta reacción es específica para cada fuente de carbono, por lo que la cantidad de carbonato producido depende de la fuente de carbono empleada.

Mezcla de etanol:

$$700 \frac{\text{kg } N - \text{NH}_4^+}{d} \cdot \frac{1 \text{ kmol } \text{NO}_3^-}{14 \text{ kg } N - \text{NH}_4^+} \cdot \frac{0.714 \text{ kmol } \text{NaHCO}_3}{1 \text{ kmol } \text{NO}_3^-} \cdot \frac{1 \text{ kmol } \text{Na}_2\text{CO}_3}{2 \text{ kmol } \text{NaHCO}_3} \cdot \frac{106 \text{ kg } \text{Na}_2\text{CO}_3}{1 \text{ kmol } \text{Na}_2\text{CO}_3} = 1892 \frac{\text{kg } \text{Na}_2\text{CO}_3}{d}$$

Mezcla de metanol:

$$700 \frac{\text{kg } N - \text{NH}_4^+}{d} \cdot \frac{1 \text{ kmol } \text{NO}_3^-}{14 \text{ kg } N - \text{NH}_4^+} \cdot \frac{0.76 \text{ kmol } \text{NaHCO}_3}{1 \text{ kmol } \text{NO}_3^-} \cdot \frac{1 \text{ kmol } \text{Na}_2\text{CO}_3}{2 \text{ kmol } \text{NaHCO}_3} \cdot \frac{106 \text{ kg } \text{Na}_2\text{CO}_3}{1 \text{ kmol } \text{Na}_2\text{CO}_3} = 2014 \frac{\text{kg } \text{Na}_2\text{CO}_3}{d}$$

*Carbonato aportado por el agua residual amoniacal.*

La concentración de bicarbonato en el afluente amoniacal tiene un valor medio de  $2.0 \text{ kg } \text{HCO}_3^- \cdot \text{m}^{-3}$ . Con esta concentración y el caudal de agua amoniacal,  $105 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ , se puede calcular la cantidad de carbonato aportado por esta corriente.

$$105 \frac{\text{m}^3}{d} \cdot \frac{2.0 \text{ kg } \text{HCO}_3^-}{\text{m}^3} \cdot \frac{1 \text{ kmol } \text{HCO}_3^-}{61 \text{ kg } \text{HCO}_3^-} \cdot \frac{1 \text{ kmol } \text{Na}_2\text{CO}_3}{2 \text{ kmol } \text{HCO}_3^-} \cdot \frac{106 \text{ kg } \text{Na}_2\text{CO}_3}{1 \text{ kmol } \text{Na}_2\text{CO}_3} = 182 \frac{\text{kg } \text{Na}_2\text{CO}_3}{d}$$

*Carbonato que sale de los reactores nitrificantes.*

Debido a que el control de pH por adición de carbonato sódico del proceso de nitrificación mantiene el valor de pH en 7.5, la concentración de bicarbonato de los reactores nitrificantes se mantiene constante en un valor de  $2.1 \text{ kg HCO}_3^- \cdot \text{m}^{-3}$ . Teniendo en cuenta que el caudal de salida del decantador de nitrificación es de  $630 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$  se puede calcular la cantidad de carbonato que sale de los reactores de nitrificación.

$$630 \frac{\text{m}^3}{\text{d}} \cdot \frac{2.1 \text{ kg HCO}_3^-}{\text{m}^3} \cdot \frac{1 \text{ kmol HCO}_3^-}{61 \text{ kg HCO}_3^-} \cdot \frac{1 \text{ kmol Na}_2\text{CO}_3}{2 \text{ kmol HCO}_3^-} \cdot \frac{106 \text{ kg Na}_2\text{CO}_3}{1 \text{ kmol Na}_2\text{CO}_3} = 1150 \frac{\text{kg Na}_2\text{CO}_3}{\text{d}}$$

*Carbonato que sale de los reactores desnitrificantes.*

Con el carbonato generado en la desnitrificación y el procedente de los reactores nitrificantes, se puede determinar la cantidad de carbonato en la salida de los reactores desnitrificantes. El carbonato aportado por el efluente con materia orgánica es despreciable.

Mezcla de etanol:

$$S = E + G = 1150 \frac{\text{kg Na}_2\text{CO}_3}{\text{d}} + 1892 \frac{\text{kg Na}_2\text{CO}_3}{\text{d}} = 3042 \frac{\text{kg Na}_2\text{CO}_3}{\text{d}}$$

Mezcla de metanol:

$$S = E + G = 1150 \frac{\text{kg Na}_2\text{CO}_3}{\text{d}} + 2014 \frac{\text{kg Na}_2\text{CO}_3}{\text{d}} = 3164 \frac{\text{kg Na}_2\text{CO}_3}{\text{d}}$$

*Carbonato recirculado desde la desnitrificación.*

Para aprovechar parte de la alcalinidad generada en la desnitrificación y disminuir la cantidad de carbonato sódico adicionado se recircula una parte del agua de salida del sedimentador del sistema desnitrificante hasta los reactores nitrificantes. Se ha decidido recircular un caudal 5 veces superior al caudal de agua residual amoniacal. Este caudal

de recirculación afecta a diversos aspectos del diseño: cantidad de carbonato adicionado diariamente, superficie de los sedimentadores, caudal de los equipos de bombeo y control del proceso. Por este motivo, el caudal de recirculación elegido es un valor de compromiso entre todos estos aspectos del diseño.

El caudal de salida del sedimentador de desnitrificación es  $1062 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$  y el de recirculación de  $525 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ . Con estos datos se puede calcular la cantidad de carbonato recirculado.

Mezcla de etanol:

$$3042 \frac{\text{kg Na}_2\text{CO}_3}{\text{d}} \cdot \frac{1 \text{ d}}{1062 \text{ m}^3} = 2.9 \frac{\text{kg Na}_2\text{CO}_3}{\text{m}^3}$$

$$525 \frac{\text{m}^3}{\text{d}} \cdot 2.9 \frac{\text{kg Na}_2\text{CO}_3}{\text{m}^3} = 1523 \frac{\text{kg Na}_2\text{CO}_3}{\text{d}}$$

Mezcla de metanol:

$$3164 \frac{\text{kg Na}_2\text{CO}_3}{\text{d}} \cdot \frac{1 \text{ d}}{1062 \text{ m}^3} = 3.0 \frac{\text{kg Na}_2\text{CO}_3}{\text{m}^3}$$

$$525 \frac{\text{m}^3}{\text{d}} \cdot 3.0 \frac{\text{kg Na}_2\text{CO}_3}{\text{m}^3} = 1575 \frac{\text{kg Na}_2\text{CO}_3}{\text{d}}$$

*Carbonato adicionado por el control de pH.*

Finalmente, el carbonato que es necesario adicionar mediante el control de pH es igual al carbonato necesario para la nitrificación menos el carbonato aportado por el agua residual amoniacal y el recirculado desde la desnitrificación.

Mezcla de etanol:

$$5300 \frac{\text{kg Na}_2\text{CO}_3}{\text{d}} - 1523 \frac{\text{kg Na}_2\text{CO}_3}{\text{d}} - 182 \frac{\text{kg Na}_2\text{CO}_3}{\text{d}} = 3595 \frac{\text{kg Na}_2\text{CO}_3}{\text{d}} \approx 68\% \text{ del total necesario}$$

Mezcla de metanol:

$$5300 \frac{\text{kg } Na_2CO_3}{d} - 1575 \frac{\text{kg } Na_2CO_3}{d} - 182 \frac{\text{kg } Na_2CO_3}{d} = 3543 \frac{\text{kg } Na_2CO_3}{d} \approx 67\% \text{ del total necesario}$$

### 7.3.3.3 Reactores de desnitrificación (R-3 y R-4)

Como reactores de desnitrificación se ha decidido utilizar dos balsas existentes en la empresa que funcionan como tanques de homogeneización del agua residual con materia orgánica. Cada una de estas balsas tiene un volumen de 300 m<sup>3</sup>.

El volumen de reactor necesario para la desnitrificación se ha calculado para las mismas condiciones de temperatura y carga másica de nitrógeno que los reactores nitrificantes. El volumen de cada uno de los reactores desnitrificantes es función de la velocidad de desnitrificación y de la concentración de biomasa.

La velocidad de desnitrificación depende de la temperatura y de la fuente de carbono externa utilizada. En la planta depuradora industrial se pueden llegar a utilizar dos fuentes de carbono externas diferentes: un residuo de alcoholera, formado mayoritariamente por etanol y una mezcla de metanol con acetona y alcohol isopropílico. La velocidad de desnitrificación con cada una de estas fuentes de carbono a 12 °C se puede conocer con el factor de temperatura determinado durante el estudio en planta piloto (capítulo 3):

Mezcla de etanol:

$$r_{D1} (12^\circ C) = r_{D2} (20^\circ C) \cdot \theta^{(T_1 - T_2)} = 0.64 \cdot 1.09^{(12 - 20)} = 0.32 \text{ kgN.kgSSV}^{-1} \cdot d^{-1}$$

Mezcla de metanol:

$$r_{D1} (12^\circ C) = r_{D2} (25^\circ C) \cdot \theta^{(T_1 - T_2)} = 0.17 \cdot 1.09^{(12 - 25)} = 0.06 \text{ kgN.kgSSV}^{-1} \cdot d^{-1}$$

La concentración de biomasa en el reactor se ha decidido en función del valor medio de la concentración de biomasa desnitrificante existente en la planta piloto. En la figura 7.5 se presenta la concentración de biomasa en el sistema desnitrificante a lo largo de 400 días de estudio. La concentración media de biomasa es de  $6968 \pm 1544 \text{ mg SSV.l}^{-1}$ ,

mientras que la de sólidos totales es de  $12851 \pm 3403 \text{ mg SST.l}^{-1}$ , por lo que el porcentaje medio de volátiles en el lodo nitrificante es un  $55 \pm 10 \%$ . En función de estos datos se ha previsto una concentración de  $7000 \text{ mg SSV.l}^{-1}$  en los reactores desnitrificantes, con un porcentaje de sólidos volátiles respecto de sólidos totales del  $55 \%$ .

Finalmente, el volumen de desnitrificación necesario es:

Mezcla de etanol:

$$\text{Volumen desnitrificación} = 700 \frac{\text{kg N}}{d} \cdot \frac{\text{kg SSV} \cdot d}{0.32 \text{kg N}} \cdot \frac{\text{m}^3}{7 \text{kg SSV}} = 313 \text{m}^3$$

Mezcla de metanol:

$$\text{Volumen desnitrificación} = 700 \frac{\text{kg N}}{d} \cdot \frac{\text{kg SSV} \cdot d}{0.06 \text{kg N}} \cdot \frac{\text{m}^3}{7 \text{kg SSV}} = 1667 \text{m}^3$$

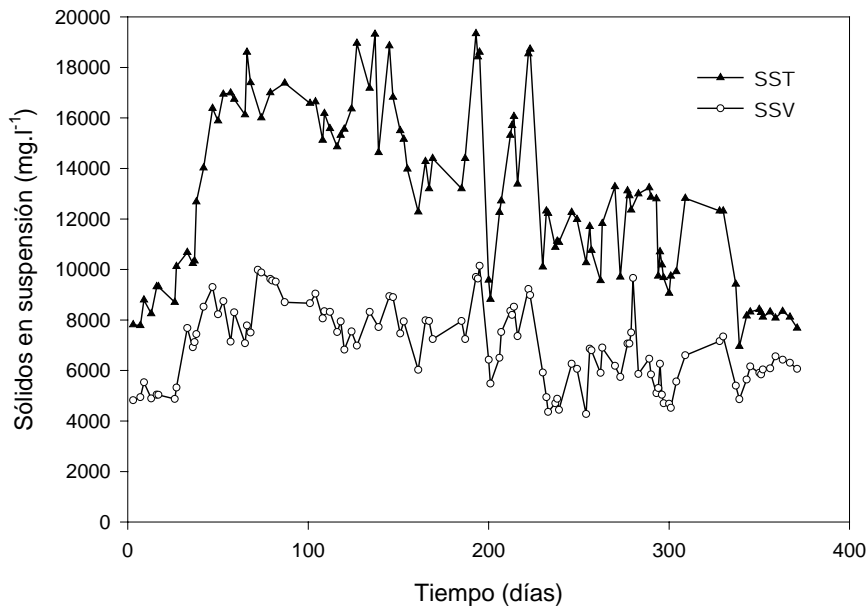


Figura 7.5. Concentración de biomasa del sistema desnitrificante en planta piloto.

Si se utiliza la mezcla de etanol, cada reactor desnitrificante tiene un volumen de  $157 \text{ m}^3$ . Como cada una de las balsas existentes tiene  $300 \text{ m}^3$  de volumen, el sistema desnitrificante tiene un margen de seguridad de casi un  $200 \%$ .

Empleando la mezcla de metanol, cada reactor desnitrificante tiene un volumen de 834 m<sup>3</sup>. Esto significa que esta fuente de carbono no se puede utilizar en condiciones de alta carga y baja temperatura. Para conocer a partir de que temperatura se puede utilizar esta fuente de carbono en condiciones de máxima carga se calcula la velocidad de desnitrificación mínima necesaria:

$$\text{Velocidad de desnitrificación} = 700 \frac{\text{kg N}}{\text{d}} \cdot \frac{\text{m}^3}{7 \text{kg SSV}} \cdot \frac{1}{600 \text{m}^3} = 0.17 \frac{\text{kg N}}{\text{kg SSV} \cdot \text{d}}$$

Esta es la velocidad de desnitrificación que se alcanza a 25 °C (capítulo 3), por lo que sólo con temperaturas cercanas o superiores a 25 °C se puede utilizar como única fuente de carbono externa la mezcla de metanol.

La salida de los reactores se realiza por rebosadero, y la entrada por conexión directa de tubería desde la arqueta al reactor. Para transformar las balsas de homogeneización en reactores de desnitrificación deben colocarse dos agitadores sumergidos en cada reactor. Cada uno de estos agitadores tiene 1.5 kW de potencia. Los sistemas de aeración existentes en las balsas no son necesarios para el proceso de desnitrificación, pero se ha optado por no desmantelarlos ya que pueden permitir una mayor versatilidad en el proceso.

#### Cálculo de la cantidad de fuente de carbono externa que debe adicionarse para la desnitrificación.

##### *Cantidad de materia orgánica aportada por el agua residual.*

Una parte de la materia orgánica necesaria para el proceso de desnitrificación es aportada por uno de los dos efluentes tratados en la depuradora. Esta corriente tiene un caudal 430 m<sup>3</sup>.d<sup>-1</sup> y una concentración media de 1.2 kg DQO.m<sup>-3</sup>, lo que equivale a:

$$430 \frac{\text{m}^3}{\text{d}} \cdot \frac{1.2 \text{ kg DQO}}{\text{m}^3} = 516 \frac{\text{kg DQO}}{\text{d}}$$

Como esta materia orgánica es principalmente etanol, se puede calcular la cantidad de nitrógeno desnitrificado utilizando la relación DQO/N obtenida para el etanol experimentalmente en planta piloto (capítulo 3):

$$516 \frac{\text{kg DQO}}{d} \cdot \frac{\text{kg N}}{4.3 \text{ kg DQO}} = 120 \frac{\text{kg N}}{d}$$

Por lo tanto, se necesita una fuente de carbono externa para desnitrificar:

$$700 \frac{\text{kg N}}{d} - 120 \frac{\text{kg N}}{d} = 580 \frac{\text{kg N}}{d}$$

*Cantidad de fuente carbono externa necesaria.*

Para calcular la cantidad fuente de carbono externa necesaria en el proceso de desnitrificación se utilizan los datos de la tabla 7.6:

Tabla 7.6. Características de las fuentes externas de carbono.

	<i>Residuos de destilación</i>	<i>Mezcla de metanol</i>
Relación DQO/N experimental necesaria para la desnitrificación	4.6	3.9
Concentración DQO (kg.l <sup>-1</sup> )	1.4	0.9

Mezcla de etanol:

$$580 \frac{\text{kg N}}{d} \cdot \frac{4.6 \text{ kg DQO}}{\text{kg N}} \cdot \frac{\text{m}^3}{1400 \text{ kg N}} = 1.91 \frac{\text{m}^3 \text{ mezcla } \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}}{d}$$

Mezcla de metanol:

$$580 \frac{\text{kg N}}{d} \cdot \frac{3.9 \text{ kg DQO}}{\text{kg N}} \cdot \frac{\text{m}^3}{900 \text{ kg N}} = 2.51 \frac{\text{m}^3 \text{ mezcla } \text{CH}_3\text{OH}}{d}$$



#### 7.3.3.4 Tanque de contacto aerobio (CA-1)

El contacto aeróbico CA-1 está situado entre los reactores de desnitrificación y el decantador del sistema desnitrificante. Es un tanque agitado, con entrada de aire por la parte inferior para provocar el desprendimiento del nitrógeno gas atrapado en los flóculos biológicos y evitar posteriores problemas de sedimentación en el decantador. En la tabla 7.7 se presentan los parámetros de diseño del contacto aerobio.

Tabla 7.7. Parámetros de diseño del contacto aerobio.

Caudal máximo de entrada	1063 m <sup>3</sup> .d <sup>-1</sup>
Tiempo de residencia hidráulico	3 h
Volumen	180 m <sup>3</sup>
Altura	5 m
Arista	6 m

La aeración se realiza mediante un grupo soplante y el equipo de distribución de aire en el fondo del tanque está formado por difusores de burbuja fina.

#### 7.3.3.5 Sedimentadores de los sistemas nitrificante y desnitrificante (DE-1 y DE-2)

La separación de los sólidos en suspensión biológicos presentes en los reactores de nitrificación y desnitrificación se realiza en un sedimentador circular. La elección del factor de carga o velocidad superficial para el diseño del sedimentador se puede hacer con una serie de criterios empíricos utilizados por diversos organismos de investigación:

EPA (Environmental Protection Agency, USA):

El factor de carga debe encontrarse entre 0.68 y 1.36 m<sup>3</sup>.m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup>

ATV (Technical Federation for Waste Water, Germany):

El factor de carga es función de la concentración de sólidos ( $X_t$  en kg.m<sup>-3</sup>) y el índice volumétrico de fangos ( $IVFD$  en ml.g<sup>-1</sup>):

$$v_{\phi} = \frac{2400}{(X_t \cdot IVFD)^{1.34}} \quad \text{donde, } v_{\phi} < 1.6 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$$

STORA (Research Foundation for Waste Water Pollution Control, Netherlands):

El factor de carga es función de la concentración de sólidos ( $X_t$  en  $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ) y el índice volumétrico de fangos ( $IVFD$  en  $\text{ml} \cdot \text{g}^{-1}$ ):

$$v_{\phi} = \frac{1}{3} + \frac{200}{(X_t \cdot IVFD)} \quad \text{donde, } v_{\phi} < 2.0 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$$

En dos de estos criterios empíricos, el factor de carga depende del IVFD por lo que se ha realizado un seguimiento de este parámetro en planta piloto. En la figura 7.3 se representa el IVFD obtenido en los sistemas nitrificante y desnitrificante a lo largo de 400 días. El valor medio del IVFD del sistema nitrificante es  $32 \pm 19 \text{ ml} \cdot \text{g}^{-1}$ , con un valor máximo de  $51 \text{ ml} \cdot \text{g}^{-1}$ . El IVFD medio del sistema desnitrificante es  $66 \pm 24 \text{ ml} \cdot \text{g}^{-1}$ , con un valor máximo de  $96 \text{ ml} \cdot \text{g}^{-1}$ .

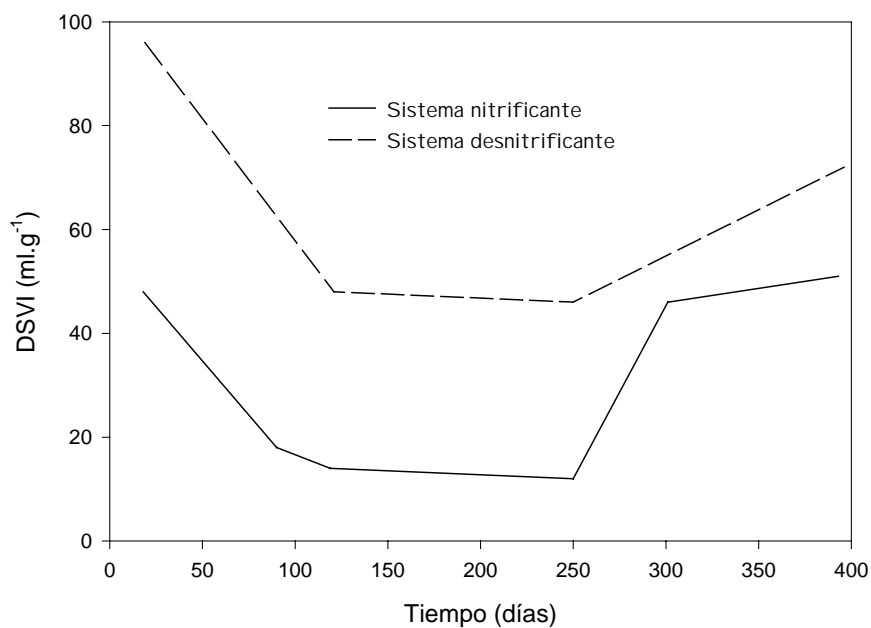


Figura 7.3. Valor del IVFD en los sistemas nitrificante y desnitrificante en planta piloto.

Se ha calculado el factor de carga según los criterios ATV y STORA. Para hacer un diseño conservativo se ha utilizado el valor máximo de IVFD obtenido en cada uno de los dos sistemas. Del rango de factores de carga sugeridos por el criterio EPA se ha

escogido el más restrictivo. En la tabla 7.8 se presentan los valores de factor de carga para cada uno de los dos sedimentadores.

Tabla 7.8. Valor del factor de carga según los criterios EPA, ATV y STORA.

<i>Sistema</i>	$X_t$ ( $kg.m^{-3}$ )	<i>IVFD</i> ( $ml.g^{-1}$ )	<i>Factor de carga</i> <i>EPA</i> ( $m^3.m^{-2}.h^{-1}$ )	<i>Factor de carga</i> <i>ATV</i> ( $m^3.m^{-2}.h^{-1}$ )	<i>Factor de carga</i> <i>STORA</i> ( $m^3.m^{-2}.h^{-1}$ )
Nitrificante	8	51	0.68	0.76	0.17
Desnitrificante	13	96	0.68	0.82	0.49

Finalmente, se ha elegido como factor de carga de diseño para los dos sedimentadores, un valor de  $0.35 m^3.m^{-2}.h^{-1}$ . Este factor es más restrictivo que los factores sugeridos por los tres criterios empíricos para el sedimentador desnitrificante y sólo es menos restrictivo que el factor de carga sugerido por el criterio STORA para el sedimentador nitrificante. En las tablas 7.9 y 7.10 se presentan los parámetros de diseño de ambos sedimentadores.

Tabla 7.9. Parámetros de diseño del sedimentador del sistema nitrificante.

Caudal máximo de entrada	$1260 m^3.d^{-1}$
Caudal máximo de salida	$630 m^3.d^{-1}$
Factor de carga o velocidad superficial	$0.35 m^3.m^{-2}.h^{-1}$
Área sedimentación	$75 m^2$
Diámetro	10 m
Altura	4 m
Tiempo de residencia hidráulico	5.7 h
Carga máxima de sólidos	$5.6 kg.m^{-2}.h^{-1}$
Pendiente de fondo	8 %

Tabla 7.10. Parámetros de diseño del sedimentador del sistema desnitrificante.

Caudal máximo de entrada	2214 m <sup>3</sup> .d <sup>-1</sup>
Caudal máximo de salida	1107 m <sup>3</sup> .d <sup>-1</sup>
Factor de carga o velocidad superficial	0.35 m <sup>3</sup> .m <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup>
Área sedimentación	132 m <sup>2</sup>
Diámetro	13 m
Altura	4 m
Tiempo de residencia hidráulico	5.7 h
Carga máxima de sólidos	9.1 kg.m <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup>
Pendiente de fondo	8 %

Cada sedimentador cuenta con un puente diametral circular. Estos puentes están accionados por un motor reductor de 1 CV y están dotados de rasquetas de recogida de fangos decantados.

El agua llega a través de una tubería de 250 mm de diámetro a la zona central del fondo del sedimentador, asciende verticalmente y descarga a través de una campana deflectora, que mejora notablemente el rendimiento de la decantación.

El agua clarificada escapa por la parte superior vertiendo en un canal, construido a lo largo de todo el perímetro, a través de un vertedero de entallas triangulares de 60° y 60 mm de altura, protegido con pantalla de detención de flotantes. De esta manera se evita la creación de corrientes preferenciales de salida.

#### 7.3.3.6 Deshidratación de lodos

El sistema de deshidratación de los lodos purgados de la planta depuradora está formado por dos equipos: un espesador-floculador y una centrífuga. Con este tratamiento se reduce el contenido en agua de la corriente de lodos purgados desde el 98 % al 70 %. El agua extraída de los lodos se retorna al proceso de depuración. En la figura 7.6 se representa un esquema de este proceso.

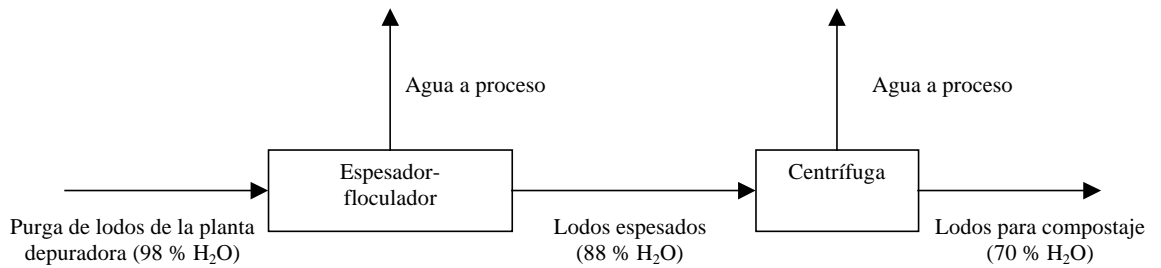


Figura 7.6. Esquema del proceso de deshidratación de lodos.

### Espeador-floculador (DE-3)

El espeador-floculador trata la purga de lodos de los sistemas nitrificante y desnitrificación con el objetivo de eliminar parte del agua y espesar los lodos. Con esta instalación se consigue reducir un 10 % el contenido en agua de los lodos purgados, desde el 98 % al 88 %. De esta manera se aumenta la efectividad de la posterior deshidratación. En la tabla 7.11 se especifican los caudales y el contenido en agua de cada una de las corrientes de entrada y salida del equipo.

Tabla 7.11. Corrientes de entrada y salida del espeador-floculador.

Corriente	Caudal ( $\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ )	Contenido en agua (%)
Purga de lodos	35	98
Agua a proceso	29.2	100
Lodos espesados	5.8	88

### Centrífuga (C-1)

Este equipo reduce el grado de humedad del lodo al 70 % y permite una gestión más económica del residuo. En la tabla 7.12 se especifican los caudales y el contenido en agua de cada una de las corrientes de entrada y salida del equipo. Se puede observar que el residuo final de la planta depuradora es una corriente de  $2.3 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$  de lodos con un contenido en agua del 70 %.

Tabla 7.12. Corrientes de entrada y salida de la centrífuga.

Corriente	Caudal (m <sup>3</sup> .d <sup>-1</sup> )	Contenido en agua (%)
Lodos espesados	5.8	88
Agua a proceso	3.7	100
Lodos para compostaje	2.3	70

Los lodos deshidratados se retiran cada dos días de la depuradora y se envían a compostaje o se emplean como abono agrícola.

## 7.4 BALANCE ECONÓMICO

Finalmente, se hace un estudio económico comparativo entre varios de los métodos discutidos. Este estudio económico consta de referencias bibliográficas en las que se comparan varias alternativas e incluye el balance económico de la alternativa propuesta en este trabajo.

### 7.4.1 Balance económico del proyecto

En este apartado se presenta el balance económico del proyecto de construcción y explotación de la planta depuración de la empresa *Freixenet S.A.* En la tabla 7.13 se puede observar el coste total del inmovilizado del proyecto. Este coste total es la suma de dos partidas: la obra civil y el equipamiento e instalación eléctrica. Ambos costes han sido determinados por las dos ingenierías encargadas por la empresa *Freixenet S.A.* de la construcción de cada apartado.

Tabla 7.13. Coste del inmovilizado

<i>Inmovilizado</i>	<i>Coste total (Mptas)</i>	<i>Coste total (Meuros)</i>
Obra civil	70	0.421
Equipamiento e instalación eléctrica	81	0.487

El coste total de explotación de la planta depuradora es la suma de tres partidas: reactivos, potencia instalada y aeración. No se han considerado algunos gastos como el transporte de los lodos producidos hasta la planta de compostaje. En la tabla 7.14 se cuantifica el coste diario de reactivos de la planta depuradora. El coste diario en reactivos es la suma del gasto en fuente de carbono (mezcla de etanol o mezcla de metanol) y el carbonato sódico.

En la tabla 7.15 se presenta el coste total de la potencia instalada. En el cálculo de la potencia instalada no se incluye la potencia de la aeración de los reactores nitrificantes porque el consumo de la aeración del sistema nitrificante se considera en otro apartado. Además, se ha supuesto el funcionamiento de todos los equipos durante 24 horas al día.

Tabla 7.14. Coste de reactivos.

<i>Reactivo</i>	<i>Consumo (kg.d<sup>-1</sup>)</i>	<i>Coste unitario (ptas.kg<sup>-1</sup>)</i>	<i>Coste unitario (euros.kg<sup>-1</sup>)</i>	<i>*Coste total (ptas.d<sup>-1</sup>)</i>	<i>*Coste total (ptas.d<sup>-1</sup>)</i>
Mezcla de etanol	1602	8	0.048	12816	77.0
Mezcla de metanol	2259	8	0.048	18072	108.6
Carbonato sódico	3595	30	0.180	107850	648.2

\* Este coste se ha calculado para las condiciones de máxima capacidad de tratamiento.

Tabla 7.15. Coste de la potencia instalada.

<i>Potencia instalada (kW)</i>	<i>Coste unitario (ptas/kW.h)</i>	<i>Coste unitario (euros/kW.h)</i>	<i>Coste total (ptas.d<sup>-1</sup>)</i>	<i>Coste total (euros.d<sup>-1</sup>)</i>
40	14	0.084	13440	80.8

En la tabla 7.16 se calcula el gasto diario en aeración del sistema nitrificante. El coste diario total de explotación, suponiendo que se utiliza la mezcla de etanol como fuente de carbono, asciende a 162906 ptas (977.4 euros). El 66 % de este coste total es debido al carbonato sódico utilizado como fuente de alcalinidad.

Tabla 7.16. Coste de la aeración del sistema nitrificante.

<i>Equipo de aeración</i>	<i>Coste unitario (ptas/kgO<sub>2</sub>)</i>	<i>Coste unitario (euros/kgO<sub>2</sub>)</i>	<i>Coste total (ptas.d<sup>-1</sup>)</i>	<i>Coste total (euros.d<sup>-1</sup>)</i>
Soplante	9	0.054	28800	173.1

### 7.4.2 Comparación económica con otros tratamientos alternativos

Wilson y col., (1981) realizan una comparación de costes entre varios procesos de eliminación de nitrógeno en aguas residuales de baja carga. Estudian tres alternativas biológicas y tres alternativas físico-químicas. Las tres alternativas biológicas son sistemas de lodos activos con diferentes configuraciones. En primer lugar, un proceso con biomasa separada que consta de un sistema aerado de eliminación de materia orgánica y nitrificación y otro sistema de desnitrificación. Luego, un sistema de biomasa conjunta con eliminación de nitrógeno por post-desnitrificación y, finalmente, otro sistema de biomasa conjunta con eliminación de nitrógeno por pre-desnitrificación. Las alternativas físico-químicas son: un sistema de intercambio iónico con clinoptilolita, una torre de absorción por aire y una balsa de absorción forzada. En la tabla 7.17 se presenta el coste comparativo de las seis alternativas.

Tabla 7.17. Coste comparativo de diferentes procesos de eliminación de nitrógeno (Wilson y col., 1981).

	<i>Procesos biológicos</i>			<i>Procesos físico-químicos</i>		
	<i>Biomasa separada</i>	<i>Biomasa conjunta con post-DN</i>	<i>Biomasa conjunta con pre-DN</i>	<i>Intercambio iónico</i>	<i>Torre de absorción</i>	<i>Balsa de absorción</i>
Coste comparativo	1.10	1.03	1.00	1.54	1.32	1.44

Se puede observar en la tabla 7.17 que los procesos biológicos son todos más económicos que los físico-químicos. Dentro de los procesos físico-químicos, el más económico es la torre de absorción por aire y dentro de los biológicos, el más económico es el proceso con biomasa conjunta con pre-desnitrificación, aunque no existen grandes diferencias entre los tres considerados.

Teichgräber y Stein, (1994) hacen una comparación entre dos sistemas de eliminación de nitrógeno para el tratamiento de un agua residual con alta carga de nitrógeno. Los dos sistemas son: un proceso biológico de biomasa conjunta con pre-desnitrificación y un proceso de absorción con vapor. Con ambos sistemas se obtienen eficacias de eliminación mayores de un 90 % y su aplicación industrial es posible en ambos casos.



En la tabla 7.18 se presentan los costes de ambos procesos en función del caudal tratado. Se puede observar que el proceso biológico es más económico que la absorción por vapor. Además, debe tenerse en cuenta el residuo generado en ambos procesos. En el tratamiento biológico se produce un exceso de lodo biológico que debe ser secado y tratado. En el proceso de absorción se produce una corriente de nitrógeno amoniacal concentrado. Si se escoge esta alternativa se tiene que prever el destino final de esta corriente.

Tabla 7.18. Coste comparativo de dos procesos de eliminación de nitrógeno (Teichgräber y Stein, 1994).

<i>Proceso</i>	<i>Caudal tratado (m<sup>3</sup>.d<sup>-1</sup>)</i>	<i>*Coste (ptas/kgN)</i>	<i>*Coste (euros/kgN)</i>
Absorción por vapor	9500	552	3.32
	4300	763	4.59
Tratamiento biológico	9500	505	3.04
	4300	555	3.34

\* Valor actualizado al año 2000

En la tabla 7.19 se compara el coste de depuración del agua residual industrial estudiada utilizando diversos procesos diferentes.

Tabla 7.19. Comparación del coste del tratamiento del agua residual industrial estudiada por diversos procesos de eliminación de nitrógeno.

<i>Proceso</i>	<i>*Coste (ptas/kgN)</i>	<i>*Coste (euros/kgN)</i>	<i>Gasto anual (Mptas)</i>	<i>Gasto anual (Meuros)</i>	<i>Referencia</i>
Absorción por vapor	552	3.32	108.70	0.653	Teichgräber y Stein, (1994)
Biológico con biomásas conjuntas	505	3.04	99.44	0.598	Teichgräber y Stein, (1994)
SHARON	360	2.16	70.89	0.426	Hellinga y col., (1998)
<b>Biológico con biomásas separadas</b>	<b>379</b>	<b>2.28</b>	<b>74.56</b>	<b>0.448</b>	<b>Presente estudio</b>

\* Valor actualizado al año 2000

Se puede observar que el coste del tratamiento propuesto en este estudio es más económico que el tratamiento por absorción por vapor y el tratamiento biológico

convencional. El proceso SHARON es el más económico, pero con la salvedad que con este proceso no se elimina el nitrógeno del agua residual sino que se transforma de amonio a nitrito. Para realizar la completa eliminación del nitrógeno debería combinarse con el proceso ANAMMOX, lo que incrementaría el coste del tratamiento.

## 7.5 BIBLIOGRAFÍA

ABELING, U. and SEYFRIED, C.F. (1992) Anaerobic-aerobic treatment of high-strength ammonium wastewater-nitrogen removal via nitrite. *Wat. Sci. Tech.*, **26**, 1007-1015.

ARNOLD, E; BÖHM, B. and WILDERER, P.A. (2000) Application of activated sludge and biofilm sequencing batch reactor technology to treat reject water from sludge dewatering systems: a comparison. *Wat. Sci. Tech.*, **41**, 115-122.

BOOKER, N. A; PRIESTLEY, J. and FRASER, I.H. (1999) Struvite formation in wastewater treatment plants: opportunities for nutrient recovery. *Environ. Technol.*, **20**, 777-782.

ÇEÇEN, F. and GÖNENÇ, I.E. (1995) Criteria for nitrification and denitrification of high-strength wastes in two up-flow submerged filters. *Water Environ. Res.*, **67**, 132-141.

CURKOVIC, L; CERJAN-STEFANOVIC, S. and FILIPAN, T. (1997) Metal ion exchange by natural and modified zeolites. *Wat. Res.*, **31**, 1379-1382.

DURRANT, A.E; SCRIMSHAW, M.D; STRATFUL, I. and LESTER, J.N. (1999) Review of feasibility of recovering phosphate from wastewater for use as a raw material by phosphate industry. *Environ. Technol.*, **20**, 749-758.

HELLINGA, C; SCHELLEN, A.A.J.C; MULDER, J.W; van LOOSDRECHT, M.C.M. and HEIJNEN, J.J. (1998) The Sharon process: an innovative method for nitrogen removal from ammonium-rich wastewater. *Wat. Sci. Tech.*, **37**, 135-142.

HOILIJOKI, T.H; KETTUNEN, R.H. and RINTALA, J. (2000) Nitrification of anaerobically pretreated municipal landfill leachate at low temperature. *Wat. Res.*, **34**, 1435-1446.

IDELOVITCH, E. and MICHAIL, M. (1981) Nitrogen removal by free ammonia stripping from high pH ponds. *J. Wat. Poll. Con. Fed.*, **53**, 1391-1401.

JETTEN, M; STROUS, M; van DOGEN, U; van de PAS-SCHOONEN, K; SCHALK, J; EMANN, S; van LOOSDRECHT, M. and KUENEN, G. (1999) Combination of partial nitrification (SHARON) and anoxic ammonium oxidation (ANAMMOX) for the removal of ammonia from concentrated wastewater. *Ninth European Congress on Biotechnology*. Proceedings edited by Marcel Hofman.

KABDASLI, I; TÜNAY, O; YILMAZ, S. and ARIKAN, O. (2000) Ammonia removal from young landfill leachate by magnesium phosphate precipitation and air stripping. *Wat. Sci. Tech.*, **41**, 237-240.

LAHAV, O. and GREEN, M. (1998) Ammonium removal using ion exchange and biological regeneration. *Wat. Res.*, **32**, 2019-2028.

LEAKOVIC, S; MIJATOVIC, I; CERJAN-STEFANOVIC, S. and HODZIC, E. (2000) Nitrogen removal from fertilizer wastewater by ion exchange. *Wat. Res.*, **34**, 185-190.

ROZIC, M; CERJAN-STEFANOVIC, S; KURAJICA, S; VANCINA, V. and HODZIC, E. (2000) Ammoniacal nitrogen removal from water by treatment with clays and zeolites. *Wat. Res.*, **34**, 3675-3681.

SHIN, H.S. and LEE, S.M. (1997) Removal of nutrients in wastewater by using magnesium salts. *Environ. Technol.*, **19**, 283-290.

SON, D.H; KIM, D.W. and CHUNG, Y. (2000) Biological nitrogen removal using a modified oxic/anoxic reactor with zeolite circulation. *Biotechnol. Lett.*, **22**, 35-38.

SURMACZ-GORSKA, J; CICHON, A. and MIKSCH, K. (1997) Nitrogen removal from wastewater with high ammonia nitrogen concentration via shorter nitrification and denitrification. *Wat. Sci. Tech.*, **36**, 73-78.

SZWERINSKI, H; ARVIN, E. and HARREMOËS, P. (1986) pH-decrease in nitrifying biofilms. *Wat. Res.*, **20**, 971-976.

TEICHGRÄBER, B. and STEIN, A. (1994) Nitrogen elimination from sludge treatment reject water-comparison of the steam-absorción and denitrification processes. *Wat. Sci. Tech.*, **30**, 41-51.

TÜNAY, O; KABDASLI, I; ORHON, D. and KOLÇAK, S. (1997) Ammonia removal by magnesium ammonium phosphate precipitation in industrial wastewaters. *Wat. Sci. Tech.*, **36**, 225-228.

TURK, O. and MAVINIC, D. (1989) Maintaining nitrite build-up in a system acclimated to free ammonia. *Wat. Res.*, **23**, 1383-1388.

VILLAVERDE, S; FDZ-POLANCO, F. and GARCÍA, P.A. (2000) Nitrifying biofilm acclimation to free ammonia in submerged biofilters. Start-up influence. *Wat. Res.*, **34**, 602-610.

WILSON, R.W; MURPHY, K.L; SUTTON, P.M. and LACKEY, S.L. (1981) Design and cost comparison of biological nitrogen removal processes. *J. Wat. Poll. Con. Fed.*, **53**, 1294-1302.

YOO, H; AHN, K; LEE, H; LEE, K; KWAK, Y. and SONG, K. (1999) Nitrogen removal from synthetic wastewater by simultaneous nitrification and denitrification (SND) via nitrite in an intermittently-aerated reactor. *Wat. Res.*, **33**, 145-154.

## **8. CONTROL**

## 8.1 INTRODUCCIÓN

En el control de plantas depuradoras existe una problemática especial con respecto al control de bioprocesos (Beck, 1986). Entre los problemas que actualmente son necesarios resolver satisfactoriamente destacan: la toma de muestras, los sensores y las diferentes estrategias de control para la mejora del proceso de eliminación biológica de nitrógeno (Baeza, 1999).

El primer paso para el control automático de la eliminación biológica de nitrógeno en una planta depuradora es la obtención en línea de unas medidas correctas de las diferentes formas de nitrógeno presentes en el medio: amonio, nitrito y nitrato. Existen numerosas referencias bibliográficas de la utilización de analizadores en línea para la mejora de este proceso (Gabriel y col., 1998; Leeuw y col., 1996; Bundgaard y col., 1996; Sorensen y col., 1994).

En cuanto a las técnicas utilizadas en el control del proceso de eliminación biológica de nitrógeno se pueden encontrar numerosas propuestas en la bibliografía. Lindberg y col., (1996) utilizan un control adaptativo para la adición de una fuente de carbono externa en un proceso de desnitrificación que no dispone de suficiente materia orgánica biodegradable. Brouwer y col., (1998) emplean el control anticipado o control “*feedforward*” en el proceso de nitrificación. Plisson-Saune y col., (1996) regulan los ciclos de aeración de un proceso de eliminación biológica de nitrógeno en un reactor de tipo secuenciado (SBR) con la medida del potencial de óxido reducción (ORP). Klapwijk y col., (1998) proponen el control de plantas depuradoras con eliminación de nitrógeno mediante aeración intermitente utilizando un respirómetro conectado al proceso. Baeza y col., (2000) diseñan e implementan un sistema de control supervisor basado en el conocimiento para la optimización del funcionamiento de un proceso de nitrificación-desnitrificación.

En este capítulo se describen las técnicas empleadas en el control de la depuradora industrial descrita en el apartado 7.3.2. Cada una de las etapas del proceso de depuración, nitrificación y desnitrificación, cuenta con un lazo de control independiente.

Para la etapa de nitrificación se ha definido un control predictivo, que evita la inestabilización del sistema por procesos de inhibición por sustrato. En la etapa de desnitrificación se ha definido un control anticipado-retroalimentado, que aporta la fuente de carbono externa necesaria para evitar el vertido de nitrato y materia orgánica.

## **8.2 MATERIALES Y MÉTODOS**

### **8.2.1 Analizador de nitrato en línea**

El analizador de nitrato en línea AQUANITRA es un modelo desarrollado por la empresa *ADASA Sistemas, S.A.* en colaboración con el *Grup de Sensors i Biosensors* del *Departament de Química* de la *U.A.B.* Este analizador emplea la técnica FIP (“*Flow Injection Potentiometry*”) que es una combinación de la técnica de análisis por inyección en flujo (*FIA*, “*Flow Injection Analysis*”) con la potenciometría. La técnica FIP se caracteriza por utilizar sensores potenciométricos como sistema de detección.

Este analizador funciona en continuo y de forma automática y sólo precisa alimentación eléctrica (monofásica 220 V y 50 Hz), toma de muestra, desagüe y los reactivos imprescindibles para los análisis y los autocalibrados: agua destilada, sulfato potásico y tres patrones de concentración conocida de nitrato. El equipo está regulado por un sistema electrónico que permite el funcionamiento local, remoto y la comunicación con otros equipos de la misma gama.

### **8.2.2 Sistema de filtración**

El sistema de filtración está constituido por un filtro tangencial Minitan™ de Millipore que utiliza membranas microporosas de 0.45 µm de tamaño de poro, modelo HVLP OMP 04 de Durapore. Se pueden instalar entre 1 y 10 placas filtrantes en función del caudal filtrado. En este caso se han colocado 4 placas filtrantes. Una bomba peristáltica impulsa el líquido a procesar desde el punto de toma de muestra hasta el equipo de filtración.

### 8.2.3 Fuente externa de carbono

La fuente externa de carbono empleada en este capítulo es un subproducto industrial compuesto principalmente por etanol. Es una fuente de carbono diferente a las dos descritas en el apartado 3.2.1, aunque su componente básico, etanol, es el mismo que el de la primera fuente de carbono externa estudiada en el capítulo 3. La composición de esta nueva fuente de carbono está descrita en la tabla 8.1.

Tabla 8.1. Composición en % del subproducto utilizado como fuente de carbono externa.

<i>Subproducto</i>	<i>Componente</i>	<i>Porcentaje</i>
Residuos de destilación	Etanol	88.4
	Acetaldehído	0.3
	Metanol	3.1
	Propanol	3.8
	Metil-etil-cetona	0.7
	Acetato de etilo	1.6
	2-butanol	0.1
	Isobutanol	2.0

## 8.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 8.3.1 Control del proceso de nitrificación

Una metodología de control que presenta un gran interés en el caso de procesos con dinámicas lentas es el control predictivo. Esta técnica permite reducir los tiempos muertos entre actuación y respuesta de sistema. El control predictivo no toma la decisión de control en función del estado actual del sistema o de su historia pasada, sino que decide la actuación a realizar en función de la evolución prevista del sistema. Para cada periodo de muestreo se emplea un sistema de optimización que determina la actuación del controlador a aplicar en el siguiente intervalo de tiempo, de forma que minimice la función de coste (error previsto del sistema, estabilidad, etc.). La función de



coste requiere un modelo matemático de la dinámica del proceso que permita predecir su comportamiento futuro.

La etapa de nitrificación de la depuradora industrial tiene dos lazos de control. El primero es un control del pH de los reactores aerobios por retroalimentación. Como se ha explicado en los capítulos 1 y 2, el agua residual amoniacal no cuenta con suficiente alcalinidad para que se realice una completa nitrificación y la forma más eficaz de aportar esta alcalinidad es el control del pH de los reactores aerobios con la adición de carbonato sódico sólido.

El segundo lazo de control tiene por misión evitar que se produzcan episodios de inhibición por sustrato en la etapa de nitrificación. Esta etapa tiene una dinámica muy lenta en la depuradora industrial ya que el tiempo de residencia hidráulico (TRH) de cada uno de los dos reactores aerobios es de 4.3 días, por lo que el control predictivo es una técnica adecuada de control del proceso. En este apartado se presenta sólo la definición del lazo de control predictivo ya que esta estrategia no se ha comprobado experimentalmente en planta piloto.

Para definir un lazo de control predictivo es necesario disponer de un modelo matemático que describa la dinámica del proceso que se quiere controlar. En el capítulo 5 se ha construido un modelo matemático que es capaz de simular el inicio de los procesos de inhibición de la nitrificación por amoníaco y ácido nitroso y que, por lo tanto, es válido para ser aplicado en el control predictivo.

En la figura 8.1 se representa el esquema de este tipo de control en la etapa de nitrificación. Esta estrategia precisa de un elevado número de medidas de variables para poder nutrir al modelo matemático y que éste simule la dinámica del proceso. En la planta depuradora industrial se instalarán tres analizadores en línea de amonio, nitrito y nitrato, respectivamente. Con un adecuado sistema de toma de muestras se dispondrá de medida de amonio en la corriente de entrada de agua residual amoniacal y de amonio, nitrito y nitrato en las salidas de los dos sedimentadores. No es necesario tomar las muestras directamente de los reactores nitrificantes porque el TRH del sedimentador es de 6 horas y, como en los reactores nitrificantes es de 103 horas, se puede considerar que las concentraciones en la salida del sedimentador serán prácticamente iguales a las

de los reactores nitrificantes. También se dispondrá de medida del caudal de los afluentes a los reactores. Todos estos datos deben servir al modelo matemático para predecir el comportamiento del sistema en un tiempo determinado. Con esta predicción se realiza una optimización y en función del resultado obtenido se actúa sobre el sistema.

Habitualmente, la dinámica de inhibición se inicia con la acumulación de nitrógeno amoniacal en los reactores nitrificantes por alguna perturbación al sistema como, por ejemplo, un descenso brusco de la temperatura. Si esta acumulación no supera un valor de, aproximadamente,  $300 \text{ mg N-NH}_4^+ \cdot \text{l}^{-1}$ , sólo empieza la inhibición de las bacterias nitrooxidantes y, por lo tanto, la consiguiente acumulación de nitrito. Si la acumulación de nitrógeno amoniacal supera el valor de  $300 \text{ mg N-NH}_4^+ \cdot \text{l}^{-1}$  empieza, también, la inhibición de las bacterias amoniooxidantes. Si no se elimina el nitrógeno amoniacal acumulado, aumenta la concentración de nitrito en los reactores nitrificantes. Cuando este nitrito supera un valor de  $600 \text{ mg N-NO}_2^-$  se inicia la inhibición por ácido nitroso de ambas poblaciones.

Para evitar estos episodios de inhibición se puede actuar sobre tres variables: el punto de consigna del control de pH de los reactores nitrificantes, el caudal de la bomba que recircula parte del agua de salida del sistema desnitrificante hacia el sistema nitrificante y el caudal de la bomba de entrada de agua residual amoniacal.

La inhibición por sustrato de la nitrificación depende del pH del medio ya que las sustancias inhibidoras son las formas no ionizadas de los sustratos, amoniacal y ácido nitroso. De esta manera, si se acumula amonio se puede evitar la inhibición por amoniacal disminuyendo el pH de los reactores nitrificantes. Por el contrario, si se acumula nitrito se evita la inhibición por ácido nitroso aumentando el pH de los reactores. Otra manera de impedir la inhibición es aumentar el caudal de agua recirculada desde el sistema desnitrificante al nitrificante para diluir la concentración de las especies inhibidoras en los reactores nitrificantes. Finalmente, considerando que el tanque de homogeneización tiene un tiempo de retención de 1 día, se puede disminuir temporalmente el caudal de entrada de agua residual amoniacal y dar tiempo a que se elimine la acumulación de nitrógeno amoniacal.

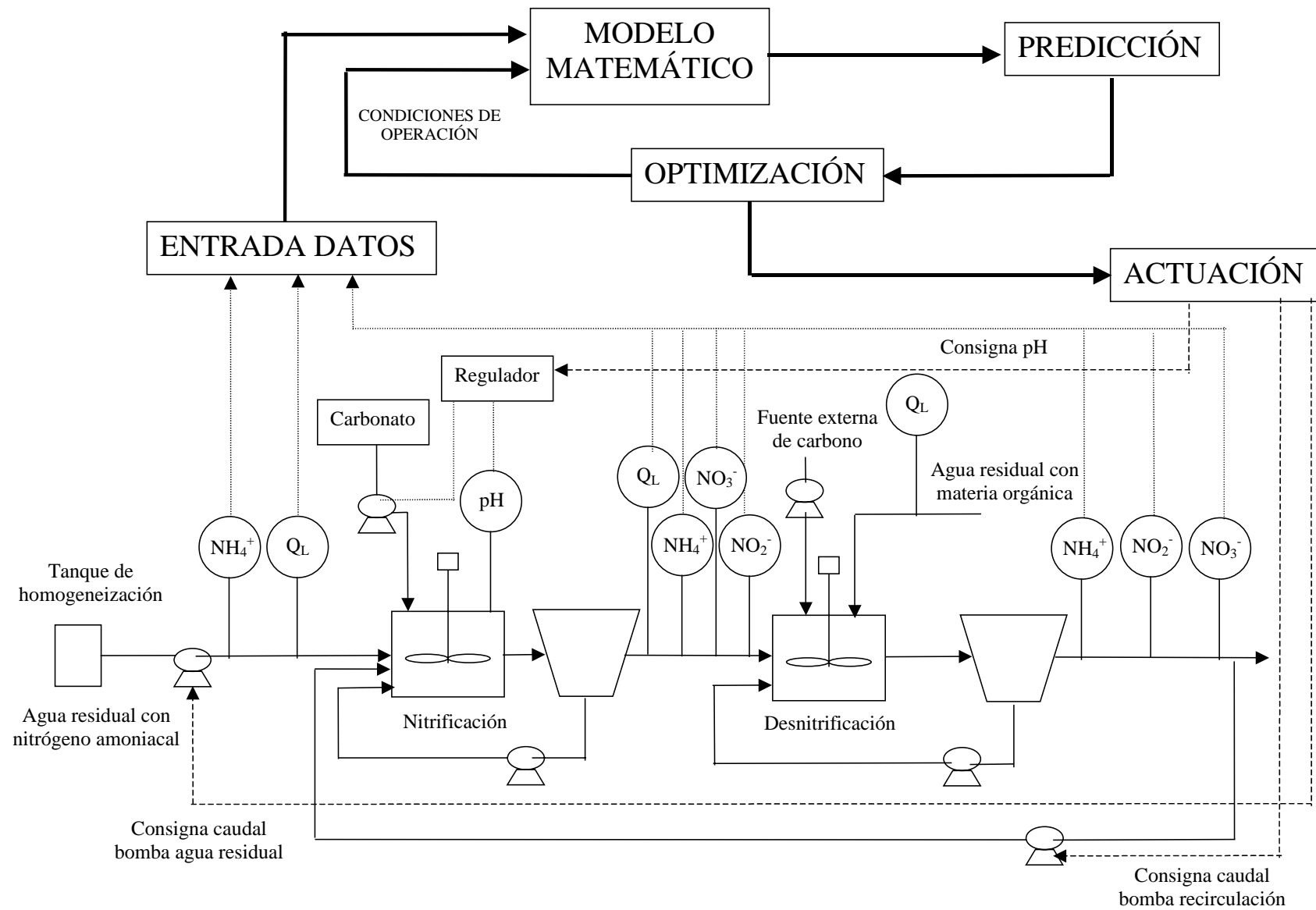


Figura 8.1 Esquema del control predictivo de la etapa de nitrificación.

### 8.3.2 Control del proceso de desnitrificación

El objetivo de este apartado es la definición, implementación y validación de un sistema de control automático del proceso de desnitrificación. El parámetro clave para el control de este proceso es la adición de la fuente de carbono externa. Del correcto funcionamiento de esta acción depende el resultado final del proceso de depuración. Si el aporte de fuente de carbono no es suficiente, se produce un vertido indeseado de nitrógeno oxidado (nitrato y/o nitrito) y si el aporte es excesivo se puede consumir todo el nitrógeno oxidado pero se produce un vertido indeseado de materia orgánica.

La adición de materia orgánica puede realizarse analizando la concentración de nitrógeno oxidado en la entrada del sistema desnitrificante y suponiendo que se mantiene constante entre cada análisis. De esta manera se puede fijar el caudal de la fuente de carbono externa en función de la relación DQO/N necesaria para la desnitrificación. En condiciones normales de funcionamiento, la concentración de nitrito en la entrada del sistema desnitrificante es completamente despreciable respecto a la concentración de nitrato, por lo que es suficiente con la medida de la concentración de nitrato. La bondad de este mecanismo depende de la variabilidad de la concentración de nitrato. Cuanto menor sea el tiempo entre cada análisis de nitrato, mejor funcionará el proceso.

Este modo de operación presenta varios inconvenientes. El primero es la necesidad de disponer de personal encargado de la realización de los análisis de nitrógeno y las modificaciones del caudal de fuente de carbono. El segundo es que el funcionamiento en continuo de la planta depuradora supone periodos sin posibilidad de análisis: horario nocturno, fines de semana y periodos de vacaciones.

#### 8.3.2.1 Definición del lazo de control anticipado

Una posible mejora al sistema “*off-line*” de control puede ser la implementación de un control automático de adición de la fuente de carbono externa. Se ha decidido utilizar un control anticipado o control “*feedforward*” porque esta técnica permite anticiparse a los

resultados indeseados de un vertido de nitrógeno o materia orgánica. En la figura 8.2 se representa un esquema del control anticipado.

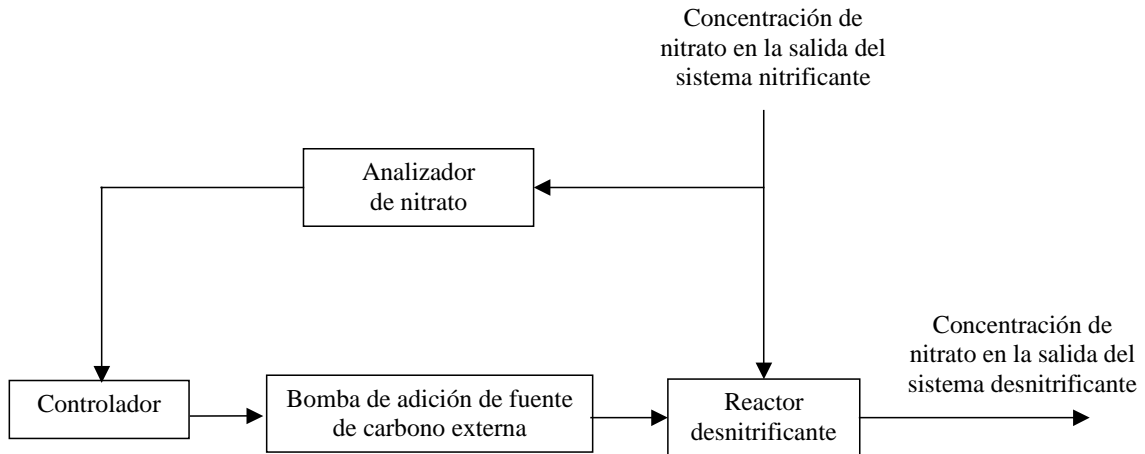


Figura 8.2. Esquema del control anticipado de la etapa de desnitrificación.

La perturbación que puede actuar sobre el sistema es la variación de la concentración de nitrato en la salida del sistema nitrificante. La corriente de salida del sistema nitrificante es la corriente de agua clarificada que sale del sedimentador del sistema nitrificante. Esta corriente es una de las tres entradas del sistema desnitrificante, concretamente la que aporta el nitrógeno. Las otras dos corrientes son: el agua residual con materia orgánica y la fuente de carbono externa (apartado 7.3.2). El sensor del lazo de control es el analizador de nitrato. Este analizador efectúa una medida “*on line*” de la concentración de nitrato de la salida del sedimentador del sistema nitrificante. Estos datos son adquiridos por el ordenador de control, que es el elemento controlador del lazo. Con estas medidas y el algoritmo de control, el ordenador efectúa un cálculo de la dosificación necesaria de materia orgánica y modifica el caudal de la bomba de dosificación de fuente de carbono externa, que es el elemento actuador.

#### 8.3.2.2 Implementación del lazo de control anticipado

El lazo de control anticipado se ha implementado en la planta piloto descrita en el apartado 2.2.1. Las modificaciones de la planta piloto consisten en la instalación de un sistema de toma de muestra para el análisis “*on line*” de nitrato y un programa que

comunica el ordenador de control con el analizador de nitrato y la bomba de dosificación de fuente externa de carbono. Se ha realizado un seguimiento “*off line*” de la concentración de nitrito a lo largo del experimento y se ha podido comprobar la total ausencia de nitrito en la corriente de entrada al reactor desnitrificante y en el propio reactor desnitrificante.

### 8.3.2.3 Validación del lazo de control anticipado

El lazo de control se ha validado con un experimento en continuo en la planta piloto. El experimento ha consistido en el seguimiento del proceso de desnitrificación durante 65 horas. Este experimento ha servido para comprobar el funcionamiento en continuo del analizador de nitrato y la efectividad del control anticipado.

La validación del analizador de nitrato se ha realizado mediante el análisis por electroforesis capilar de diferentes muestras del agua de entrada al reactor desnitrificante y su comparación con la medida efectuada por el analizador. La frecuencia de análisis se ha fijado en una medida cada 30 minutos. El analizador efectúa una calibración automática cada 10 análisis, es decir, cada 300 minutos. Esta calibración dura, aproximadamente, 40 minutos, en los que no hay medida de nitrato. En la figura 8.3 se presentan las concentraciones de nitrato en la corriente de salida del sedimentador nitrificante medidas con el analizador de nitrato y por electroforesis capilar.

En general, las concentraciones determinadas con el analizador son mayores que las determinadas por electroforesis capilar. Además, las medidas del analizador efectúan fluctuaciones, aproximadamente, cada 24 horas. Estas oscilaciones son debidas al efecto de la temperatura, que ha sido pronunciado durante el experimento porque no se ha controlado la temperatura de la caseta donde estaba ubicado el analizador. Este efecto puede corregirse con facilidad en un futuro con un control estricto de la temperatura de la caseta donde esté emplazado el analizador. No obstante, a pesar de este inconveniente, la pendiente de la regresión de los datos del analizador es la misma que la de los datos de la electroforesis capilar, lo que indica que los dos métodos analíticos

representan de igual manera la tendencia en la variación de la concentración de nitrato. Además, la diferencia entre las concentraciones proporcionadas por las dos regresiones lineales indica que las medidas del analizador son tan sólo un 5 % mayores que las de la electroforesis capilar.

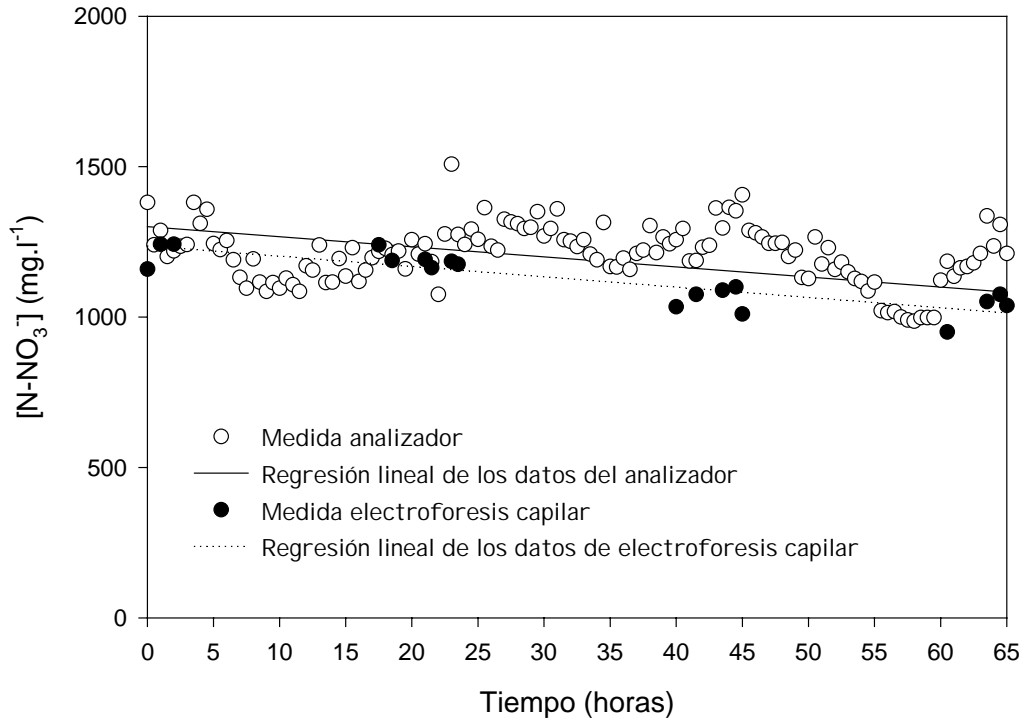


Figura 8.3. Concentración de nitrato en la salida del sedimentador del sistema nitrificante medida con el analizador de nitrato y por electroforesis capilar.

La validación del control anticipado se ha realizado mediante el seguimiento de las concentraciones de nitrato y materia orgánica en el reactor desnitrificante durante las 65 horas de experimento. El controlador calcula el caudal de fuente de carbono que debe añadir el actuador con el siguiente algoritmo:

$$\text{caudal bomba} = \frac{\text{caudal } N \cdot [N - NO_3^-]_{\text{entrada}} \cdot \frac{DQO}{N} - \text{caudal } C \cdot [DQO]_{\text{entrada}}}{[DQO]_{\text{fuente carbono}}}$$

donde,

*caudal bomba* = caudal de la bomba de dosificación de fuente de carbono externa ( $\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ).

*caudal N* = caudal de la corriente de salida del sedimentador nitrificante ( $\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ).

*caudal C* = caudal de la corriente de agua residual con materia orgánica ( $\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ).

$[N-NO_3^-]$  = promedio de concentración de nitrato del caudal afluente medida con el analizador de nitrato ( $mg\ N.l^{-1}$ ).

$DQO/N$  = relación entre la materia orgánica oxidada y el nitrógeno reducido en el proceso de desnitrificación ( $g\ DQO.g\ N^{-1}$ ).

$[DQO]_{entrada}$  = concentración de materia orgánica del agua residual ( $mg\ DQO.l^{-1}$ ).

$[DQO]_{fuente\ de\ carbono}$  = concentración de materia orgánica de la fuente de carbono externa ( $mg\ DQO.l^{-1}$ ).

Durante el experimento se han mantenido constantes los valores de la concentración de materia orgánica de la fuente externa de carbono y el caudal de salida del sedimentador nitrificante. No se ha alimentado agua residual con materia orgánica, por lo que todo el carbono orgánico utilizado procede de la fuente de carbono externa. Esta fuente de carbono externa es un subproducto industrial constituido principalmente por etanol y su concentración es  $1400\ g\ DQO.l^{-1}$ . El caudal de salida del sedimentador nitrificante se ha mantenido constante en un valor de  $3.88\ ml.min^{-1}$ .

La relación  $DQO/N$  necesaria para el proceso de desnitrificación es función de la fuente de carbono. En este caso, es un subproducto industrial compuesto por 88.4 % de etanol y un 11.6 % de otros tipos de materia orgánica. De las conclusiones extraídas en el capítulo 3 se sabe que la relación  $DQO/N$  consumida en un sistema de lodos activos desnitrificantes es casi igual a la que determina la estequiometría del tipo de materia orgánica mayoritaria en la fuente de carbono externa. Esto significa que la relación  $DQO/N$  necesaria en este experimento debe estar muy cercana a  $4.2\ g\ DQO.g\ N^{-1}$ , que es la relación  $DQO/N$  estequiométrica para el proceso de desnitrificación con etanol. Para poder determinar con exactitud la relación  $DQO/N$  necesaria para este nuevo subproducto se han utilizado dos relaciones diferentes. Durante las primeras 48 horas se ha trabajado con una  $DQO/N = 4.2\ g\ DQO.g\ N^{-1}$  y a partir de las 48 horas y hasta el final se ha empleado una  $DQO/N = 4.8\ g\ DQO.g\ N^{-1}$ .

La concentración de nitrato utilizada en el algoritmo es un promedio de las medidas realizadas por el analizador. El controlador realiza el promedio de concentración con las últimas cuatro medidas del analizador. De esta manera se suaviza la posible dispersión de los datos. En la figura 8.4 se representan las concentraciones de nitrato y materia orgánica en la entrada y en el reactor desnitrificante.



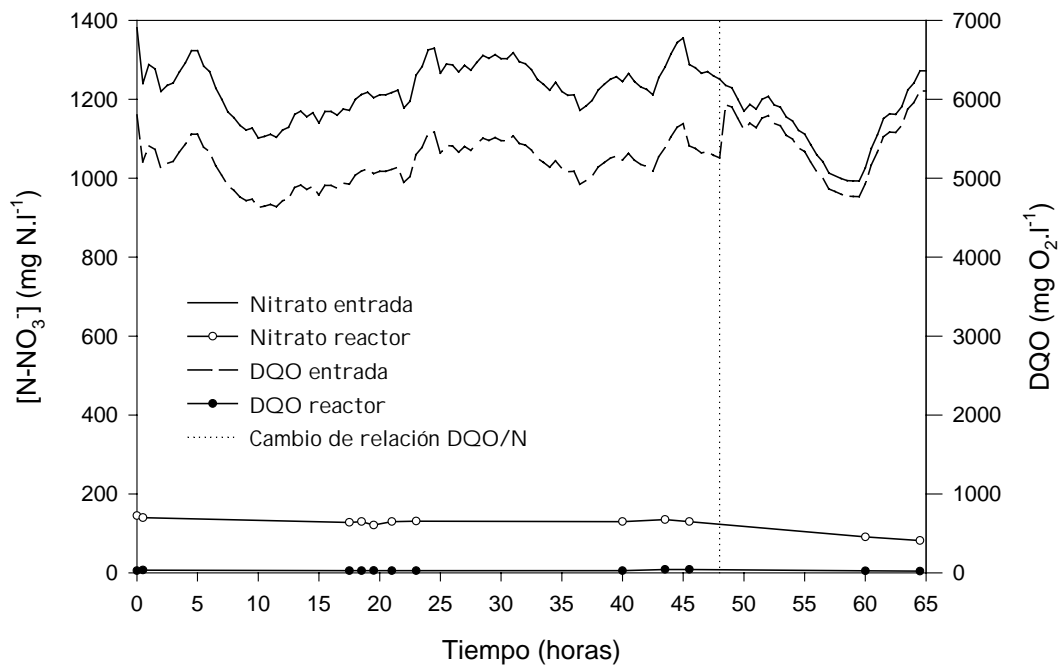


Figura 8.4. Control de adición de la fuente de carbono externa.

La concentración inicial de nitrato en el reactor desnitrificante es de  $145 \text{ mg N-NO}_3^- \cdot \text{l}^{-1}$ . Transcurridas las primeras 48 horas, la concentración es de  $130 \text{ mg N-NO}_3^- \cdot \text{l}^{-1}$ . En esas 48 horas, la concentración de materia orgánica en el reactor ha sido prácticamente despreciable, por lo que se puede considerar que toda la materia orgánica añadida se emplea en la desnitrificación. Con estos datos se ha realizado un balance de materia en el sistema que ha servido para calcular la relación DQO/N consumida en el proceso. En la tabla 8.2 se puede observar que esa relación es  $4.6 \text{ g DQO} \cdot \text{g N}^{-1}$ . Este valor es ligeramente mayor que el estequiométrico,  $4.2 \text{ g DQO} \cdot \text{g N}^{-1}$ , que se había fijado en el algoritmo de control durante este periodo. Esto significa que no se ha añadido suficiente materia orgánica para realizar la desnitrificación, por lo que de haber partido de una concentración cero de nitrato en el reactor se hubiese producido un vertido de nitrógeno. A las 48 horas se ha aumentado el valor de la relación DQO/N del algoritmo de control hasta  $4.8 \text{ g DQO} \cdot \text{g N}^{-1}$ . Al final del experimento, la concentración de nitrato en el reactor es  $85 \text{ mg N-NO}_3^- \cdot \text{l}^{-1}$ . De nuevo, la concentración de materia orgánica en el reactor ha sido prácticamente despreciable. En la tabla 8.2 se observa que la relación DQO/N consumida es en este periodo  $4.5 \text{ g DQO} \cdot \text{g N}^{-1}$ . Esto significa que se ha añadido más materia orgánica que la estrictamente necesaria para desnitrificar todo el

nitrate que ha entrado en 17 horas. La consecuencia es que se produce un consumo de parte del nitrato acumulado en el reactor y disminuye la concentración de nitrato en el reactor desde 130 a 85 mg N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.l<sup>-1</sup>. De no haber habido nitrato acumulado en el reactor se hubiese producido un vertido de materia orgánica.

Tabla 8.2. Relación DQO/N consumida en el proceso de desnitrificación.

Periodo (horas)	Nitrato (g N)				DQO consumida (g DQO)	DQO/N alimentada	DQO/N consumida
	Entrada	Salida	Acumulación	*Consumo			
0-48	13.8	1.5	-0.4	12.7	58.0	4.2	4.6
48-65	5.4	0.6	-1.2	6.0	26.9	4.8	4.5

\* Consumo = Entrada – Salida - Acumulación

Finalmente, se puede decir que la relación DQO/N necesaria para el proceso de desnitrificación, empleando el subproducto de residuos de destilación como fuente de carbono externa, es  $4.6 \pm 0.1$  g DQO.g N<sup>-1</sup>.

Si se utiliza una relación DQO/N = 4.6 g DQO.g N<sup>-1</sup> en el algoritmo de control se conseguirá realizar la completa desnitrificación del nitrógeno procedente del proceso de nitrificación y se evitará el vertido de materia orgánica. Sin embargo, el límite de concentración de nitrógeno en la salida de la planta depuradora es muy pequeño con respecto a la concentración del agua residual tratada, por lo que cualquier mínimo desajuste del control anticipado puede causar el vertido indeseado de nitrógeno. Para minimizar este riesgo se instalará un control combinado anticipado-retroalimentado o control “*feedforward-feedback*” que permite actuar anticipadamente sobre la perturbación del sistema y, también, controlar directamente la concentración de salida del sistema. En la figura 8.5 se representa un esquema de este tipo de control.

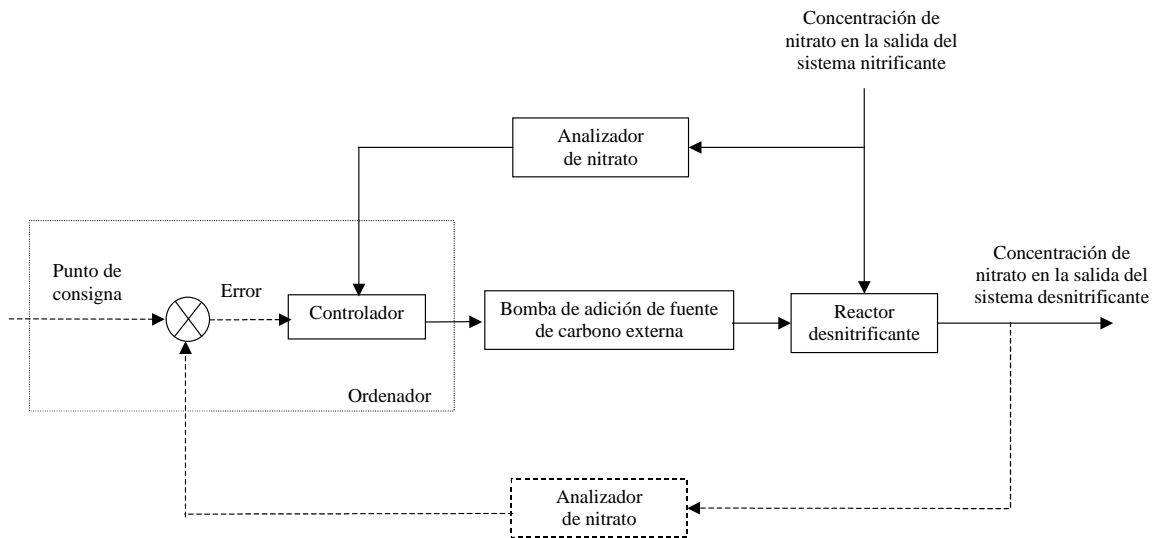


Figura 8.5. Esquema del control anticipado-retroalimentado de adición de fuente de carbono externa.

## 8.4 CONCLUSIONES

Se ha definido una estrategia de control predictivo para la etapa de nitrificación. Este control utiliza un modelo matemático para predecir la evolución del sistema ante una perturbación que pueda provocar una inhibición por sustrato y actúa sobre el proceso en función de esa predicción.

Se ha definido, implementado y validado una estrategia de control anticipado para la adición de materia orgánica durante el proceso de desnitrificación. Esta metodología es satisfactoria para el control de la etapa de desnitrificación, aunque para hacer más robusto el sistema se complementará con un lazo de control por retroalimentación.

## 8.5 BIBLIOGRAFÍA

BAEZA, J.A. (1999) *Desarrollo e implementación de un sistema supervisor para la gestión y control de EDAR.* Tesis doctoral. Universitat Autònoma de Barcelona. Bellatera.

BAEZA, J.A; FERREIRA, E.C. and LAFUENTE, J. (2000) Knowledge-based supervision and control of wastewater treatment plant: a real-time implementation. *Wat. Sci. Tech.*, **41**, 129-137.

BECK, M.B. (1986) Identification, estimation and control of biological wastewater treatment processes. *IEEE Proceedings*, **133**, 254-264.

BROUWER, H; BLOEMEN, M; KLAPWIJK, B. and SPANJERS, H. (1998) Feedforward control of nitrification by manipulating the aerobic volume in activated sludge plants. *Wat. Sci. Tech.*, **38**, 245-254.

BUNDGAARD, E; NIELSEN, M.K. and HENZE, M. (1996) Process development by full-scale on-line tests and documentation. *Wat. Sci. Tech.*, **33**, 281-287.

GABRIEL, D; BAEZA, J; VALERO, F. and LAFUENTE, J. (1998) A novel FIA configuration for the simultaneous determination of nitrate and nitrite and its use for monitoring an urban waste treatment plant based on N/D criteria. *Analytica Chimica Acta*, **359**, 173-183.

KLAPWIJK, A; BROUWER, H; VROLIJK, E. and KUJAWA, K. (1998) Control of intermittently aerated nitrogen removal plants by detection endpoints of nitrification and denitrification using respirometry only. *Wat. Res.*, **32**, 1700-1703.

LEEUW, E.J; KRAMER, J.F; BULT, B.A. and WIJCHERSON, M.H. (1996) Optimization of nutrient removal with on-line monitoring and dynamic simulation. *Wat. Sci. Tech.*, **33**, 203-209.

LINDBERG, C. and CARLSSON, B. (1996) Adaptive control of external carbon flow rate in an activated sludge process. *Wat. Sci. Tech.*, **34**, 173-180.

PLISSON-SAUNE, S; CAPDEVILLE, B; MAURET, M; DEGUIN, A. and BAPTISTE, P. (1996) Real-time control of nitrogen removal using three ORP bending-points: signification, control strategy and results. *Wat. Sci. Tech.*, **33**, 275-280.

---

SORENSEN, J; THORNBERG, D.E. and NIELSEN, M.K. (1994) Optimization of a nitrogen-removing biological wastewater treatment plant using on-line measurements. *Water Environ. Res.*, **66**, 236-242.

## **CONCLUSIONES GENERALES**

## CONCLUSIONES GENERALES

La competencia por los sustratos entre las diferentes poblaciones de microorganismos de un sistema de eliminación biológica de nitrógeno (EBN) provoca la disminución en la eficacia de los procesos de nitrificación y desnitrificación. La nitrificación está fuertemente influenciada por la competencia que se establece entre los microorganismos heterótrofos y autótrofos. Esta competencia depende de la relación DQO/N del afluente tratado y puede cuantificarse mediante la variación de la velocidad de nitrificación o de la fracción de biomasa nitrificante. Por otra parte, la desnitrificación está también influenciada por la relación DQO/N del afluente. Se ha comprobado que una parte importante de la materia orgánica del afluente es consumida por oxidación en el reactor anóxico con el oxígeno aportado por la recirculación interna, por lo que, para conseguir la completa desnitrificación, se precisa una relación DQO/N un 40 % mayor que la marcada por la estequiometría.

Estos procesos competitivos se acentúan cuando el agua residual tratada es de alta carga. En estos casos, la elevada relación DQO/N necesaria para eliminar completamente todo el nitrógeno del afluente implica trabajar a reducidas velocidades de nitrificación, lo que supone elevados volúmenes de diseño para los reactores aerobios. Una posible solución es la separación del sistema EBN en dos procesos independientes: nitrificación y desnitrificación, cada uno con su biomasa especializada. Esto se puede conseguir con afluentes disgregados, es decir, con un afluente con reducida relación DQO/N para el sistema nitrificante y otro afluente con elevada relación DQO/N para el sistema desnitrificante. La dificultad en este caso es el desarrollo de las biomasas especializadas y su aplicación a escala industrial.

El principal problema para el tratamiento de un agua residual con una elevada concentración de nitrógeno amoniacal es la inhibición por sustrato del proceso de nitrificación. La posible aparición de la inhibición por sustrato de la nitrificación podría ser un criterio para clasificar las aguas residuales industriales en aguas con mediana y alta carga de nitrógeno.

Los resultados de este estudio demuestran que es posible conseguir la total nitrificación y desnitrificación de un agua residual industrial con  $5000 \text{ mg N.l}^{-1}$  mediante un sistema biológico de lodos activos con biombras separadas.

La capacidad de nitrificación de un sistema de lodos activos nitrificantes es entre 2 y 9 veces superior a la capacidad de un sistema de lodos activos con nitrificación y desnitrificación sin separación de biombras. La temperatura tiene una gran influencia sobre la velocidad de nitrificación, aunque esta influencia varía enormemente en función de las condiciones de operación del sistema biológico y de las características del agua residual tratada. Por esta razón, si se utiliza el efecto de la temperatura sobre la velocidad de nitrificación como parámetro de diseño, se debe determinar en un sistema con condiciones similares a las de la planta depuradora que se diseña.

Si se precisa añadir materia orgánica en el proceso de desnitrificación debe tenerse en cuenta que la elección de la fuente de carbono externa tiene una gran influencia en la capacidad desnitrificante. En este estudio se han utilizado con éxito dos subproductos industriales como fuente de carbono. La fuente de carbono del primer subproducto es, principalmente, etanol. La fuente de carbono del segundo subproducto es una mezcla de metanol (60%), acetona (10%) y alcohol isopropílico (10%). La máxima velocidad de desnitrificación con la mezcla de etanol es 5.8 veces mayor que la máxima obtenida con la mezcla de metanol.

Las velocidades de desnitrificación alcanzadas con un sistema de lodos activos desnitrificantes son mayores que las obtenidas en sistemas de lodos activos con nitrificación y desnitrificación sin separación de biombras utilizando las mismas fuentes de carbono o similares. Además, la relación DQO/N necesaria para desnitrificar en un sistema lodos activos desnitrificantes es la estequiométrica, mientras que en sistemas con lodos activos con nitrificación y desnitrificación sin separación de biombras, la relación DQO/N necesaria es, aproximadamente, un 40 % mayor que la estequiométrica. La temperatura tiene un pronunciado efecto sobre la velocidad de desnitrificación de un sistema de lodos activos desnitrificantes.



Se ha comprobado experimentalmente que el proceso de nitrificación está inhibido por amonio, nitrito y fluoruro. La inhibición por amonio de las bacterias amonioxidantes está causada por la forma no ionizada del compuesto, es decir, por amoniaco. La inhibición por amoniaco sigue una cinética de Haldane con una constante de inhibición ( $K_i$ ) de  $116 \text{ mg NH}_3 \cdot \text{l}^{-1}$ . La inhibición se inicia con una concentración de  $2.2 \text{ mg NH}_3 \cdot \text{l}^{-1}$  y es total con  $147 \text{ mg NH}_3 \cdot \text{l}^{-1}$ . La inhibición por nitrito de las bacterias amonioxidantes está causada por la forma no ionizada del compuesto, es decir, por ácido nitroso. La inhibición por ácido nitroso sigue una cinética no competitiva, con una constante de inhibición ( $K_i$ ) de  $0.6 \text{ mg HNO}_2 \cdot \text{l}^{-1}$ . La inhibición por fluoruro de las bacterias amonioxidantes sigue una cinética no competitiva, con una constante de inhibición ( $K_i$ ) de  $341 \text{ mg F} \cdot \text{l}^{-1}$ . La constante de inhibición por fluoruro en un sistema de lodos activos nitrificantes es casi cuatro veces mayor que la constante bibliográfica descrita para un sistema de biomasa inmovilizada.

A partir de los resultados obtenidos en el trabajo a escala piloto, se ha diseñado una planta depuradora industrial para el tratamiento biológico de los efluentes generados por la empresa *Freixenet S.A.* Esta depuradora tiene una configuración de lodos activos con biomasa nitrificante y desnitrificante separadas. Los parámetros claves en el diseño de esta depuradora han sido las máximas velocidades de nitrificación y desnitrificación y la influencia de la temperatura sobre esas velocidades.

La depuradora industrial tratará diariamente  $105 \text{ m}^3$  de agua residual amoniacal con  $5000 \text{ mg N-NH}_4^+ \cdot \text{l}^{-1}$  y  $430 \text{ m}^3$  de otra agua residual con  $1400 \text{ mg DQO} \cdot \text{l}^{-1}$ . El coste de eliminación del nitrógeno del agua residual con este tratamiento es de  $379 \text{ ptas/kgN}$ . Este gasto es menor que el de otros procesos como la absorción por vapor o la eliminación biológica con una configuración de biomasa conjunta. Además, es menor que el gasto que actualmente le supone a la empresa la gestión de estos residuos.

Se ha definido, calibrado y validado un modelo matemático que representa satisfactoriamente el proceso de nitrificación para una planta piloto de tratamiento de un agua residual industrial con alta carga de nitrógeno. El modelo propuesto describe, como principal novedad con respecto a los existentes en la bibliografía, las cinéticas de inhibición de la nitrificación por sus dos sustratos. El modelo desarrollado es capaz de

predecir el inicio de la acumulación de amonio y nitrito y su efecto sobre las cinéticas de los microorganismos nitrificantes. No obstante, no describe correctamente la evolución en un período largo de tiempo.

Se ha definido una estrategia de control predictivo para la etapa de nitrificación. Este control utiliza el modelo matemático de inhibición por sustrato para predecir la evolución del sistema ante una perturbación y actúa sobre el proceso en función de esa predicción.

Se ha definido, implementado y validado una estrategia de control anticipado para la adición de materia orgánica durante el proceso de desnitrificación. Esta metodología es satisfactoria para el control de la etapa de desnitrificación, aunque para hacer más robusto el sistema se complementará con un lazo de control por retroalimentación.