

APLICACIÓ DE LA TECNOLOGIA SHARON AL TRACTAMENT BIOLÒGIC D'AIGÜES RESIDUALS D'ELEVAT CONTINGUT AMONICAL

Helio López, M. Dolors Balaguer i Jesús Colprim

Laboratori d'Enginyeria Química i Ambiental (LEQUIA). Departament d'EQATA. Universitat de Girona. Campus de Montilivi, s/n. E - 17071 Girona (Espanya). Tel. +34 972 418 355. Fax +34 972 418 150. A/e: helio@lequia.udg.es

RESUM

La necessitat de trobar noves alternatives per eliminar biològicament elevades quantitats de nitrogen ha donat lloc a un nou procés anomenat sistema combinat SHARON-ANAMMOX. En aquest article s'ha estudiat l'efecte de diversos paràmetres operacionals que intervenen en la primera etapa d'aquest sistema (procés SHARON). Aquest procés oxida parcialment l'amoni a nitrit en condicions aeròbiques (nitrificació parcial). L'estudi s'ha realitzat amb aigua residual sintètica i els resultats obtinguts són satisfactoris si es controlen els següents paràmetres operacionals: la relació molar amoni:bicarbonat (1:1), el temps de residència hidràulic (1-2 d), la temperatura (35 °C) i el pH (6,5 - 8).

RESUMEN

La necesidad de encontrar nuevas alternativas para eliminar biológicamente elevadas cantidades de nitrógeno ha dado lugar a un nuevo proceso llamado sistema combinado SHARON-ANAMMOX. En el presente artículo se ha estudiado el efecto de distintos parámetros operacionales que intervienen en la primera etapa de este sistema (proceso SHARON). Este proceso oxida parcialmente el amonio a nitrito en condiciones aerobias (nitrificación parcial). El estudio se ha realizado con agua residual sintética y los resultados obtenidos son satisfactorios si se controlan los siguientes parámetros operacionales: la relación molar amonio:bicarbonato (1:1), el tiempo de residencia hidráulico (1-2 d), la temperatura (35 °C) y el pH (6,5 - 8).

ABSTRACT

The need to find new alternatives for the biological removal of high quantities of nitrogen from wastewater has given rise to a new process called the Combined SHARON-ANAMMOX System. In the present article we have studied the effect of different operational parameters involved in the first stage of this system (the SHARON process). In the SHARON process, ammonium is converted to nitrite under aerobic conditions by ammonium-oxidising bacteria (partial nitrification). The study has been carried out with synthetic residual water and the results obtained are satisfactory as long as the following parameters are controlled: ammonium:bicarbonate ratio (1:1), hydraulic retention time (1-2 d), temperature (35°C) and pH (6,5 - 8).

KEYWORDS: aerobic ammonium oxidation; ANAMMOX; nitrite; nitrogen removal; partial nitrification; SHARON; waste water treatment.

INTRODUCCIÓ

L'aigua és un recurs renovable però limitat. És un recurs finit i vulnerable, essencial per sostenir la vida, el desenvolupament i el medi ambient. És un recurs natural que està sotmès a una intensa legislació i a un important control, però no tothom té un comportament seriós i correcte pel que fa a l'ús de l'aigua.

La població humana augmenta a un ritme frenètic, i de resultes d'això el consum d'aigua també augmenta. L'home és el principal responsable de la contaminació dels recursos hidràulics, però també és l'únic que pot actuar sobre aquestes fonts contaminants.

Cal prendre mesures perquè les aigües residuals generades per la indústria, l'agricultura i els nuclis urbans i rurals no afectin de manera irreversible sistemes tan fràgils com els aqüífers, els rius i les aigües del litoral. S'ha de gestionar l'ús de l'aigua per tenir una elevada disponibilitat, una contínua renovació i conservació d'aquestes aigües. Això s'aconseguirà si, a més d'incloure la depuració com a tractament de les aigües residuals, s'aplica una política més àmplia que impliqui l'actuació sobre els hàbits i processos en general per controlar i racionalitzar l'elevat consum de recursos i minimitzar alhora la quantitat de residus generats.

La problemàtica del nitrogen

Un dels contaminants més importants de l'aigua és el nitrogen. El nitrogen és un nutrient essencial per a la vida dels éssers vius, però si es troba en excés a les aigües és un greu problema. A les aigües residuals es poden trobar diferents formes de nitrogen: el nitrogen orgànic associat a compostos orgànics (N_{org}), l'amoni (NH_4^+), el nitrit (NO_2^-) i el nitrat (NO_3^-). En presència d'enzims lliures el nitrogen orgànic s'hidrolitza fàcilment en amoni mitjançant el procés que es coneix com a amonificació. En presència de microorganismes nitrificants i d'oxigen l'amoni passa a nitrit, i aquest a nitrat, i els microorganismes desnitrificants en condicions andòxi-ques permeten que els nitrats es transformin en nitrogen gas (N_2), tal com s'observa a la figura 1.

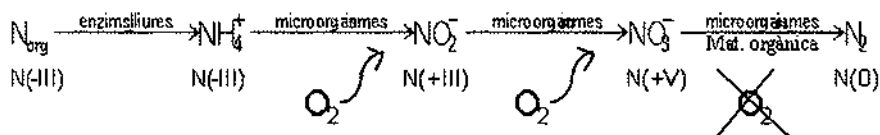


Figura 1. Formes de nitrogen a les aigües residuals

El principal problema de l'abocament de compostos nitrogenats (juntament amb els de fòsfor i micronutrients) en el medi aquós és el ràpid desenvolupament d'algues i altres plantes aquàtiques, que posteriorment moren i es descomponen. Aquesta descomposició en condicions aeròbiques provoca la disminució de l'oxigen dissolt en l'aigua, que no permetrà la vida aquàtica.

Quan no hi ha suficient oxigen, la biomassa creada es descompon anaeròbicament. Tot això dóna lloc a l'eutrofització dels llacs, que és l'acceleració del procés d'envelliment. També s'ha de tenir en compte la legislació vigent. El Pla de Sancjament de la Generalitat de Catalunya, basant-se en la directiva del Consell 91/271/CEE, estableix que la concentració de nitrogen total que es pot abocar al medi receptor no pot superar els 15 mg N_{total} · L⁻¹ en poblacions que tenen entre 10.000 i 100.000 habitants equivalents (h.e.), ni els 10 mg N_{total} · L⁻¹ en poblacions que superen els 100.000 h.e.

En l'actualitat, per eliminar el nitrogen present a les aigües residuals s'utilitzen mètodes fisicoquímics i biològics. Els primers, en la majoria dels casos, no resolten el problema, ja que traslladen el contaminant d'un medi a un altre. En canvi, els mètodes biològics sí que l'eliminen, i en condicions idònies el producte final és N₂ (gas).

Eliminació biològica del nitrogen

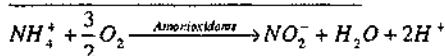
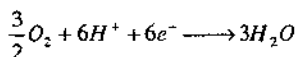
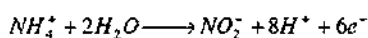
El procés biològic que s'utilitza per eliminar el nitrogen de les aigües residuals és la nitrificació i desnitrificació. Consisteix a transformar l'amoni en nitrat en condicions aeròbiques mitjançant l'activitat de bacteris autotròfics (nitrificació). En condicions anòxiques i en presència de matèria orgànica el nitrat es redueix a N₂ (desnitrificació).

Nitrificació

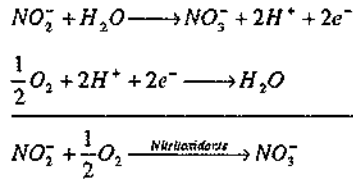
La nitrificació és un procés aeròbic realitzat per microorganismes autotròfics que pertanyen a la família de les nitrobacteriàcies. Aquesta família es divideix en dos grups: els amoniooxidants i els nitritooxidants, que són de respiració aeròbica estricta. Obtenen l'energia de compostos reduïts del nitrogen (amoni i nitrit) i la seva font de carboni és el CO₂ dissolt en l'aigua. Els més coneguts són els *nitrosomonas* i els *nitrobacters*.

El procés respiratori nitrificant es porta a terme en dues etapes: (1) oxidació d'amoni a nitrit i (2) oxidació de nitrit a nitrat. Aquest procés necessita l'aportació d'oxigen, que actua com a acceptor d'electrons. Com a font de carboni utilitzen el CO₂.

El primer pas és l'oxidació de l'amoni a nitrit pels bacteris amoniooxidants. L'ió amoni i l'amoniac estan en equilibri en funció del pH. Els bacteris amoniooxidants poden utilitzar tant l'un com l'altre, encara que són capaços d'utilitzar més ràpidament l'amoniac. En aquest primer pas, per cada mol d'amoni oxidat es produeixen dos mols de protons i, per tant, es produeix un consum d'alcalinitat, tal com s'observa a l'equació 1.

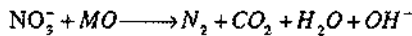


El segon pas és l'oxidació del nitrit a nitrat pels bacteris nitratoxidants (equació 2).



Desnitrificació

Una vegada s'ha oxidat l'amoni a nitrat, aquest es pot reduir a N_2 mitjançant la desnitrificació biològica (equació 3). La desnitrificació és un procés respiratori anaeròbic heterotròfic de tipus anòxic (semblant al que s'utilitza en la respiració acròbica), en què el nitrat es redueix fins a N_2 mitjançant l'activitat de diferents enzims. Els gèneres desnitrificants més esmentats són *Alcaligenes*, *Paracoccus*, *Pseudomonas*, *Thiobacillus* i *Thiosphaera*, entre altres. Aquests bacteris utilitzen els òxids de nitrogen com a alternativa a l'oxigen com a acceptor d'electrons (Cervantes-Carrillo et al., 2000).



La font de carboni utilitzada és la matèria orgànica (MO), que hi ha de ser en quantitat suficient per eliminar tot el nitrat produït en l'etapa de nitrificació. La inhibició del procés desnitrificant està relacionada amb la concentració de carboni orgànic present a l'afluent. Per això, quan la càrrega amoniaca és elevada, la desnitrificació pot ser que no sigui efectiva per la manca de matèria orgànica. Per solucionar aquest problema es van començar a buscar noves alternatives per eliminar biològicament el nitrogen de les aigües residuals.

EL SISTEMA COMBINAT SHARON-ANAMMOX

Al final de la dècada dels noranta es va desenvolupar un procés biològic alternatiu al sistema convencional de nitrificació i desnitrificació. Aquest procés es va anomenar sistema combinat SHARON-ANAMMOX, una nova tecnologia per eliminar biològicament el nitrogen en aigües residuals que continguin altes càrregues d'aquest contaminant. El procés consta de dues etapes. La primera etapa és el procés SHARON: *single reactor system for high ammonium removal over nitrite* (Hellings et al., 1998). L'efluent obtingut en aquest procés (50 % N-NH_4^+ i 50 % NNO_2^-) s'utilitza per alimentar el procés ANAMMOX (*anaerobic ammonium oxidation*), que en absència d'oxigen i sense necessitat d'una font de matèria orgànica és transformat a N_2 gas.

La característica principal d'aquests processos és que no es necessita matèria orgànica, ja que els bacteris implicats són autotròfics. La combinació d'aquests dos processos permet eliminar la càrrega amoniacal quan és molt elevada. Per oxidar l'amoni a nitrit (procés SHARON) es necessita un 25 % menys d'oxigen que per oxidar l'amoni a nitrat (Stowa, 2001).

A la figura 2 es pot veure esquematitzat el sistema combinat SHARON-ANAMMOX, amb les espècies nitrogenades que hi participen (Van Dongen et al., 2001).

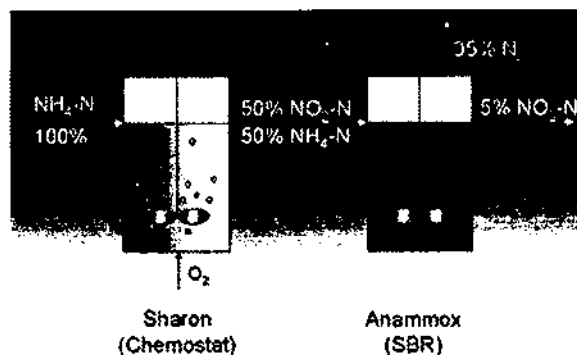


Figura 2. Sistema combinat SHARON-ANAMMOX

En aquest treball s'estudia la posada en marxa i les condicions d'operació més favorables per aconseguir l'objectiu principal del procés SHARON: transformar el 50 % de l'amoni present a l'afluente per obtenir un efluente amb una relació molar amoni i nitrit 1:1.

EL PROCÉS SHARON

El procés SHARON (nitrificació parcial) és un procés continu que opera sense retenció de biomassa, a temperatures elevades (30 °C - 40 °C) i pH (6,5 - 8) per oxidar parcialment l'amoni a nitrit (Hellingsa et al., 1998). Aquest procés es pot esquematitzar amb la reacció indicada a l'equació 1. Només una part de l'amoni és oxidada a nitrit. El bacteri predominant en l'oxidació de l'amoni és el *Nitrosomonas europaea*. L'operació es du a terme mitjançant un quimiòstat, per la qual cosa hi ha un rentatge continu de fangs. Amb aquest sistema el temps de residència hidràulic (TRH) és igual al temps de residència cel·lular (TRC) o edat del fang (Van Dongen et al., 2001). Llavors es pot fer un control del creixement dels amoniooxidants i dels nitratoxidants. Combinant TRH baixos (1-2 dies), temperatures elevades (35 °C) i sobredant ric en amoni s'afavoreix un ràpid creixement dels oxidants d'amoni (Hellingsa et al., 1998), ja que presenten velocitats específiques màximes de creixement més elevades que els oxidadors de nitrit.

En els processos biològics, en augmentar la temperatura les reaccions químiques i enzimàtiques dins les cèl·lules es produeixen a més velocitat. No obstant això, en

excedir una temperatura crítica es produeixen danys en els components cel·lulars (proteïnes, àcids nucleics, membrana). La demostració que el control de la temperatura és un paràmetre important es pot observar a la figura 3. En els sistemes convencionals de nitrificació i desnitrificació es treballa a temperatures d'entre 5 °C i 20 °C. A aquestes temperatures es produeix un creixement més ràpid dels oxidants de nitrit que dels oxidants d'amoni; per tant, l'amoni s'oxida completament a nitrat (Stowa, 2001).

En canvi, el procés SHARON treballa a temperatures més elevades (35 °C). A altes temperatures aquesta velocitat és superior per als microorganismes oxidadors d'amoni que per als oxidadors de nitrit. A la temperatura que té lloc el procés (35 °C) el TRC_{min} per als amoniooxidants serà la meitat que el TRC_{min} per als nitritooxidants (0,5 d i 1 d, respectivament), tal com es pot observar a la figura 3.

Aquesta diferència en el TRC_{min} (o en les velocitats de creixement màximes) dels bacteris implicats en la nitrificació que treballen amb TRH curts (1-2 dies) dóna lloc a un rentatge selectiu dels oxidants de nitrit de l'interior del reactor i afavoreix el creixement dels bacteris oxidants d'amoni, que transformen l'amoni a nitrit. El grau màxim de creixement dels oxidants d'amoni oscil·la, segons diferents estudis realitzats, entre 30 °C i 35 °C (Hellinga et al., 1998).

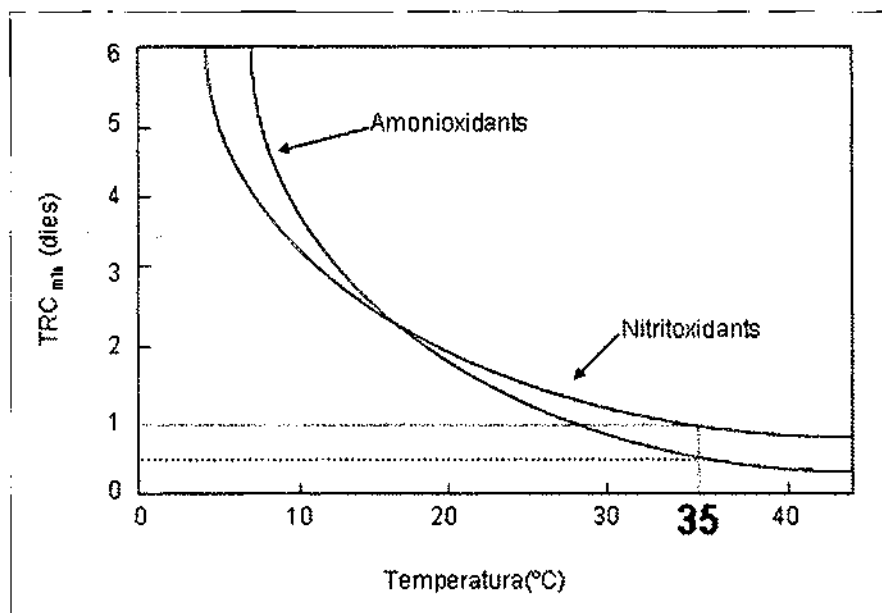
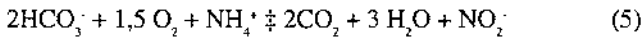


Figura 3. Efecte de la temperatura sobre el TRC_{min} dels amoniooxidants i els nitritooxidants

Un altre paràmetre que cal controlar és el pH. Els bacteris nitrificants són especialment sensibles a variacions de pH, sobretot els nitrosomonas. El pH és un punt important del procés, a causa de l'equilibri que s'estableix entre el NH_4^+ i el NH_3 , i aquesta última espècie és la que realment s'assimila.

L'oxidació d'amoni a nitrit és un procés àcid, que es neutralitzarà a causa de l'*stripping* o arrossegament de CO_2 del medi, format a partir del bicarbonat present a l'afluent (Van Kempen et al., 2001). Per això, en acidificar-se el medi, s'hi ha d'afegir bicarbonat. Aquest regularà la formació de nitrit, tal com s'observa a l'expressió 5:



La reacció dóna una relació molar 2:1 $\text{HCO}_3^-/\text{NH}_4^+$, però com que el nostre objectiu és oxidar només el 50 % de l'amoni present a l'afluent, la relació molar $\text{HCO}_3^-/\text{NH}_4^+$ serà 1:1. El bicarbonat actua com a agent regulador, i per convertir el 50 % de l'amoni es consumirà quasi totalment (si la relació és 1:1). S'ha de tenir en compte la possibilitat que una part d'aquesta alcalinitat es perdi per *stripping*.

D'altra banda, en funció de quin sigui el valor del pH que es té en el procés, es pot produir una inhibició d'aquest per diverses substàncies: amoníac lliure, àcid nítrós i metalls pesants.

Els bacteris nitrificants poden ser inhibits pel seu propi substrat. El NH_3 pot inhibir tant els nitrosomonas com els nitrobàcters, mentre que el HNO_2 només inhibeix els nitrobàcters. La concentració d'aquests dos compostos depèn dels equilibris en què es troben els ions d'amoni i nitrit (expressions 6 i 7), que estan íntimament lligats amb el pH i la temperatura del medi.



Les concentracions de N- NH_3 i N- HNO_2 es poden calcular mitjançant les equacions 8 i 9 (Anthonisen et al., 1976). El pH influeix directament sobre els equilibris $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ i $\text{NO}_2^-/\text{HNO}_2$, mentre que la temperatura afecta la constant de dissociació de l'amoniac (K_b), la constant d'equilibri de l'àcid nítrós (K_a) i el producte iònic de l'aigua (K_w).

$$[\text{N}-\text{NH}_3] = \frac{[\text{N}-\text{NH}_4^+] \cdot 10^{\text{pH}}}{\left(\frac{K_b}{K_w}\right) + 10^{\text{pH}}}$$

on $K_b/K_w = e^{5344/(273+T(^{\circ}\text{C}))}$ i $K_a = 4,6 \cdot 10^{-4}$ a 12,5 °C.

El diagrama d'especiació del nitrogen realitzat per Anthonisen et al. (1976), que es mostra a la figura 4, considera inhibició de la nitrificació per substrat ($\text{NH}_4\text{-N}$) i producte ($\text{NO}_2\text{-N}$).

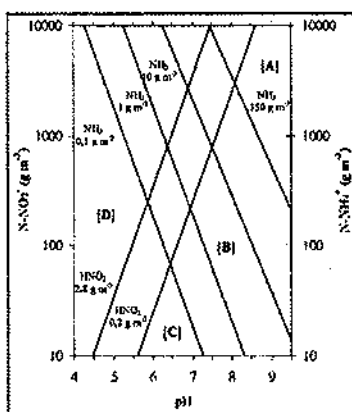


Figura 4. Diagrama d'especiació del nitrogen (Anthonisen et al., 1976)

La zona A representa la regió en què la concentració d'amoniac lliure és suficient per inhibir tant els nitrosomonas com els nitrobàcters (concentracions superiors a 150 mg N- $\text{NH}_3\text{-L}^{-1}$). En aquest cas, l'amoniac s'acumularia en el sistema. A la zona B només són inhibits els nitrobàcters i, per tant, s'acumularà el nitrit (concentracions superiors a 1 mg N- $\text{NH}_3\text{-L}^{-1}$). A la zona C, a concentracions d'amoniac inferiors a 1 mg N- $\text{NH}_3\text{-L}^{-1}$ i d'àcid nítric inferiors a 2,8 mg $\text{HNO}_2\text{-L}^{-1}$, no es produeix inhibició. La zona D representa la inhibició de nitrosomonas i nitrobàcters per àcid nítric a concentracions superiors a 2,8 mg $\text{HNO}_2\text{-L}^{-1}$.

MATERIALS I MÈTODES

La instal·lació experimental on es va dur a terme aquest treball consta bàsicament d'un reactor de tipus quimiòstat connectat a un equip de monitoratge. A la figura 5 es presenta un esquema d'aquesta instal·lació.

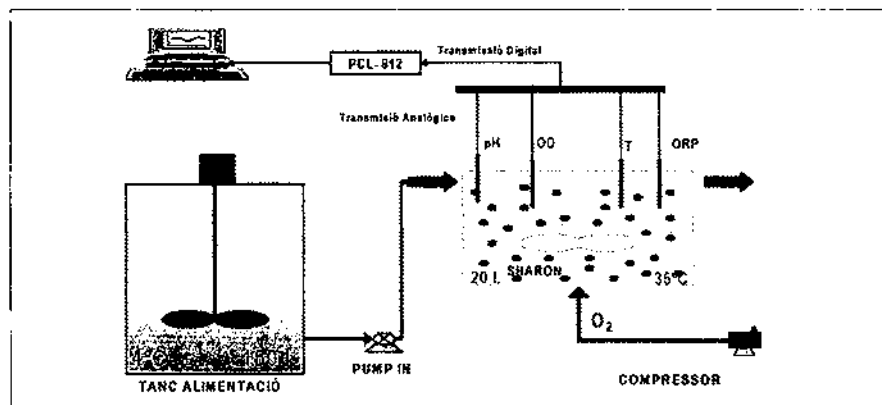


Figura 5. Esquema general del procés SHARON: tanc d'alimentació a 4 °C. Bomba Watson Marlow, ref. 505 S/RL. Compressor Rietschle DTE 3 Picolino + 4 difusors. Agitador Stuart Scientific SS10. Sondes: pH (sonda de pH), OD (sonda d'oxigen dissolt), T (sonda de temperatura), ORP (sonda d'oxidació i reducció) i resistència elèctrica de 300 W. Plaques PCLD780 i PCL 812PG. Ordinador Pentium III 701 MHz.

El reactor era d'acer inoxidable, de forma rectangular, amb un volum de 20 l. Constava d'un sistema d'agitació mecànica de 3 pales de tipus hèlix que permetia mantenir la biomassa en suspensió i homogeneïtzar el líquid de mescla. L'aeració del reactor es duia a terme mitjançant 4 bufadors distribuïts paral·lelament al fons del reactor.

L'aliment, emmagatzemat en un dipòsit de 150 l a 4 °C, s'introduïa contínuament per la part superior del reactor mitjançant una bomba peristàltica (Watson Marlow), i sortia pel sobreexidor a l'extrem oposat a l'entrada.

La temperatura d'operació era de 35 °C i es mantenia mitjançant una resistència de 300 W submergida en el reactor i connectada a un controlador de temperatura *on-off*.

El reactor estava equipat amb quatre sondes: pH, oxigen dissolt (OD), potencial redox (redox) i temperatura (T). Aquestes estaven connectades a un ordinador que permetia monitoritzar en línia aquests paràmetres.

Paral·lelament, es va desenvolupar i instal·lar un equip de monitorització que tenia la funció d'adquirir el senyal de les sondes disposades en el reactor (pH, OD, redox i T), representar gràficament els resultats i emmagatzemar les dades. Mitjançant les sondes s'obtenia el senyal, els transmissors l'amplificaven i la placa PCL 812 PG s'encarregava de transformar el format analògic en format digital, intel·ligible per a l'ordinador. El funcionament d'aquesta placa es dirigia mitjançant un programa realitzat en llenguatge de programació Delphi, que era capaç d'adquirir les dades, visualitzar-les i emmagatzemar-les. A més, el programa permetia mantenir el reactor a 35 °C mitjançant un control de punt de consigna amb una placa de relés (PCLD-780).

METODOLOGIA

L'estudi s'ha dividit en diferents períodes caracteritzats per la composició de l'aliment sintètic utilitzat en cada un.

El període 1 va servir per adaptar la biomassa nitrificant a les noves condicions de treball i aconseguir que el procés SHARON (nitrificació parcial) arribés a la conversió desitjada (50 %) en unes determinades condicions operacionals ($T = 35$ °C, $\text{pH} = 7-8$ i $\text{OD} = 2-4$ $\text{mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$). L'afluent té una concentració de 500 $\text{mg N-NH}_4^+ \cdot \text{L}^{-1}$. Seguidament, en el període 2 es va estudiar la influència de l'aportació d'alcalinitat (en forma de bicarbonat) en el procés SHARON. Es va augmentar la concentració d'amoni a 1.000 $\text{mg N-NH}_4^+ \cdot \text{L}^{-1}$ sense modificar l'aportació d'alcalinitat.

En el període 3 es va mantenir la concentració d'amoni respecte al període 2, però ara ajustant la concentració de bicarbonat a la relació molar amb l'amoni que es tenia en el període 1 (1:1). Es va estudiar la influència de l'augment de la concentració d'amoni respecte al període 1. En el període 4 es va augmentar la concentració d'amoni de l'afluent a 3.000 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ i es va mantenir la mateixa relació molar amoni:bicarbonat (1:1), tot i que en inhibir-se el procés es va anar diluint l'afluent. Finalment, en el període 5 es va alimentar el reactor SHARON amb 1.500 mg N -

$\text{NH}_4^+\cdot\text{L}^{-1}$. En aquest últim període es va estudiar com afectava en el procés SHARON un augment de la concentració d'amoni no tan elevat com l'anterior, i la influència que tenia aquest augment si es comparava amb els períodes 1 i 3.

Per fer el seguiment del procés SHARON durant els cinc períodes es prenia una mostra tres dies per setmana i s'analitzava la concentració d'amoni i l'alcalinitat total a l'entrada i a la sortida, així com la concentració de nitrats i nitrats a la sortida en funció del temps d'operació d'aquest període. Alhora, un cop per setmana s'analitzaven els sòlids en suspensió totals i volàtils del líquid de mescla.

Mètodes analítics

La metodologia analítica que s'ha utilitzat per determinar els sòlids en suspensió totals i volàtils (SST i SSV) i la demanda química d'oxigen (DQO) que s'han dut a terme durant aquest estudi correspon a la que es descriu en l'*Standard methods for the examination of water and wastewater* (APHA, 1995). L'amoni (N-NH_4) s'ha analitzat mitjançant un destil·lador, i els nitrats i nitrats (N-NO_3^- i N-NO_2^-) mitjançant un equip de HPLC o CIA (*capillary ion analysis*). L'alcalinitat s'analitza per valoració amb un àcid fort.

RESULTATS

El procés SHARON es va posar en marxa inoculant amb fangs nitrificants procedents d'un reactor SBR a una escala pilot que tractava una càrrega amoniaca de $300 \text{ mg NNH}_4^+\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$. Aquests fangs tenien una concentració de sòlids de $1.600 \text{ mg SST}\cdot\text{L}^{-1}$.

L'estudi realitzat amb aigua residual sintètica s'ha dividit en cinc períodes. A la taula 1 es pot veure la durada i les característiques de l'aliment sintètic en cada període. Aquests períodes es caracteritzen per la composició de l'aliment sintètic utilitzat en cada període.

Taula 1. Composició aigua residual sintètica per desenvolupar el procés SHARON

Període	temps(dies)	$[\text{N-NH}_4^+]_{\text{Influent}}$ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	F_{amoniaca} ($\text{mg N-NH}_4^+\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$)	$\text{N-NH}_4^+\cdot\text{HCO}_3^-$	pH
1	0-62	570	246	1:1	8,2
2	63-98	1130	518	2:1	7,8
3	99-198	1079	550	1:1	8,6
4	199-224	2930	1664	1:3	8,9
5	225-245	1434	743	1:1	8,7

En aquests cinc períodes es va estudiar principalment la influència de la càrrega amoniaca aplicada i la influència de la relació molar amoni:bicarbonat. L'estudi ha durat vuit mesos aproximadament (245 dies) i cada període ha tingut una durada determinada, depenent de la rapidesa amb què s'ha estabilitzat el procés.

L'estudi es va iniciar amb una concentració d'amoni a l'afluent de 500 mg·L⁻¹, aproximadament, i un TRH de 3 dies. Les dues primeres setmanes van servir per adaptar la comunitat microbiana a les noves condicions de treball. A la figura 6 es presenten les concentracions d'amoni, nitrit i nitrat a l'effluent, així com la concentració d'amoni a l'afluent.

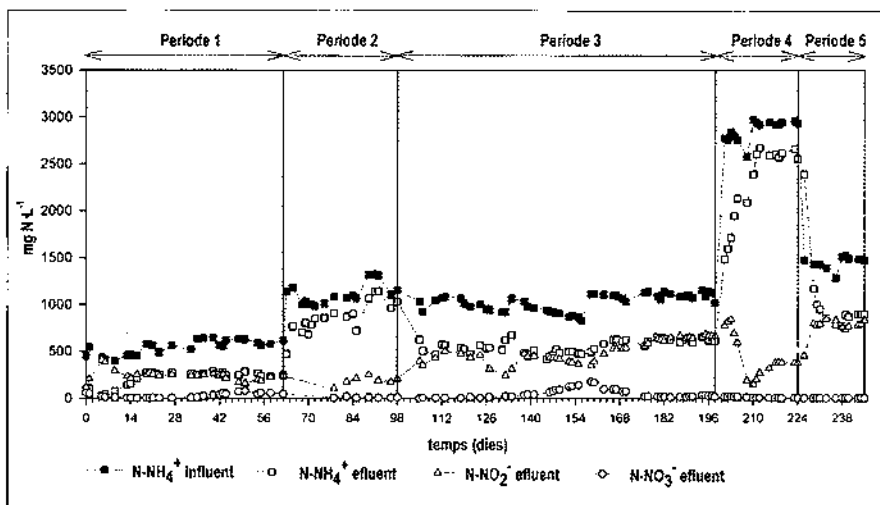


Figura 6. Evolució dels compostos nitrogenats per fer el seguiment del procés SHARON

Es pot observar que la concentració de nitrit a l'effluent augmenta progressivament fins al dia 6, en què pràcticament tot l'amoni de l'afluent es transforma a nitrit. A partir d'aquest moment, la concentració de nitrit disminueix fins que s'estabilitza el dia 18 a una concentració de sortida de nitrit igual que la d'amoni. Aquest comportament és conseqüència del tipus de reactor utilitzat (quimiòstat), ja que, com que no presenta retenció de biomassa, la concentració de sòlids al reactor disminueix fins que s'estabilitza el dia 14 a una concentració de 100 mg·L⁻¹.

L'estabilitat del procés del dia 18 al 42 queda palesa a la figura 7, on es representa l'evolució del percentatge d'amoni, nitrit i nitrat respecte al nitrogen total a l'effluent en el temps.

Però a partir del dia 43 el procés es desestabilitza a causa d'una disminució de la temperatura a l'interior del reactor SHARON (22 °C el dia 43). Aquesta baixada de temperatura es pot observar a la figura 8, on es presenta l'evolució del pH, OD i la T amb el temps. Aquest fet va provocar el desenvolupament dels nitritooxidants (responsables del pas de nitrit a nitrat). La concentració de nitrats va augmentar fins que la temperatura es va recuperar i el procés es va tornar a estabilitzar (dia 58). Observant la figura 9, on es representa l'alcalinitat a l'afluent i l'effluent en funció del temps, es pot veure que durant tot aquest període pràcticament l'alcalinitat total és consumida.

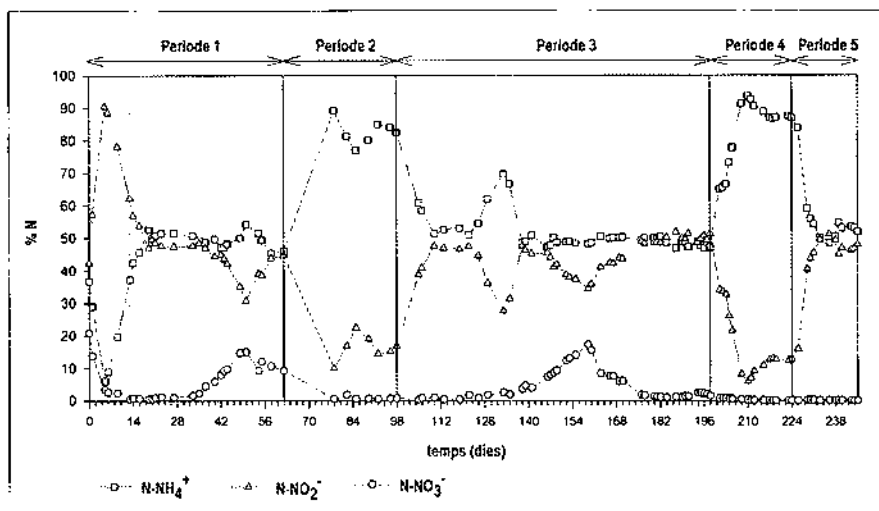


Figura 7. Percentatge d'amoni, nitrit i nitrat respecte al nitrogen total a l'efluent

En el període 2 es va reduir el TRH a 2 dies i es va doblar la concentració d'amoni present a l'afluent sense modificar la font d'alcalinitat aportada al sistema (en forma de bicarbonat). En aquestes condicions la relació molar entre l'amoni i el bicarbonat era 2:1. Aquest canvi d'aliment va provocar una ràpida desestabilització del sistema. Això és degut al fet que l'aportació d'alcalinitat era insuficient per aconseguir un 50 % de conversió de l'amoni. En treballar amb una relació molar 2:1 (amoni:bicarbonat), només es va aconseguir eliminar un 20 % de l'amoni present a l'afluent, que passava a nitrit, tal com s'observa a la figura 7.

Seguidament, en el període 3 es va modificar la quantitat necessària de bicarbonat perquè la relació molar amoni:bicarbonat a l'afluent fos 1:1, mantenint la càrrega amoniaca aplicada en el període 2. La recuperació del procés va ser ràpida, i es va aconseguir el 50 % de conversió de l'amoni el dia 112, tal com es pot observar a les figures 6 i 7. Però el procés es va tornar a desestabilitzar a causa d'una disminució de la temperatura ($< 25^\circ\text{C}$ entre els dies 124 i 128 i entre els dies 158 i 161), tal com s'observa a la figura 8.

Això va provocar, com ja va passar en el període 2, que la concentració de nitrits disminuís, alhora que augmentava la concentració de nitrats, tal com s'observa a la figura 6. Això és degut al fet que la davallada de temperatura afavoreix l'activitat dels nitritooxidants, per la qual cosa el nitrit format acaba d'oxidar-se a nitrat.

Entre els dies 176 i 198 el procés es va mantenir estable. Com es pot observar a la figura 8, durant aquests dies la temperatura del procés va ser de 35°C , el pH es va mantenir entre 6,5 i 7,5 i l'OD entre 2,0 i 2,5 $\text{mg O}_2\cdot\text{L}^{-1}$. Amb aquestes condicions, es va obtenir un 50 % d'amoni i un 50 % de nitrit a l'efluent, objectiu principal del procés SHARON.

El període 4 es va iniciar el dia 199, en què es va triplicar la concentració d'amoni

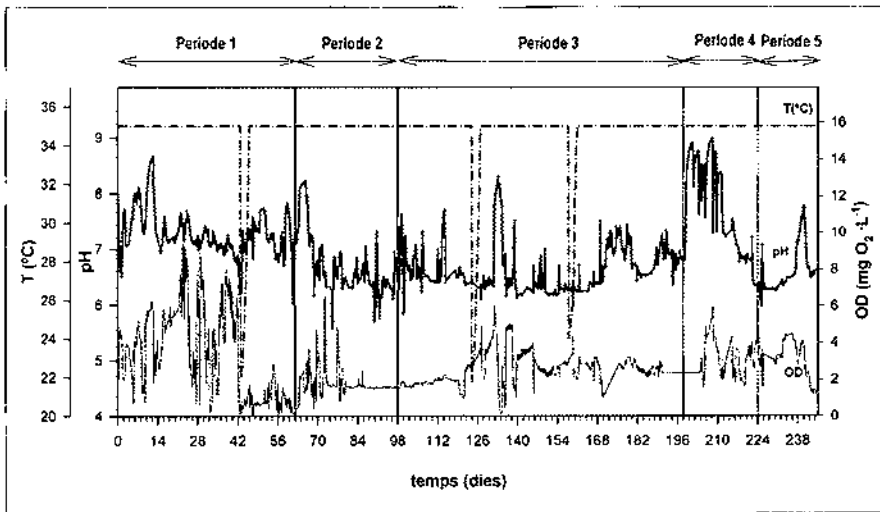


Figura 8. Paràmetres operacionals en línia del procés SHARON (pH, OD i T)

present a l'afluent. Es va passar a treballar de 1.079 mg N-NH₄⁺ · L⁻¹ de mitjana en el període 3 a 2.930 mg N-NH₄⁺ · L⁻¹, mantenint la relació molar amoni:bicarbonat 1:1. Aquest canvi tan brusc va provocar una ràpida desestabilització del procés, com a conseqüència de l'alt pH assolit, tal com s'observa a la figura 8.

Aquesta desestabilització va ser deguda al fet que es va mantenir la mateixa relació molar amoni:bicarbonat (1:1). Com que hi havia una concentració d'amoni tan elevada, la concentració de bicarbonat també era molt elevada. A la figura 9 es pot

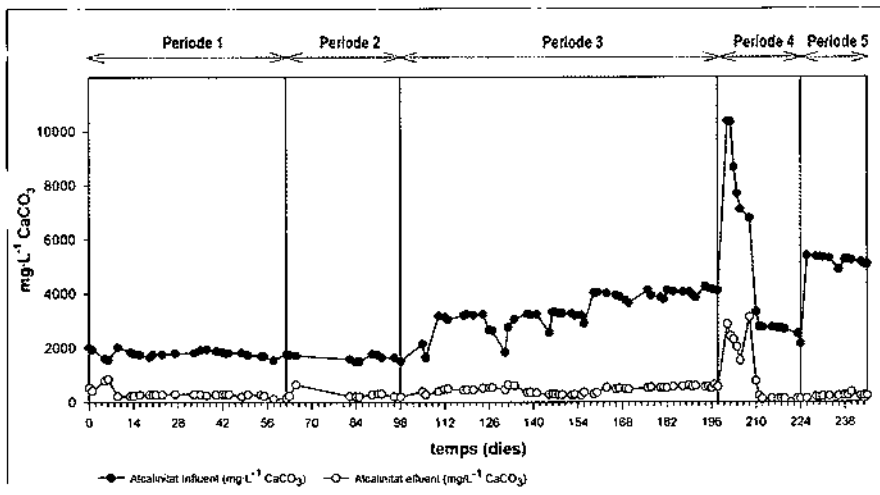


Figura 9. Alcalinitat a l'afluent i a l'efluent

observar aquesta aportació tan elevada d'alcalinitat ($> 10 \text{ g CaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$), que va provocar un augment del pH en el reactor ($> 9,0$), tal com s'observa a la figura 8.

En aquestes condicions d'operació, l'amoni present a l'efluent es troba majoritàriament en forma d'amoniac (N-NH_3). Com que la concentració d'aquesta espècie era tan elevada, el procés de nitrificació parcial (SHARON) es va inhibir pel seu propi substrat (Anthonisen et al., 1976). En els últims 14 dies del període 4 (210-224) es va disminuir l'aportació d'alcalinitat mantenint la càrrega amoniaca per disminuir el pH. Tot i això, la recuperació del procés no es va aconseguir i es va disminuir la càrrega amoniaca a la meitat.

Per tant, l'últim període (període 5) va servir per tornar a recuperar el procés SHARON. Es va alimentar el procés amb $1.434 \text{ mg N-NH}_4^+ \cdot \text{L}^{-1}$ de mitjana i la relació amoni:bicarbonat va ser 1:1. El procés va tardar 9 dies a recuperar-se completament, i des del dia 233 fins a la finalització de l'estudi el procés SHARON es va mantenir estable, i es va obtenir a l'efluent un 50 % d'amoni i un 50 % de nitrit, tal com s'observa a la figura 7.

CONCLUSIONS

El procés SHARON-ANAMMOX es proposa com a alternativa al sistema de nitrificació i desnitrificació quan les càrregues de nitrogen a l'afluent són elevades.

En aquest estudi s'ha aconseguit tractar càrregues amoniacals mitjanes de $750 \text{ mg N-NH}_4^+ \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$, treballant a TRH de 2 dies, una temperatura de $35 \text{ }^\circ\text{C}$ i un interval de pH d'entre 6,8 i 7,4. Amb aquestes condicions s'aconsegueix un efluent amb una composició d'un 50 % d'amoni i un 50 % de nitrit.

La baixada de temperatura provoca l'activitat dels bacteris oxidadors nitrit i a l'efluent s'obté nitrat en lloc de nitrit.

L'augment de pH a l'afluent provoca una inhibició del procés, ja que l'espècie amoniaca present és l'amoniac (N-NH_3), tòxic per als microorganismes, en lloc de l'ió amoni (N-NH_4^+).

AGRAÏMENTS

Els autors volen donar les gràcies a l'empresa CESPA i a la Fundació AGBAR, que juntament amb la Unió Europea han fet possible el suport financer d'aquest estudi mitjançant el Projecte LIFE-CLONIC 03 ENV/E/000140 (*CLOsing the Nitrogen Cycle from urban landfill leachate by biological nitrogen removal over nitrite and thermal treatment*). Els autors també volen agrair les contribucions a l'estudi de Gemma Rustullet i Ramon Ganigué.

Bibliografia

- ANTHONISEN, A. C.; LOEHR, R. C. i PRAKASAM, T. B. S (1976): "Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid". *Journal Water Pollution Control Federation*, 48 (5), pàg. 835-852.
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (1995): *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 18a ed., Greenberg, A.E.; Clesceri, L.S., i Eaton, A.D. Washington DC, EUA.
- CERVANTES-CARRILLO, F.; PÉREZ, J., i GOMEZ, J. (2000): "Avances en la eliminación biológica del nitrógeno de las aguas residuales". *Revista Latinoamericana de Microbiología*, 42, pàg. 73-82.
- HELLINGA, C.; SCHELLEN, A. A. J. C.; MULDER, J. W.; VAN LOOSDRECHT, M. C. M., i HEIJNEN, J. J. (1998): "The SHARON process: an innovative method for nitrogen removal from ammonium-rich waste water". *Water Science and Technology*, 37 (9), pàg. 135-142.
- METCALF i EDDY (2003): *Wastewater Engineering*. Singapur: McGraw-Hill International Editions.
- STOWA, 2001. VAN DONGEN, L. G. J. M.; JETTEN, M. S. M i VAN LOOSDRECHT, M. C. M.: "The combined SHARON/ANAMMOX Process: a sustainable method for N-removal from sludge water".
- VAN DONGEN, L. G. J. M.; JETTEN, M. S. M i VAN LOOSDRECHT, M. C. M. (2001): "The SHARON® - ANAMMOX® process for treatment of ammonium rich wastewater". *Water Science and Technology*, 44 (1), pàg. 153-160.
- VAN KEMPEN, R.; MULDER, J. W.; UIJTERLINDE, C. A., i VAN LOOSDRECHT, M. C. M. (2001): "Overview: full scale experience of the SHARON process for treatment of rejection water of digested sludge dewatering". *Water Science and Technology*