

Cinética de degradación de fenol en un reactor de tratamiento biológico de aguas residuales de coquería

AUTOR

amador.rancano.perez@accionna.es

Acciona Agua. Avda. De Europa, 22. Parque empresarial La Moraleja. 28108 Alcobendas Madrid

Resumen

Las aguas residuales de coquería presentan una elevada toxicidad, y han de ser depuradas, previamente a su vertido en el medio natural. En este trabajo se ha constatado la efectividad del tratamiento biológico, en reactores discontinuo secuencial, para la depuración de estas aguas. También se ha estudiado el efecto de la intensidad de carga sobre el coeficiente de producción y sobre la velocidad de consumo de oxígeno disuelto. El fenol, compuesto más abundante en las aguas residuales de coquería, es degradado por los microorganismos siguiendo la cinética de Monod, si la concentración inicial de este compuesto es inferior a 300 mg/l mientras que para concentraciones superiores es necesario tener en cuenta el efecto inhibitor del fenol sobre su propia degradación.

Palabras Clave - fenol, cinética, Reactores discontinuo Secuenciales, Carga Orgánica

Abstract

The phenolic compounds are usually found in the industrial wastewaters. The biological degradation of the phenol in a Sequencing Batch Reactor (SBR) of volume 150 liters and 4 meters height, using a large range of initial phenol concentrations, has been studied. In the range, 100-800 mg/l, the phenol is thoroughly removed of the wastewater working with an HRT of 18 hours. For higher concentrations of phenol is necessary to work with greater HRT to get a complete removal of phenol. On the other hand, the SOUR as well as the cell yield, increase with the ratio F/M increase. Also, high values of F/M result in a increases of the SVI and low values of the sedimentation rate. Finally, the kinetic of degradation of the phenol, working with a SBR, has been studied. For low phenol concentrations, the kinetic of Monod allows to describe its biological degradation, while working with high concentrations, above 300 mg/l, is necessary to consider the inhibitor effect of phenol on its degradation, and good results are obtained with the Haldane kinetic model. An important characteristic in the kinetic of phenol degradation is that, the maximum phenol consumption rate (μ_{\max}/Y) decrease when the initial phenol concentration increase, that is, the microorganisms present in the biological reactors at high phenol concentrations, degradate this compound at lower rates than the ones present at low phenol concentrations.

Key works - phenol, kinetic, sequencing batch reactor, organic loading

1. Introducción

La fabricación de coque se realiza en las plantas siderúrgicas integrales para suministrar el coque necesario para el funcionamiento de los altos hornos. La cantidad de agua vertida por cada tonelada de carbón alimentado en los hornos es del orden de 0.25-0.30 m³. Atendiendo a la toxicidad y a la cantidad, las sustancias más nocivas de las aguas de coquería son los fenoles y sus homólogos. En una siderurgia convencional el contenido de fenoles en las aguas residuales procedentes de coquerías oscila entre 1-4 kg/m³ y el de fenoles dihidroxilados y polihidroxilados entre 1-3 kg/m³ (Melcer y otros; 1984). Los compuestos fenólicos son tóxicos para el organismo humano, la ingestión de 1 gramo de fenol puede provocar la muerte e incluso en pequeñas concentraciones puede provocar: alteraciones hemáticas y renales, así como disfunciones en el sistema nervioso (Repetto; 1981, Aksu y otros; 1998).

Otros compuestos muy abundantes en estas aguas e igualmente tóxicos son: tiocianatos, cianuros, amoníaco, sulfuros, cloruros, trazas de hidrocarburos poliaromáticos y compuestos heterocíclicos nitrogenados. Dentro de las distintas alternativas al tratamiento de estas aguas (incineración, oxidación química, adsorción sobre carbón activo, etc.) es el tratamiento biológico aerobio, en sus distintas versiones (reactores de fangos activos, de lecho fluidizado, reactores multitanque, etc.), el generalmente aceptado, tanto por factores económicos, como por los rendimientos alcanzados. (Bamelis; 1992, DeFalco; 1975, Keit y otros; 1991, Hoorn; 1990, Löhr y otros; 1997)

2. Cinética de degradación (Modelos cinéticos propuestos)

Cuando se pretende estudiar la cinética de degradación biológica de un compuesto en un agua compleja, la velocidad de degradación de cada compuesto estará influenciada por el resto de compuestos presentes en la mezcla y puede ser descrita por los siguientes y sencillos balances de materia, para el caso de dos componentes (Wang y otros; 1996, Oh y otros; 1994, Chang, y otros; 1993).

$$-\frac{dS_i}{dt} = \frac{1}{Y_i} \mu (S_i, S_j) \quad i, j = 1, 2 \quad i \neq j$$

$$\frac{dX}{dt} = \sum_{i=1}^2 \mu (S_i, S_j) X \quad i, j = 1, 2 \quad i \neq j$$

Donde:

X Concentración de microorganismos

S Concentración de sustrato

$\mu_i(S_i, S_j)$ representa la velocidad específica de crecimiento de la biomasa debido al sustrato i, que como se observa ve es función de la concentración de ambos sustratos. Este tipo de dependencia funcional permite describir la cinética de interacción entre dos sustratos. Una posible expresión de esta dependencia es la siguiente:

$$\frac{1}{X} \frac{dX}{dt} = \frac{\mu_{\max} S}{K_s + S + \frac{S^2}{K_{ii}} + \zeta'_{3i} S_j + \zeta_{3i} S_i S_j}$$

Donde:

μ_{\max} Tasa máxima de crecimiento específico

K_s Concentración de sustrato para la cual $\mu = \mu_{\max}/2$

En ausencia de un segundo sustrato ($S_j = 0$), la expresión anterior no es más que la representación de la cinética de Haldane, o bien la de Monod si K_i es infinito. En presencia de un segundo sustrato, y si K'_3 y/o bien K_3 son distintas de cero, el segundo sustrato ejercerá un efecto inhibitorio sobre la degradación del primero. Así y según el tipo de inhibición se tiene:

I. Inhibición competitiva, cuando $K'_{31} \neq 0$; $K'_{32} \neq 0$, $K_3 = K_3 = 0$

II. Inhibición no competitiva, cuando $K'_{31} = K'_{32} = 0$, $K_3 \neq 0$ $K_3 \neq 0$

III. Inhibición parcialmente competitiva, cuando $K_3 = K_3 = 0$ y bien (a) $K'_{31} \neq 0$; $K'_{32} = 0$,
o (b) $K'_{31} = 0$; $K'_{32} \neq 0$,

IV. Inhibición parcialmente no competitiva, cuando $K'_{31} = K'_{32} = 0$ y bien $K_{31} \neq 0$; $K_{32} = 0$,
o (b) $K_{31} = 0$; $K_{32} \neq 0$,

En principio, sería posible encontrar la existencia simultánea de los dos tipos de inhibición, pero experimentalmente se ha comprobado que la inhibición competitiva y la no competitiva no aparecen simultáneamente.

Cuando los dos sustratos presentan una estructura similar aparecerá la inhibición competitiva, mientras que cuando los dos sustratos son estructuralmente distintos (como en nuestro caso) aparecerá la inhibición no competitiva.

Si todas las constantes de interacción son iguales a cero, los dos sustratos no interaccionaran el uno con el otro.

En el caso del fenol, cianuro y de los tiocianatos, estos compuestos son estructuralmente distintos, por lo que no presentan inhibición competitiva y por tanto de presentar algún tipo de inhibición, ésta sería no competitiva.

A continuación se muestran los modelos cinéticos, a los que, en este trabajo, se trató de ajustar los datos experimentales (Gaudy y otros; 1988, Lallai y otros; 1989, Pawlowsky y otros; 1973, Luong; 1987, Mulchandani y otros; 1989).

I. Cinética de orden 1.

$$-\frac{dS}{dt} = K S; \quad -\frac{dS}{S} = K dt$$

Integrando se obtiene.

$$\ln\left(\frac{S}{S_0}\right) = -K t$$

Que no es más que la ecuación de una recta de ordenada en el origen cero y pendiente -K.

Y donde la evolución de la concentración viene dada por:

$$S = S_0 e^{-K t}$$

II. Cinética de Monod

Para ello se parte de la ecuación de Monod que se debe poner en su forma integrada.

$$\frac{1}{X} \frac{dX}{dt} = \frac{\mu_{ax} S}{K_S + S}$$

donde:

$$\frac{dX}{dS} = Y; \quad - \frac{1}{X} \frac{dS}{dt} = \frac{1}{Y} \frac{\mu_{ax} S}{K_S + S}$$

Si se desprecia el crecimiento de los microorganismos a lo largo de todo el experimento.

$$dS \frac{K_S + S}{S} = \frac{\mu_{ax} X_0}{Y} dt$$

Ecuación que en su forma integrada es una recta de variables S y t, y cuyo ajuste nos permite obtener los coeficientes de la ecuación.

$$\frac{K_S + S}{S} - \frac{K_S + S_0}{S_0} = - \frac{\mu_{ax} X_0}{Y} - \frac{K_S}{t} \times \ln \left(\frac{S}{S_0} \right)$$

III. Cinética de Haldane.

$$\frac{1}{X} \frac{dX}{dt} = \frac{\mu_{ax} S}{K_S + S + \frac{S^2}{K_i}}$$

Trabajando de igual forma que con la cinética de Monod se obtiene la siguiente ecuación en su forma integrada.

$$\frac{K_S \times Y}{\mu_{ax}} \times \ln \left(\frac{S_0}{S} \right) + \frac{Y}{\mu_{ax}} \times \left(S_0 - S \right) + \frac{Y}{K_i \mu_{ax}} \times \frac{1}{2} \times \left(S_0^2 - S^2 \right) = - \zeta_0 t$$

3. Método experimental

La operación se dividió en dos etapas, inicialmente se trabajó con aguas sintéticas de características similares a las de las aguas de coquería, para posteriormente en una segunda etapa trabajar con unas aguas que contenían fenol como única fuente de carbono.

3.1. Equipo experimental

El reactor en el cual se han llevado a cabo los experimentos es el reactor air-lift, construido en metacrilato incoloro debido a las buenas características de transparencia que presenta este material. Su altura es de aproximadamente 4 m, con una capacidad de 150 litros, con sección circular de 0,230 m de diámetro interno, y con fondo semiesférico. El reactor se encuentra sujeto, mediante un sistema de abrazaderas, a un mástil de acero inoxidable que le permite

mantenerse en posición vertical (García; 1996).

3.2. Parámetros de operación

Se ha operado durante toda la experimentación en modo discontinuo secuencial con cuatro ciclos diarios repartidos de la siguiente forma:

- * Llenado: 0,25 horas.
- * Aireación: 4,25 horas.
- * Sedimentación: 1 hora.
- * Vaciado: 0,5 horas.

El volumen efectivo del reactor es de 150 litros y se han tratado diariamente un caudal de 200 litros, para lo que se ha empleado un caudal de aire de 500 lN/h.

a) Aguas de coquería

La operación con aguas de coquería se dividió en dos etapas: una primera (día 1 a día 60) con una alimentación que presenta las características mostradas en la **Tabla 1**, y una segunda etapa (día 61 a día 90), con características similares a la anterior salvo que la concentración de fenol era el doble de la indicada en la **Tabla 1**. La alimentación de la primera etapa se corresponde con una intensidad de carga (B_i) de 0,1 kg DQO/kg SST, mientras que en la segunda etapa la intensidad de carga era de 0,2.

Tabla 1. Características de la alimentación.

COMPUESTO	CONCENTRACIÓN (mg/l)
Fenol	136
DQO	391
TOC	129
DBO ₅	327
Cianuros	26
Tiocianatos	39
N-NH ₃	39
P-PO ₄	7.8
NaHCO ₃	450
FeCl ₃	1.7
MgSO ₄	3.4
CaCl ₂	3.4

b) Aguas fenólicas

Esta operación se ha dividido en cinco etapas, prolongándose la operación durante un periodo de 95 días. Cada una de las etapas se ha caracterizado por una determinada intensidad de carga que se ha incrementado desde valores bajos de 0,1 kg DQO/kg SST día, hasta valores altos de 1 kg DQO/kg SST día. En este experimento, el fenol ha sido la única fuente de carbono para los microorganismos siendo la composición de la alimentación durante la primera etapa la que se muestran en la **Tabla 1**, pero sin tiocianato ni cianuros. Las cinco etapas de este experimento se

han diferenciado unicamente en la concentración de fenol en la alimentación. La **Tabla 2**, muestra la duración y concentración de fenol de cada una de las etapas.

Tabla 2. Características de la operación.

	ETAPA				
	I	II	III	IV	V
Duración, días	1-21	22-42	43-63	64-84	85-95
B₀, kg DQO/kg SST día	0.1	0.25	0.5	0.75	1
Conc. Fenol (\cong) (Alimentación)	110	275	550	825	1100

4. Resultados y discusión

4.1. Aguas de Coquería

Durante los 90 días que se prolongó la experimentación con aguas residuales de coquería se ha tratado de constatar la eficacia del tratamiento biológico para la depuración de estas aguas. Para ello se ha seguido la evolución de la concentración de los tóxicos en el efluente generado en el tratamiento.

Evolución de la Demanda Química de Oxígeno (DQO) en el efluente

En los primeros días de la operación (fase de acondicionamiento), los valores de la DQO, eran altos debido a que los microorganismos aún no estaban suficientemente aclimatados a este influente, que contenía gran cantidad de sustancias altamente tóxicas para los mismos. Este periodo de acondicionamiento se prolongó, aproximadamente, durante unos dieciséis días.

A partir del día 20 los valores de DQO permanecieron estables, con valores entorno a 40 mg O₂/l, lo cual implica una eficacia de degradación superior al 90%. Las causas para esta buena eliminación de la DQO, han sido unas buenas condiciones de operación, en las que los microorganismos han podido llevar a cabo la oxidación de la materia carbonada y nitrogenada. El sistema se ha mantenido aireado con altos caudales de aire (500 lN/h), lo que permitía tener altos niveles de oxígeno disuelto en el interior del reactor biológico. De igual forma, se han añadido los nutrientes necesarios para el buen funcionamiento del sistema biológico, principalmente fósforo en forma de fosfatos y nitrógeno como nitrógeno amoniacal. Estos nutrientes se han añadido en exceso para asegurar que la deficiencia de los mismos no fuese la causante del posible mal funcionamiento del sistema. Por otra parte, se ha procurado no someter el sistema a cambios bruscos. Así mismo, el incremento en la cantidad de fenol introducida al sistema no afecta al buen comportamiento del sistema biológico.

Evolución de la concentración de tiocianato en el efluente

El tiocianato fue el compuesto, que ha presentado mayores dificultades para su degradación **Figura 1**, por su parte el cianuro y el fenol se degradaron rápidamente, necesitando

los microorganismos un tiempo muy breve para conseguir la aclimatación, lo cual era de esperar ya que estos dos últimos compuestos son muy biodegradables.

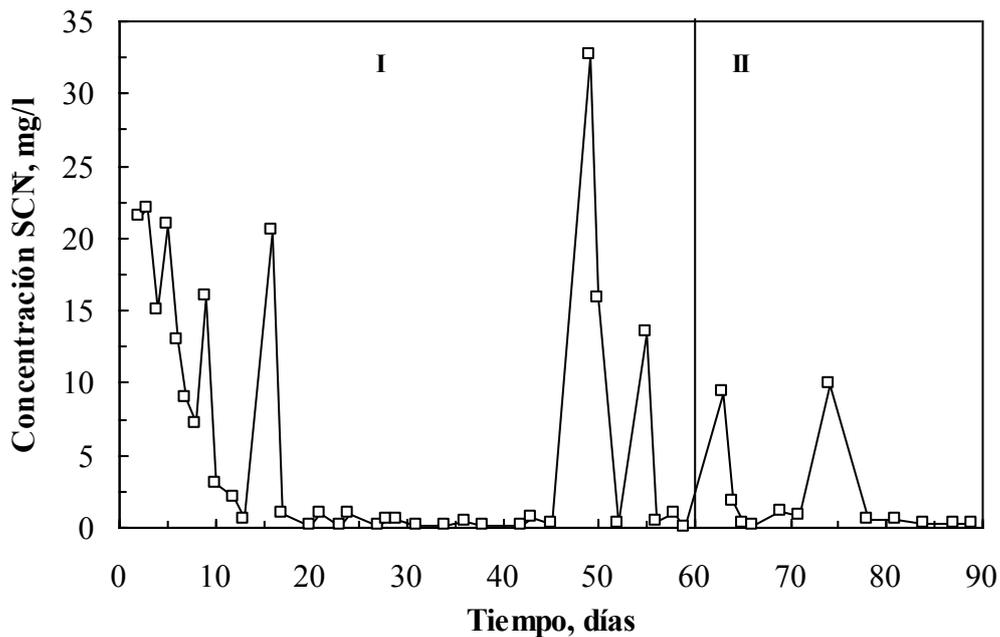


Figura 1. Evolución de la concentración de tiocianato.

El periodo de acondicionamiento de los microorganismos a la degradación del tiocianato se prolongó durante unos 16 días hasta alcanzar una eliminación casi completa. Sin embargo, cualquier mínima variación en las condiciones (como fallos en el sistema de suministro de aire) han afectado gravemente al proceso, produciéndose picos de no degradación, que no eran encontrados con el fenol y los cianuros. En los periodos de buena degradación la concentración en el efluente ha permanecido entorno a los 0,2 mg/l, lo cual supone una eficacia de degradación del orden del 99%.

4.2. Aguas fenólicas

Evolución de la Demanda Química de Oxígeno (DQO) en el efluente

La DQO del efluente, **Figura 2**, ha permanecido siempre en valores muy bajos de unos 40-50 mg O₂/l. Solamente se ha producido un aumento de la DQO en la última fase de la operación en la que el tiempo de aireación de cada ciclo ha resultado insuficiente para la degradación completa del fenol. Paralelamente comenzaron a producirse fallos en la sedimentación del fango y comenzó el desarrollo de una abundante masa espumosa en la superficie del reactor. Esto obligó a aumentar el tiempo de aireación para así conseguir una completa eliminación del fenol. Por lo que la mayor concentración de fenol que es posible tratar en las condiciones de operación es de unos 800 mg/l de fenol. Estos resultados están de acuerdo con trabajos previos donde, trabajando también en reactores discontinuo secuenciales, se habían logrado tratar eficazmente corrientes de fenol de concentraciones entre 0,1 y 1 kg fenol/m³

(Nakhla y otros; 1993, Brenner y otros; 1992).

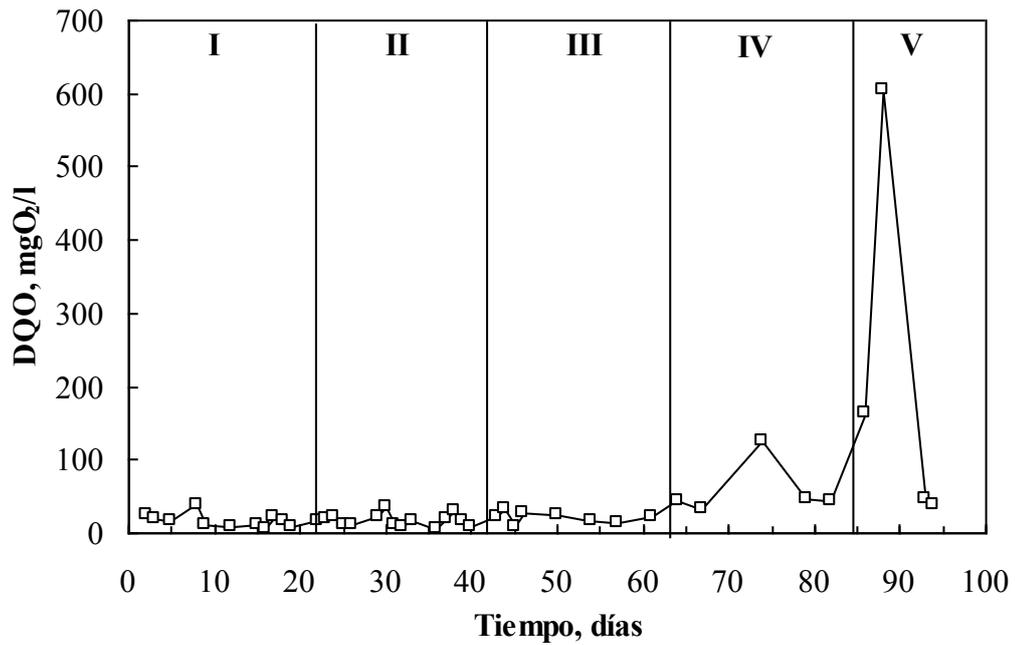


Figura 2. Evolución de la DQO cuando se trabaja con aguas fenólicas.

Velocidad de Consumo de Oxígeno Disuelto Específico (VCOD)

En este trabajo la Velocidad de Consumo de Oxígeno Disuelto Específico se ha considerado por gramo de SSV, y se ha medido siempre en la parte final del ciclo, cuando la materia orgánica presente en el tanque de operación se había degradado casi totalmente. En la **Figura 3** se muestra la evolución de VCOD en las distintas etapas de operación. La alimentación en la etapa I tenía una baja carga orgánica, lo que genera una baja actividad biológica, que se refleja en bajos valores de la VCOD de 2 mg O₂/h g SSV. El aumento de la carga orgánica en las etapas posteriores ha dado lugar a un aumento en la actividad biológica y como consecuencia el valor de la VCOD aumentó progresivamente hasta valores de 7 mg O₂/h g SSV en la última etapa de operación.

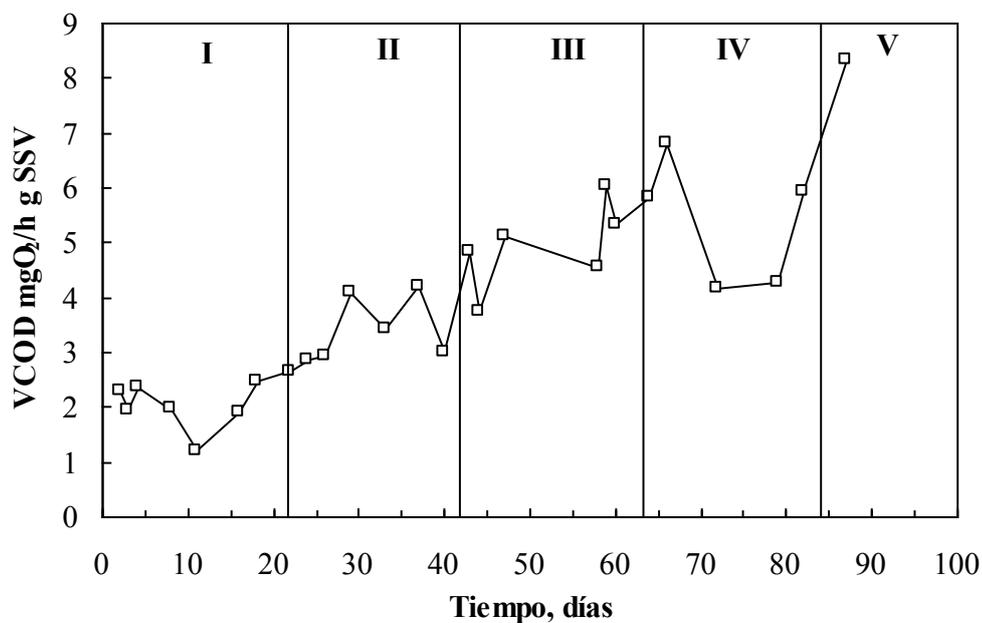


Figura 3. Evolución de la VCOD.

4.3. Cinética de degradación

Los estudios de la cinética de degradación del fenol, trataron primeramente de determinar el posible efecto de la presencia de cianuros y tiocianatos en la degradación del fenol. Para ello, se comparó la degradación de este compuesto en las aguas que contenían solamente fenol como tóxico, con la degradación de este compuesto en las aguas de coquería. Ésto se hizo para concentraciones iniciales de fenol de 40 y 100 mg/l. En la **Figura 4**, se muestra la comparación en la caída de la concentración de fenol partiendo de una concentración próxima a 100 mg/l, tanto para agua de coquería como para aguas fenólicas y se observa que la presencia de tiocianatos y cianuros no afecta a la degradación de fenol, ya que la caída en la concentración de fenol es similar en ambos casos. Y por tanto, se puede concluir la no influencia de la presencia de los cianuros o tiocianatos sobre la degradación del fenol, esto era de esperar ya que el fenol es estructuralmente muy distinto a los cianuros y a los tiocianatos y por tanto presumiblemente los enzimas involucrados en su degradación serán diferentes y por tanto no es previsible la existencia de ningún tipo de inhibición. Por lo que el estudio de la cinética de degradación de fenol con concentraciones altas se ha realizado solamente con aguas fenólicas.

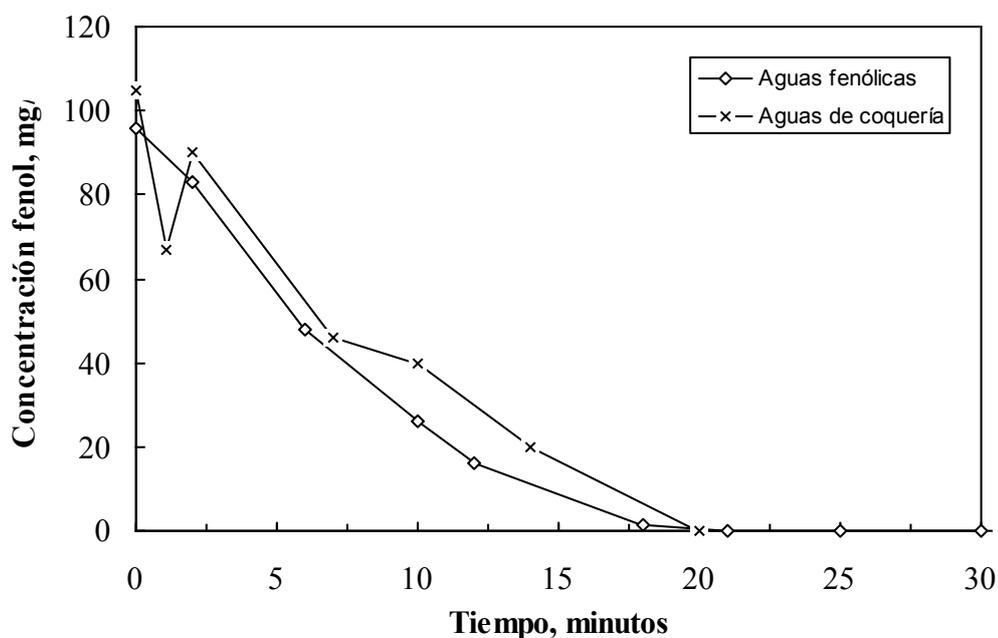


Figura 4. Comparación entre la degradación de fenol en aguas de coquería y en aguas fenólicas.

Para la determinación de la cinética de degradación del fenol se realizaron experimentos en discontinuo, durante la experimentación en continuo, partiendo de concentraciones iniciales de fenol de 40, 100, 200, 260 y 370 mg/l. Para las cuatro primeras concentraciones se obtuvieron buenos resultados con el ajuste de los datos experimentales a la cinética de Monod, **Figura 5**, con los parámetros de ajuste que se muestran en la **Tabla 3**. Para el caso de la concentración inicial de fenol de 370 mg/l la cinética de Monod no condujo a buenos resultados, sin embargo el ajuste de los datos experimentales a la cinética de Haldane fue bueno, **Figura 6**.

Del ajuste de los datos experimentales a las cinéticas propuestas se obtiene por una parte el valor de K_S y por otro lado el valor de la constante (μ_{\max}/Y). A partir de este último parámetro se puede obtener el valor de μ_{\max} , tomando para Y el valor obtenido en la experimentación en continuo, y que representa el valor medio de este parámetro a lo largo de un ciclo de operación.

Esto indica que la cinética de Monod describe bien la degradación del fenol cuando se parte de concentraciones de este compuesto inferiores a 300 mg/l, siendo necesaria a concentraciones de sustrato superiores a la indicada tener en cuenta el efecto inhibitor del fenol sobre su propia degradación y por tanto ser necesario el uso de la cinética de Haldane.

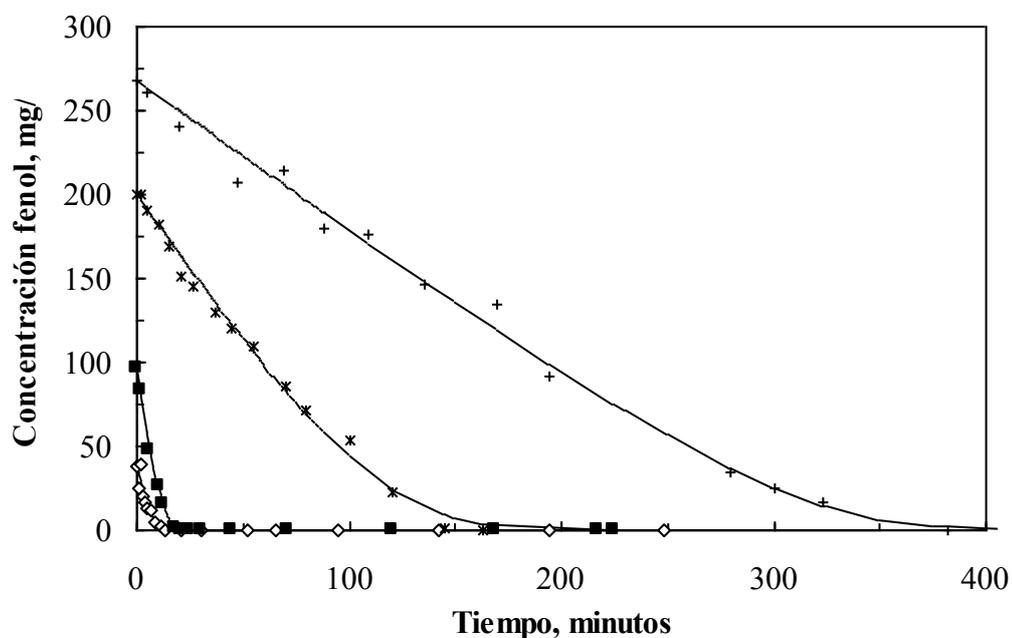


Figura 5. Evolución de la concentración de fenol, para valores bajos de concentración en experimentos en discontinuo (ajuste de los datos a la cinética de Monod).

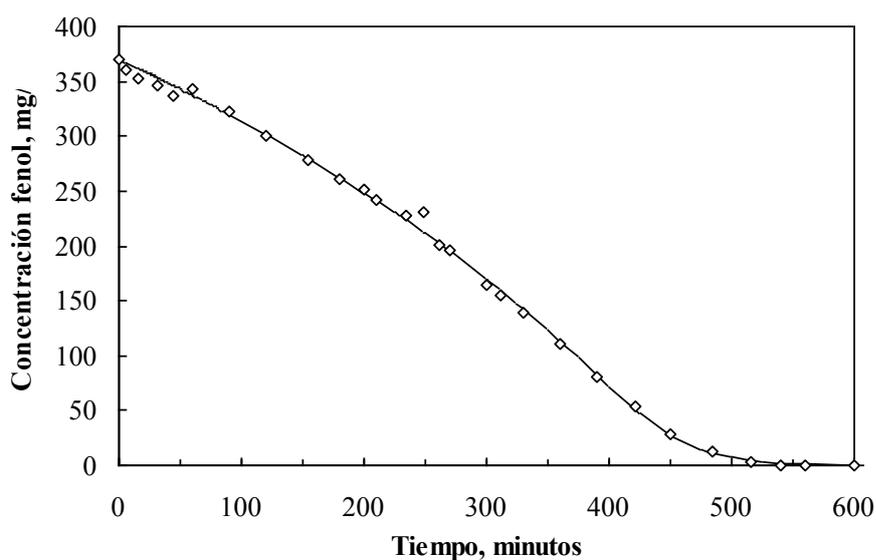


Figura 6. Evolución de la concentración de fenol, para una concentración inicial de 370 mg/l (ajuste de los datos a la cinética de Haldane).

Tabla 3. Parámetro de ajuste de los datos experimentales a las cinéticas propuestas.

Conc. Inicial fenol, (mg/l)	Parámetros de ajuste		
	K_S , (mg/l)	μ_{max} , (h^{-1})	K_I , (mg/l)
40	23	0,10	-
100	21	0,078	-
200	40	0,024	-

260	22	0,016	-
370 (Monod)	1	0,01	-
370	63	0,073	47

En la **Figura 7**, se muestra la influencia de la concentración inicial de fenol en el valor de μ_{\max} . Se observa que a medida que aumenta la concentración inicial de sustrato se produce una disminución considerable en el valor de μ_{\max} , debido probablemente al cambio, por selección natural, de los microorganismos presentes en el interior del reactor biológico, que van progresivamente modificándose dando lugar al desarrollo de microorganismos capaces de degradar más altas concentraciones de fenol, pero que poseen mucho más bajas velocidades de consumo de fenol.

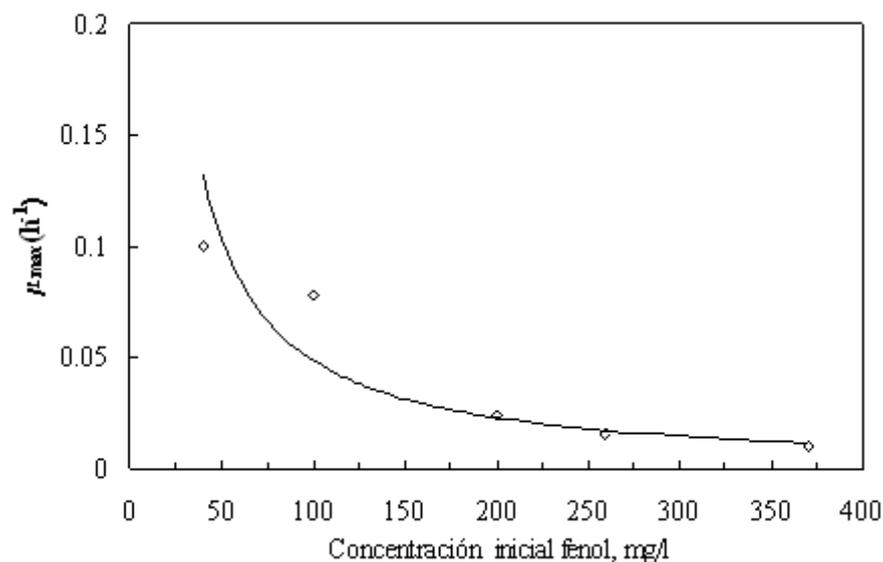


Figura 7. Influencia de la concentración inicial de fenol en μ_{\max} .

5. Conclusiones

- I.** La experimentación llevada a cabo en este trabajo permite concluir la posibilidad de tratar biológicamente una corriente de aguas fenolicas (añadiendo los nutrientes necesarios para el desarrollo de los microorganismos) de concentración superior a 800 mg/l, operando con un tiempo de retención hidráulica de 18 horas.
- II.** Se constató la gran influencia de la intensidad de carga sobre la velocidad de consumo de oxígeno por parte de los microorganismos, así como el efecto de dicha intensidad de carga sobre el coeficiente de producción de lodos, que a bajas intensidades de carga se ve muy influenciado por dicho parámetro, aumentando rápidamente el valor del coeficiente de producción a medida que aumenta la intensidad de carga, mientras que a intensidades de carga superiores a 0,5 el coeficiente de producción no varía con la intensidad de carga.
- III.** La cinética de Monod permite describir la degradación del fenol por parte de un consorcio de microorganismos, como el presente en un lodo de tratamiento biológico de aguas residuales,

cuando la concentración inicial de fenol no es superior a 300 mg/l. Teniendo que considerar el efecto inhibitor del fenol sobre su propia degradación, cuando la concentración inicial de fenol es superior a 300 mg/l, en este caso la cinética de Haldane es la que mejor permite describir la biodegradación de este compuesto.

IV. Por otra parte, la tasa máxima de crecimiento (μ_{\max}), disminuye a medida que aumenta la concentración inicial de fenol, es decir a altas concentraciones de fenol la velocidad de consumo de este compuesto es mucho mas baja. Por tanto, un sistema de tratamiento donde la alimentación al reactor se produzca de forma continua se presenta como más eficaz frente a una alimentación por cargas, ya que permite evitar la presencia de altas concentraciones de fenol en el interior del reactor, lo que conduciría a bajas velocidades de consumo de fenol y por tanto se requerirían mayores tiempo de retención hidráulica para alcanzar la total eliminación del fenol.

6. Bibliografía

1. Aksu, Z., Bülbül, G. (1998). Investigation of combined effects of external mass transfer and biodegradation rates on phenol removal using immobiles *P. Putida* in a packed-bed column reactor. *Enzyme. Microb. Technol.* 22. 397-403.
2. Bamelis, D. (1992). Biological purification of coking plant waters. *La Revue de Métallurgie*, Febrero. 132-145.
3. Bora Beran, Fikret Kargi, (2005) "A Dynamic Mathematical Model for Wastewater Stabilization Ponds", *Ecological Modelling*, Volume 181, Issue 1, 10, Pages 39-57
4. Brenner, A., Chozick, R., Irvine, R. L. (1992). Treatment of a high-strength, mixed phenolic waste in an SBR. *Water Environ. Res.* 65. 128-133.
5. Chang, M. K., Voice, T. C., Criddle, C. S. (1993). Kinetics of competitive inhibition and cometabolism in the biodegradation of benzene, toluene and p-xylene by two *pseudomonas* isolates. *Biotech. & Bioeng.*, 41. 1057-1065.
6. DeFalco, A. J. (1975). Biological treatment of coke plant waste waters. *Iron and Steel Eng.*, Junio. 39-41.
7. García-Gonzalez, J. C. (1996). Caracterización de reactores de bombeo por aire y su aplicación al tratamiento de aguas residuales de industria láctea. Tesis Doctoral. Universidad de Oviedo.
8. Gaudy, A., Lowe, A., Rozich, A., Colvin, R. (1988). Practical methodology for predicting critical operating range of biological systems treating inhibitory substrates. *Jour. Water Poll. Control Fed.*, 60(1). 77-85.
9. Hamdy Abbas, Rabeia Nasr, Hamdy Seif, (2006) "Study of Waste Stabilization Pond Geometry for the Wastewater Treatment Efficiency", *Ecological Engineering*, Volume 28, Issue 1, , Pages 25-34

10. Hoorn, A. v. (1990). Treating coke oven wastewater by percofiltration and fluidised bed treatment. *Ironmaking Conference Proceedings*. 155-164.
11. Keith, W., Antil, J. (1991). Bio-treatment of coke oven effluent. *Steel Times International*. 26-35.
12. Konstantin Pougatch, Martha Salcudean, Ian Gartshore, Philip Pagoria, (2007) "Computational Modelling of Large Aerated Lagoon Hydraulics", *Water Research*, Volume 41, Issue 10, , Pages 2109-2116
13. Lallai, A., Mura, G. (1989). Kinetics of growth for mixed cultures of microorganisms growing on phenol. *The Chem. Eng. J.*, 41. 55-60.
14. Löhr, V., Glattkowski, S. (1997). Process for wastewater treatment of coking plants. *Cokemaking International*. 9(1). 54-60.
15. Luong, J. H. T. (1987). Generalization of Monod kinetics for analysis of growth data with substrate inhibition. *Biotech. & Bioeng.*, 29. 242-248.
16. Melcer, H., Nutt, S., Marvan, I., Sutton, P. (1984). Combined treatment of coke plant wastewater and blast furnace blowdown water in a coupled biological fluidized bed system. *Jour. Water Poll. Control Fed.*, 56 (2). 192-198.
17. Mulchandani, A., Luong, J. H. T. (1989). Microbial inhibition kinetics revisited. *Enzyme Microb. Technol*, 11(2). 66-73.
18. Nakhla, G. F., Al-Harazin, M. I., Farooq, S. (1993) Organic loading effects on the treatment of phenolic wastewaters by sequencing batch reactors. *Water Environ. Res*, 65. 686-689.
19. Oh, Y. S., Shareefdeen, z., Baltzis, B. C., Bartha, R. (1994). Interactions between benzene, toluene, and p-xylene (BTX) during their biodegradation. *Biotech. & Bioeng.*, 44. 533-538.
20. P. Ghosh (2004) "Coalescence of Air Bubbles at Air-Water Interface", *Chemical Engineering Research and Design*, Volume 82, Issue 7, Pages 849-854
21. Pawlowsky, U., Howell, J. A. (1973). Mixed culture biooxidation of phenol. I. Determination of kinetic parameters. *Biotech. & Bioeng.*, 15. 889-896.
22. Repetto, M. (1981). *Toxicología fundamental*. Ed. Científico-Médica. Barcelona.
23. Th. Nameche, J. L. Vasel, (1998) "Hydrodynamic Studies and Modelization for Aerated Lagoons and Waste Stabilization Ponds", *Water Research*, Volume 32, Issue 10, October, Pages 3039-3045
24. P. Ghosh (2004) "Coalescence of Air Bubbles at Air-Water Interface", *Chemical Engineering Research and Design*, Volume 82, Issue 7, Pages 849-854
25. Wang, K. W., Baltzis, B. C., Lewandowski, G. A. (1996). Kinetics of phenol biodegradation in the presence of glucose. *Biotech. & Bioeng.*, 51. 87-94.