

# Desarrollo de tecnologías con lechos móviles plásticos para la eliminación de Nitrógeno del licor de retorno de fangos de EDAR .

Luis Larrea<sup>1 (\*)</sup> y Carlos Rodríguez<sup>2</sup>

1- CEIT y TECNUN-Universidad de Navarra. Pº Manuel Lardizábal 15, 20018 San Sebastián.

2- ACCIONA AGUA. Avda. Europa 22. Parque Empresarial La Moraleja, 28108 Alcobendas (Madrid).

Grupo red META: CEIT

(\*)- Dirección de correo electrónico para notificaciones: llarrea@ceit.es

## Resumen

La presentación describe fundamentalmente los avances de un proyecto de I+D que el CEIT-Universidad de Navarra está realizando con ACCIONA AGUA desde hace 5 años. En la **Fase I**, ya finalizada, se acometió la Nitrificación completa + Desnitrificación con metanol, y en la **Fase II** la Nitrificación Parcial + Anammox. El objetivo último es el desarrollo de tecnologías robustas mediante dos reactores separados con lecho móvil y control automático basado en sensores online. En cada fase se ha llevado a cabo una exhaustiva experimentación en planta piloto con reactores de 2 m<sup>3</sup>, aplicando en distintos periodos muy diversas condiciones operacionales de: Amonio influente, Oxígeno disuelto, Temperatura y Tiempo de retención hidráulico. A partir de los resultados experimentales se ha realizado la calibración de las cinéticas de la nitrificación, de la nitratación y de anammox, así como del modelo biopelícula con coloide del CEIT. Después se han realizado simulaciones de optimización del diseño y operación con la plataforma WEST.

## Abstract

The paper describes the progress of a R+D project carried out by ACCIONA AGUA in collaboration with CEIT and started in 2009 with 2 phases. In the first (already finished) the complete Nitritation + Denitritation with methanol was developed and Partial Nitritation + Anammox in the second phase. The final objective is the development of robust technologies by applying two separated reactors with plastic moving bed and automatic control based on online sensors. In every phase an exhaustive experimental study in pilot plant was carried out (with reactors of 2m<sup>3</sup>in volume), applying in different periods very diverse operational conditions of influent ammonium, dissolved oxygen, temperature and hydraulic retention time. From the experimental results the calibration of the nitritation and nitratation kinetics was undertaken, as well as of the colloid biofilm model from CEIT. Subsequently, model simulations for optimum design and operation using the WEST platform, was carried out

Palabras clave: Anammox, desnitrificación, lecho móvil, licor retornos, Nitritación

## INTRODUCCIÓN

Hace 5 años Acciona agua decidió desarrollar tecnologías propias para eliminar el nitrógeno de la corriente de agua proveniente de la deshidratación de fango digerido anaeróbicamente en EDAR urbanas. (Licor de retorno de fangos de EDAR), que es retornada a cabecera de planta. Analizadas las diferentes alternativas tecnológicas existentes (biomasa en suspensión, en gránulos o en biopelícula sobre soporte) Acciona seleccionó esta última y en concreto el desarrollo de procesos basados en el empleo de lecho móviles plásticos. Para ello contrató la colaboración del Área de Ingeniería Ambiental del CEIT con la finalidad de desarrollar, mediante proyectos de I+D, dos procesos en dos fases progresivas. En la primera fase (hasta 2011) se acometió la nitrificación completa seguida de la desnitrificación con metanol, lo cual se

llevó a cabo en una planta piloto ubicada en la EDAR de Rubi-Barcelona. Una vez finalizada esta fase se remodeló la planta piloto y se acometió la fase 2 con el proceso de nitrificación parcial seguida de Anammox.

El objetivo último era desarrollar procesos lo más robustos y fiables posibles, y para ello se decidió emplear en cada una de las dos fases procesos con dos reactores separados de lecho móvil y aplicando un control automático basado en sensores on-line de oxígeno disuelto, pH, amonio, nitrato e incluso nitrito. El desarrollo de los procesos se apoyó en tres ejes metodológicos: 1) Experimentación exhaustiva en planta piloto con diferentes condiciones operacionales para delimitación de funcionamiento correcto. 2) Modelado matemático incluyendo progresiva calibración y validación para llevara cabo la optimización del diseño y operación mediante simulaciones. 3) Diseño de estrategias de control automático basado en sensores online mediante simulaciones y verificación experimental.

## FASE1: MATERIALES Y MÉTODOS

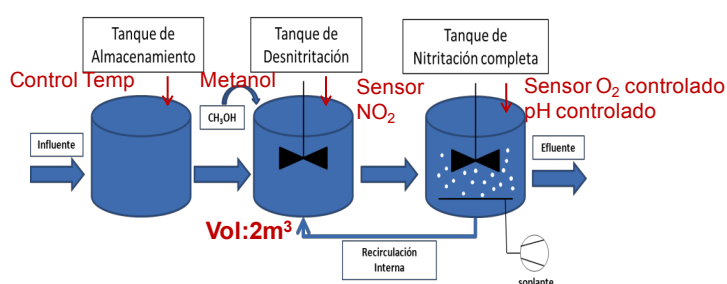


Figura 1. Esquema de planta piloto

Como se observa en la figura 1, la planta piloto estaba dotada de un tanque de almacenamiento del licor de retorno de fangos, que además servía para controlar (mediante resistencia) la temperatura de operación en los reactores que alimentaba. El tanque anóxico de desnitrificación era de 2 m<sup>3</sup> con 50% de soporte plástico móvil y agitado con mezcla completa. Estaba equipado con una dosificación de metanol, que inicialmente fue manual y después automatizada mediante un sensor on-line de nitrito.

El efluente se dirigía al tanque aireado de nitrificación completa de 2m<sup>3</sup> con un 50% de soporte plástico móvil y también agitado con mezcla completa. Estaba equipado desde el inicio con un sensor de oxígeno disuelto y un pHmetro, cuyas consignas estaban controladas automáticamente mediante la aireación y la adición de sosa respectivamente. El efluente era recirculado al tanque anóxico, aportando los nitritos necesarios para conseguir el nitrito efluente deseado.

Se llevaron a cabo 6 fases experimentales abarcando un rango razonable de las distintas condiciones operacionales: Amonio influente: 400-1100 mg/L; DQO biodegradable soluble y particulada: 20-300 mg/L; Oxígeno disuelto: 0.7-2 mg/L; pH: 7-7.5 ; Temp: 25-35 °C; TRH: 1.3-3 días. Se resalta que la variación del amonio es la que presentaba el licor de retorno. En algunos periodos hubo presencia de DQO biodegradable El rango de OD, pH y temperatura se seleccionó previamente para su control automático (Hernández et al., 2012)

## FASE1: RESULTADOS EXPERIMENTALES - CONCLUSIONES

**Nitrificación Completa:** El Crecimiento en la biopelícula de las bacterias nitrito oxidantes ( $X_{\text{NO}}$ ) se inhibe por la combinación del nivel de las concentraciones de

amoniac (NH<sub>3</sub>) residual y Oxígeno Disuelto (OD) presentes en el seno del líquido, es decir en el efluente del reactor. La desaparición de X<sub>NO</sub> en la biopelícula es debida a un lavado por no disponibilidad de OD. Como consecuencia la concentración de nitrato en el efluente es muy baja (< 20mgN/l). Esto es lo que ocurre en el inicio de la figura 2 donde la concentración de amonio era relativamente alta (100-200 mg/l) y el NH<sub>3</sub> del orden de 1 mg/l (figura 3). Después el amonio baja a 40-60 mgN/l (NH<sub>3</sub> en unos 0.5 mg/l) y se observa un aumento del nitrato a unos 100mgN/l. Cuando posteriormente el amonio baja a 10-20 mgN/l (NH<sub>3</sub> en unos 0.1 mg/l). Para resolverlo se aumenta el amonio residual a 200 mg/l y se aprecia un rápido descenso del nitrato.

Así se concluyó que para (OD) del orden de 1-2 mg/l y NH<sub>3</sub>> 0.5-1 mg/l apenas tiene lugar generación de nitrato, aunque ello implica valores de amonio efluente relativamente altos (NH<sub>4</sub>> 70-100 para pH 7; NH<sub>4</sub>: 30-60 para pH 7.5) pero el consumo de sosa es elevado. Si se desea llegar a amonios menores, el NH<sub>3</sub> sería inferior a 0.1-0.3 mg/l y probablemente habría generación de nitrato importante.

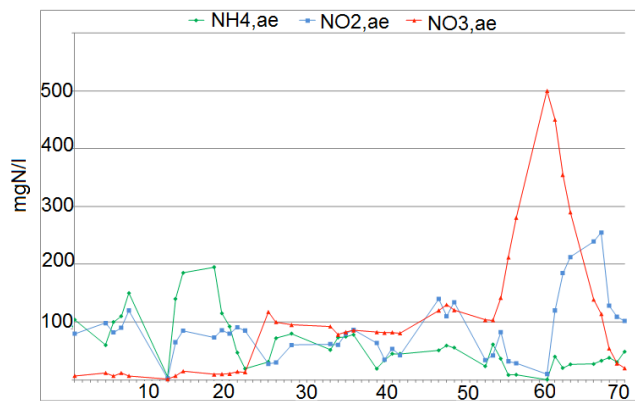


Figura 2. Variación diaria de amonio, nitrito y nitrato

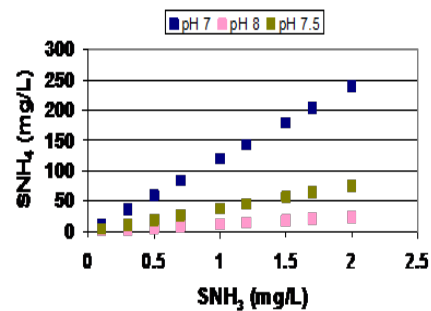


Figura 3. Relación Amonio-Amoniaco

**Desnitrificación con metanol.** La evolución diaria del nitrito (N-NO<sub>2</sub>) en el tanque anóxico y en el efluente del tanque posterior aireado mostró variaciones importantes entre 0 y 100mg N/l y entre 50 y 150mgN /l respectivamente. Ello fue debido principalmente a que la dosificación de metanol era manual y la desnitrificación era muy sensible a dicha dosificación. Además hay que tener en cuenta que se observaron periodos en los que el agua contenía DQO disuelta biodegradable, lo que favorecía la desnitrificación y reducía el consumo necesario de metanol. Todo ello puso en evidencia la necesidad de implementar un control automático del metanol mediante un sensor on-line de nitrito en el tanque anóxico.

## FASE 2: MATERIALES Y MÉTODOS

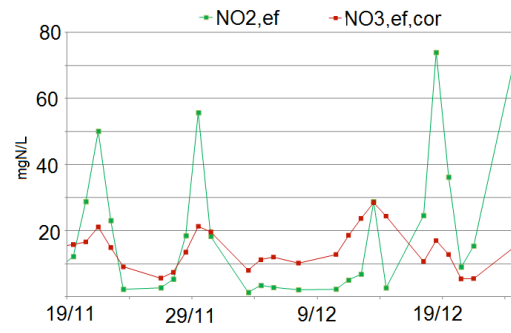
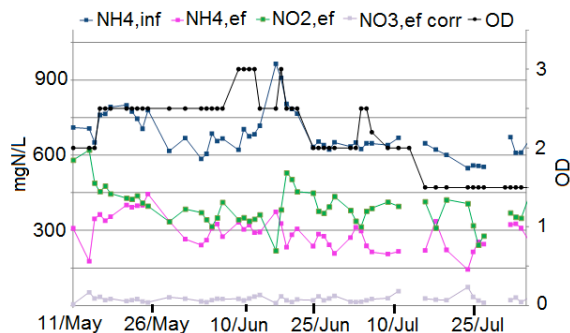
La planta piloto fue remodelada de modo que el tanque aireado pasó a recibir el agua influente desde el tanque de almacenamiento para llevar a cabo la nitrificación parcial. Su efluente se dirige al tanque anóxico para llevar a cabo la reacción anammox.

En la primera subfase se abordaron dos objetivos: Por un lado la evaluación experimental de la nitrificación parcial en el tanque aireado a partir de la realización de una serie de fases con diferentes condiciones operacionales. Por otro lado la generación de anammox, primeramente de modo natural y posteriormente mediante inoculación. En la nitrificación parcial se han llevado a cabo 7 fases experimentales, abarcando las siguientes condiciones operaciones: Amonio influente: 400-1100 mg/L; Oxígeno disuelto: 1.5-2.5 mg/L; pH: 6.4-7.5 ; Temp: 30-32 °C; TRH: 0.6-2. Cabe resaltar que la temperatura siempre se mantuvo en torno a los 30°C y que en muchos momentos se decidió no añadir sosa con lo que el pH disminuyó hasta 6,4.

Actualmente el proyecto se encuentra en la segunda subfase que se está llevando a cabo en la EDAR de Cáceres y tiene como finalidad el desarrollo y verificación de controladores automáticos del proceso conjunto (nitritación parcial + anammox) basado en sensores on-line para conseguir un funcionamiento robusto de ambos tanques y una eficiencia de eliminación de nitrógeno satisfactoria.

## FASE 2: RESULTADOS EXPERIMENTALES - CONCLUSIONES

**Nitritación Parcial.** La figura 4 muestra un periodo en el que el oxígeno disuelto varió desde 2,5-3 a 2 y finalmente a 1.5 mgN/L. El amonio influente varió desde 750 a 600mgN/L. En cuanto a los resultados de funcionamiento se observó que el nitrato siempre tuvo valores bajos, lo cual es lógico ya que la concentración de amoniaco residual era alta. El amonio y nitrito efluente presentaron variabilidades notables que a su vez conllevaban variaciones significativas del ratio  $\text{NO}_2/\text{NH}_4$  respecto al valor teórico de 1.3 requerido para la reacción anammox. En resumen, de los resultados en las distintas fases experimentales se concluyó que el ratio  $\text{NO}_2/\text{NH}_4$  era muy sensible a las variaciones de las características del agua influente y de los cambios en las condiciones operaciones y que por tanto se requería un control automático mediante sensores online.



**Figura 4.** Variación diaria de oxígeno disuelto, amonio, nitrito y nitrato.

**Figura 5.** Variación diaria de nitrito y nitrato.

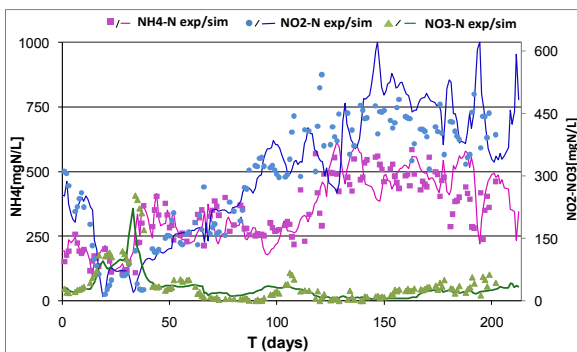
**Anammox** .Inicialmente se intentó generar anammox de modo natural inoculando fango activo nitrificante, pero no se consiguió, lo que pudo estar asociado a inhibición por las características del agua de la EDAR que contenía una elevada fracción de aguas residuales industriales. Posteriormente se decidió inocular anammox y se desarrolló un protocolo de puesta en marcha que resultó ser exitoso ya que se consiguió una generación estable de anammox. Se resalta que en este protocolo no se requiere iniciar con soportes plásticos que ya contengan anammox. También se resalta que en la puesta en marcha se experimentaron diferentes periodos de inhibición de anammox por nitrito que fueron muy útiles para el desarrollo del protocolo. En la figura 5 se observa que cuando el nitrito residual superaba las 20-30 mgN/L, este empezaba a aumentar exponencialmente, requiriéndose una reducción del nitrito influente para volver a la situación inicial.

## MODELADO MATEMÁTICO Y SIMULACIONES

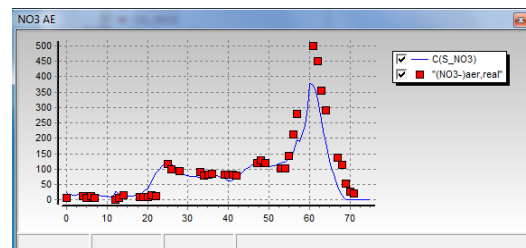
En cuanto a las cinéticas del modelo bioquímico empleado, cabe subrayar: la cinética de nitritación (crecimiento de amonioxidantes) tiene como sustrato el amoniaco ( $\text{SNH}_3$ ) y la cinética de nitritación al nitrito ( $\text{SNO}_2$ ) junto con un término de inhibición por amoniaco (Sin et al, 2008). La desnitrificación y la Desnitratación tienen cinéticas separadas, distinguiendo para el aceptor de electrones el nitrito o el nitrato. La cinética de anammox incluye un término de inhibición por nitrito. Para la biopelícula sobre el

soporte plástico móvil se emplea el modelo coloide desarrollado por el CEIT (Albizuri et al., 2009). Este modelo se basa en el modelo MCB (Wanner et al., 1996) para los compuestos solubles e incorpora el estado coloide que interacciona con la biopelícula y los flóculos a través de procesos de adhesión y desprendimiento.

Se ha llevado a cabo la calibración y validación del modelo matemático global con el fin de reproducir satisfactoriamente todos los resultados experimentales. El proceso de calibración-validación ha consistido en 3 etapas: En la primera se ajustaron los parámetros más sensibles tanto del modelo bioquímico como del modelo biopelícula para reproducir los resultados experimentales de la fase I de nitrificación completa y desnitrificación con metanol. En la segunda etapa se reajustaron los parámetros con el fin de reproducir también los resultados experimentales de la fase II de nitrificación parcial y finalmente en la tercera etapa se ajustaron los parámetros del modelo para los resultados con anammox. En la figura se representan algunos ejemplos de la comparación de resultados experimentales con simulaciones dinámicas en periodos con variaciones importantes en el amonio y nitrito a lo largo de 200 días ( figura 6) y en periodos que se observaron aumentos bruscos del nitrato ( figura 7).



**Figura 6.** Variación diaria de amonio, nitrito y nitrato en experimentación y simulación.



**Figura 7.** Variación diaria de nitrato en experimentación y simulación.

Una vez validado el modelo, se han llevado estudios matemáticos de simulaciones para la optimización del diseño y operación de los diferentes tanques de reacción. A modo de ejemplo se describe a continuación el proceso de optimización mediante simulaciones para el tanque de nitrificación completa. Para unos valores prefijados de la concentración de amonio influente ( $C_{in}$ ) de la temperatura ( $T$ ) y del pH de operación, se determinaban (mediante un proceso iterativo de simulaciones) los valores óptimos del tiempo de retención hidráulico, del oxígeno disuelto y del metanol; que permitían cumplir unas restricciones del amonio y nitrito en el agua efluente y del máximo nitrato efluente permitido.

## CONSIDERACIONES FINALES

En el último año de operación (EDAR Cáceres) se ha optimizado el funcionamiento de los dos reactores (en operación manual) y se han diseñado e implementado los controladores automáticos. Los próximos trabajos consistirán en realizar la sincronización, calibración y verificación de estos controladores.

Por otro lado, en la actualidad se han iniciado los trámites para la obtención de la patente de proceso (nitrificación-parcial anammox), y para la comercialización del mismo.

## BIBLIOGRAFÍA

Albizuri, J. van Loosdrecht, M.C.M. and Larrea. L. (2009) Extended mixed-culture biofilms (MCB) model to describe integrated fixed film/activated sludge (IFAS) process behaviour: *Proceedings 2<sup>nd</sup> IWA specialized conference on nutrient management in wastewater treatment processes*. Cracov. 6 – 9 Sept. 2009 (oral presentation). pp: 783 - 883

Hernández, C., Auset, M., Malfeito, J., Rodriguez, C., Gonzalez, E., Larrea, L. (2012) Proceso ELFA®. *Retema*, nº 156, 30-38.

Sin G., Kaelin D., Kampschreur M. J., Tackás I., Wett B., Gernaey K. V., Rieger L., Siegrist H., van Loosdrecht M.C.M. (2008). Modelling nitrite in wastewater treatment systems: a discussion of different modelling concepts. *Wat. Sci. Tech.*, 58(6), 1155-1171.

Wanner, O. and Reichert, P. (1996). Mathematical modelling of mixed-culture biofilms. *Biotechnology and bioengineering*, vol 49, no. 2, pp. 172-184.