

Eliminación biológica de amonio y materia orgánica en la potabilización de aguas

Manuel Gil-Rodríguez

Científico Titular del C.S.I.C.
Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Universidad Politécnica de Madrid
E.T.S.I.C.C.P., Ingeniería Sanitaria y Ambiental
C/ Profesor Aranguren s/n, 28040 Madrid, España
Tel.: 34 91 336 66 87; Fax: 34 91 336 66 86
e-mail: MANGILRO@caminos.upm.es

Resumen

El proceso de potabilización de aguas comprende, operaciones de separación de materias por preoxidación, coagulación, sedimentación, filtraciones rápida y lenta, adsorción en carbón activo y desinfección final^{15,4}. En este trabajo se propone la inclusión de una etapa de nitrificación para aguas, con un contenido en amonio moderadamente alto, que la incapacita para su potabilización, caso frecuente en las aguas disponibles de zonas de cultivos agrícolas intensivos.

Las materias orgánicas solubles disminuyen su concentración en las etapas de preoxidación, coagulación y floculación hasta concentraciones admisibles¹⁴. En estas separaciones el amonio se elimina en cantidad muy exigua, siendo prácticamente imposible separarlo por vía química.

La nitrificación oxida el amonio a nitrato, a la vez que se insolubilizan la mayoría de los posibles metales pesados presentes, por ello se reduce la demanda de cloro en la desinfección final, y por tanto limita la formación de compuestos organoclorados en el agua así tratada.

En este trabajo se muestra la experimentación y resultados obtenidos en la biodegradación y nitrificación simultánea de la materia orgánica y el amonio en aguas prepotables de alta calidad, aunque con concentraciones de amonio varias veces superior a la concentración máxima permisible del Real Decreto 140/2003 (BOE, 2003).

Se proponen y validan numéricamente las cinéticas de reacción de la eliminación de materia orgánica, amonio y biomasa, así como de la generación de nitratos, avaladas por el buen grado de concordancia de las ecuaciones propuestas con los datos experimentales con respecto a los calculados.

Palabras clave: *Eliminación de amonio, nitrificación, oxidación biológica, potabilización de aguas.*

BIOLOGICAL REMOVAL OF AMMONIUM AND ORGANIC MATTER IN WATERWORKS

Summary

Drinking water treatment includes operations of separation of substances for preoxidation, coagulation, floculation, sedimentation, rapid and slow filtration, and final disinfection.

In this paper the inclusion of a nitrification stage for the simultaneous removal of ammonium and organic matter is proposed. Organic soluble matter decreases in the stages of preoxidation and coagulation/floculation, but it is practically impossible to separate the ammonium by via chemistry.

Nitrification oxidizes the ammonium to nitrate, and it lowers the concentration of organic matter, aiding the insolubilization of heavy metals at the same time. All of this leads to the decrease of the chlorine demand in the final disinfection and therefore reduces the formation of organochlorinated compounds.

In this paper we present experiments in the removal of organic matter by biodegradation and simultaneous nitrification of the ammonium in very high quality water, although with sensibly higher ammonium concentrations than those of the Guide Number, and show the kinetic equations of the removal, from water for human consumption, of organic matter and ammonium by biodegradation in extended aeration in a packed bed reactor.

We propose simple kinetic equations to describe the removal of organic matter and nitrification, which is supported by the good fitting of the equations presented with the experimental data results.

Keywords: *Waterworks, biological oxidation, ammonium removal, potable water, nitrification, biokinetics.*

INTRODUCCIÓN

Es frecuente que aguas para consumo humano aún de alta calidad², como las indicadas en la Tabla I, correspondientes a la Figura 1, contengan cantidades importantes de amonio. Aunque el proceso de potabilización de las aguas disminuirá su concentración¹⁸, no alcanzarán el nivel del Número Guía, indicado en la Tabla II, en la que se presentan las concentraciones máximas permisibles por la Comunidad Económica Europea, EEC, y la Organización Mundial de la Salud, OMS, de esta sustancia y otras de posible presencia en las aguas.

En la Tabla I se muestra el rango de concentración del amonio en el embalse de Velle, que supera ampliamente su Número Guía, y también su máxima concentración permisible.

En este trabajo se presentan los resultados de la experimentación realizada, para la determinación de las ecuaciones cinéticas de la eliminación de materia orgánica y la nitrificación del amonio en aguas prepotables. Las muestras para la experimentación se tomaron en el río Miño en el embalse de Velle, en las proximidades de la ciudad de Ourense.

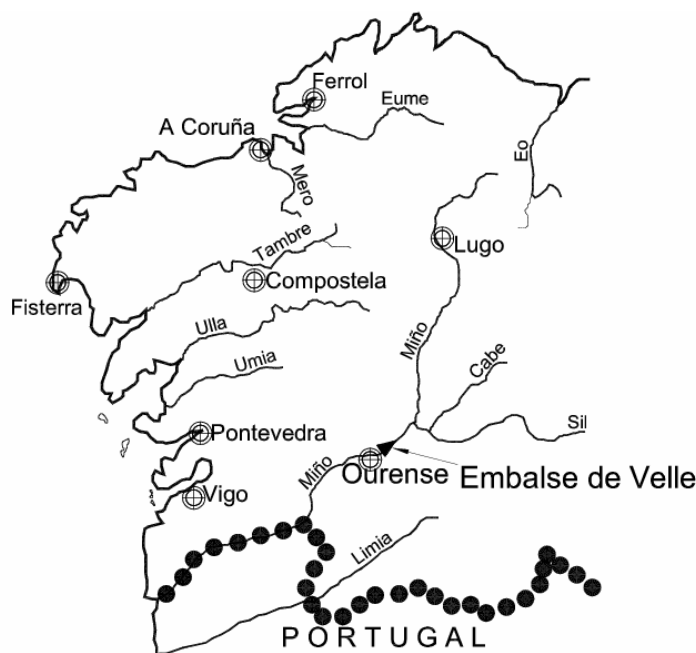


Figura 1. Cuencas Galicia Costa y Norte I.

SS mg/L	DBO ₅ mg/L	DQO mg/L	Cond. Elec. S/cm	HCO ₃ ⁻ mg/L	NH ₄ ⁺ mg/L	NO ₃ ⁻ mg/L	PO ₄ ⁻³ mg/L
2-12	2-19	3-27	107-123	32-46	0,26-0,62	1,5-3,7	1,2-1,7

Tabla I. Rango de los indicadores químicos de la calidad del agua del río Miño en el embalse de Velle.

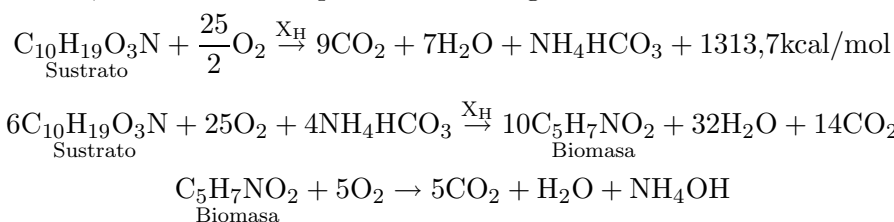
	Número Guía	Conc. max. Permisible E.E.C.	Conc. max. Permisible OMS
NH ₄ ⁺	0,05	0,5 mg/L	
Nitrógeno Kjeldahl		1"	
NO ₂ ⁻		0,1"	
NO ₃ ⁻	25	50"	44
Oxidabilidad MnO ₄ ⁻	2	5"	
Organoclorados	1	Max. Reducción	
As		10 μ g/L	
Fe		200"	300
Mn		50"	100

Tabla II. Concentraciones y Números Guía de algunos indicadores de calidad de aguas potables.

REACCIONES Y CINÉTICA DE LA ELIMINACIÓN DE AMONIO Y MATERIA ORGÁNICA

La eliminación biológica de la materia orgánica, S, representada por C₁₀H₁₉O₃N, referencia¹⁰, es efectuada por una comunidad compleja de microorganismos heterótrofos, X_H, cuya composición responde a C₅H₇NO₂, referencia¹⁷.

La actividad biodegradadora de los microorganismos, se resume en reacciones de producción de energía, biosíntesis de nuevos microorganismos y degradación de los propios microorganismos, estas reacciones para los microorganismos heterótrofos son



El amonio se oxida por la acción de dos grupos de microorganismos autótrofos, siguiendo la ruta

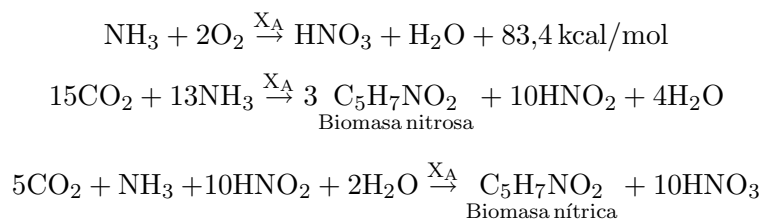


La oxidación del amonio hasta nitrito, se lleva cabo por la acción de microorganismos autótrofos¹⁹, tales como Nitrosococcus, Nitrospira, Nitrosogloea y Nitrosomonas.

Los nitritos formados son oxidados a nitrato por Nitrocistes y Nitrobacter principalmente, cuya biomasa nitrosa y nítrica, X_A, responden a C₅H₇NO₂. Ambas fases de oxidación necesitan que el medio presente un potencial de oxidación reducción, POR, superior a 0,42 V, referencia⁶, siendo el sustrato de los autótrofos el NH₄⁺, representado por S_{NH}.

La etapa de oxidación nitrosa es la fase más lenta, limitante, del proceso de nitrificación⁵, y la oxidación de los nitritos a nitratos es la etapa rápida del proceso global.

Las reacciones globales de producción de energía, biosíntesis y degradación de autótrofos son



A estas reacciones corresponden ecuaciones cinéticas como las del «Activated Sludge Model»^{12,13}, con términos limitantes basadas en la ecuación de Monod¹⁶.

En este estudio se proponen ecuaciones cinéticas más simples, con menos parámetros, por el hecho de que se trata de aguas prepotables y los sustratos a eliminar, materia orgánica y amonio, se hallan en concentraciones claramente limitantes, de modo que las velocidades de reacción suministradas por el «Activated Sludge Model» pueden simplificarse a reacciones de primer orden, en relación al componente considerado⁸, lo que lleva a que en estas circunstancias el sustrato considerado, S_j , es insignificante frente a la constante de semisaturación relacionada, K_{Sj} , por lo que la ecuación de Monod se simplifica según

$$\mu = \mu_M \frac{S_j}{K_{Sj} + S_j} \approx \mu_M \cdot \frac{S_j}{K_{Sj}} = K_j \cdot S_j \cdot [h^{-1}]$$

Se propone, para la velocidad de generación de la biomasa particulada autótrofa y heterótrofa, X , medida por los Sólidos en Suspensión Volátiles, la expresión

$$r_X = \frac{dX}{dt} = (K_1 \cdot S \cdot S_{NH} - K_2) \cdot X \left[\frac{\text{mg de SSV}}{\text{L}\cdot\text{h}} \right] \quad (1)$$

Se propone, para la velocidad de eliminación del sustrato orgánico, S , por el crecimiento de heterótrofos, la expresión

$$r_S = \frac{dS}{dt} = -K_3 \cdot S \cdot S_{NH} \cdot X \left[\frac{\text{mg de DBO}}{\text{L}\cdot\text{h}} \right] \quad (2)$$

El amonio es consumido simultáneamente por heterótrofos y autótrofos, de modo que la velocidad global de desaparición del amonio, S_{NH} , se considera proporcional a las concentraciones de X , S y S_{NH}

$$r_{S_{NH}} = \frac{dS_{NH}}{dt} = -K_4 \cdot S \cdot S_{NH} \cdot X \left[\frac{\text{mg de NH}_4^+}{\text{L}\cdot\text{h}} \right] \quad (3)$$

La velocidad de formación de los nitratos, S_{NO} , se considera proporcional al amonio presente y a la concentración de biomasa nitrificante, proporcional a la biomasa total en las condiciones de la experimentación presente

$$r_{S_{NO}} = \frac{dS_{NO}}{dt} = K_5 \cdot S_{NH} \cdot X \left[\frac{\text{mg de NO}_3^-}{\text{L}\cdot\text{h}} \right] \quad (4)$$

Estas cuatro ecuaciones describen la cinética de la eliminación simultánea de materia orgánica y amonio, así como de la nitrificación de aguas prepotables, avalada por el grado de concordancia del ajuste de los datos experimentales a las ecuaciones propuestas.

Para análisis, diseño y operación del reactor estudiado, alimentado por un caudal y composición variables, se exponen las concentraciones de salida de este reactor, obtenidas mediante balances de materia sobre cada uno de los componentes extendido al reactor global, de donde se obtiene

$$\frac{dX}{dt} = D \cdot X_i + r_X \quad (5)$$

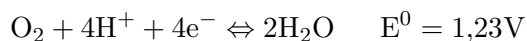
$$\frac{dS}{dt} = D \cdot (S_i - S) + r_S \quad (6)$$

$$\frac{dS_{NH}}{dt} = D \cdot (S_{NH_i} - S_{NH}) + r_{S_{NH}} \quad (7)$$

$$\frac{dS_{NO}}{dt} = D \cdot (S_{NO_i} - S_{NO}) + r_{S_{NO}} \quad (8)$$

En donde D es la velocidad de dilución de la alimentación en el reactor, Q/V .

La aireación del contenido del reactor biológico logra un entorno oxidante, provocado por la solubilización y reacción del oxígeno en el agua

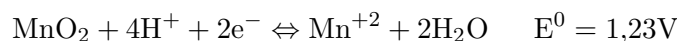


El contenido del reactor se irá haciendo oxidante, a medida que los componentes más reductores van oxidándose, de modo que hasta que no se haya oxidado la materia orgánica, no comienza a oxidarse el amonio, primero a nitrito, fase lenta, y finalmente a nitrato.

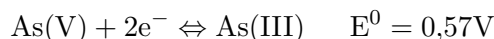
La nitrificación necesita las bacterias nitrificantes y un entorno oxidante para posibilitar la reacción



Si el agua de alimentación contuviese Mn^{+2} , se facilitaría su insolubilización, como MnO_2 , por medio de la aireación, y bacterias, asentadas en el relleno del reactor, que facilitan la oxidación biológica del manganeso, tal como en el proceso MANGAZUR⁴. La reacción de oxidación y precipitación del manganeso se expresa como



En algunas aguas subterráneas puede estar presente arsénico, ya como As(III), arsenito, o como As(V), arseniato, siendo de considerable mayor toxicidad los arsenitos que los arseniatos. El método más eficaz para separar el arsénico en aguas, es mediante aireación y precipitación/adsorción con sales de Fe^{+3} o Al^{+3} . La reacción de oxidación As(III) se logra fácilmente por aireación, ya que tiene un POR relativamente bajo



Por reacciones análogas se elimina el hierro y otros metales en este proceso, ya que son solubles en su estado de oxidación inferior e insolubles en el superior.

Estas consideraciones avalan la importancia de incluir una etapa de aireación, en las instalaciones de potabilización de aguas, en las que estén presentes algunas de las sustancias anteriormente citadas.

MATERIALES Y MÉTODOS

Los ensayos de eliminación de materia orgánica y amonio¹, se realizaron en el equipo experimental mostrado en la Figura 2, consta de un tanque de alimentación de agua de 150 litros termostatado, provisto de una bomba dosificadora de 7 L/h.

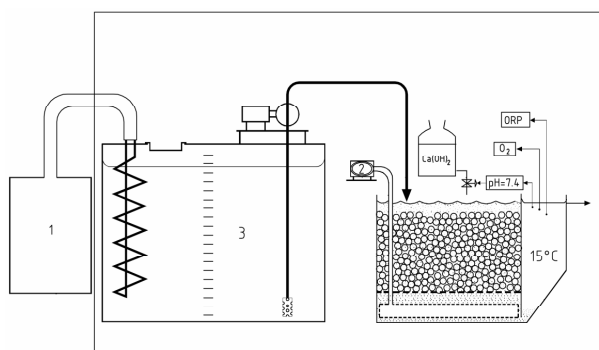


Figura 2. Equipo experimental de la eliminación de amonio y materia orgánica. 1 Unidad de termostatación. 2 bomba de aireación. 3 Tanque de almacenamiento.

El dispositivo experimental está compuesto por una unidad compacta, construida en vidrio de dimensiones 40×30×30 cm, de las cuales 30×30×30 cm corresponden al reactor biológico y 10×30×30 cm corresponden a la cámara de sedimentación.

El reactor está relleno de anillos Raschig de 8×8 mm, manteniéndose en suave aireación, adecuada para alcanzar la concentración de oxígeno disuelto próximo a la saturación. El POR se mide con un electrodo combinado de platino-plata cloruro de plata, representado por Pt||Cl⁻, AgCl||Ag. El pH se ajustó a 7,4 al comienzo de los experimentos.

Para adecuar el reactor a las condiciones de nitrificación, se sometió a un proceso de adaptación de la flora bacteriana. Se comenzó alimentando el sistema con agua residual tratada, procedente de la Estación Depuradora de Aguas Residuales de La Poveda, Madrid, cuya composición media se muestra en la Tabla III, a la vez que se inoculó con un extracto de tierra de cultivo de leguminosas, al efecto de introducir nitrificantes.

DQO	40-70
DBO ₅	14-32
NH ₄ ⁺	14-29
P	6-13
SS	17-31
Detergentes	0,7-1,9
pH	7,2-7,5

Tabla III. Composición, mg/L, del efluente de la Planta de la Poveda.

Después de 15 días de tratamiento, alimentando con el agua residual tratada, la alimentación se fue diluyendo durante un mes con agua del Embalse de Velle, cuya composición se muestra en la Tabla V, a la vez que se bajaba la temperatura, de modo que al final de ese mes se alimentaba únicamente con agua procedente del Embalse, termostataando el proceso a 15 °C, con tiempo de retención en el reactor de 7 h, condiciones que se mantuvieron durante un mes más, mostrándose en la Tabla V los resultados del funcionamiento estabilizado¹¹.

DQO	32
DBO ₅	18
NH ₄ ⁺	4.5
P	6.0
SS	16
HCO ₃ ⁻	26
NO ₃ ⁻	2.1
PH	7.5

Tabla IV. Composición, mg/L, del agua de mezcla para la determinación de la cinética de la nitrificación.

Después de los ensayos relacionados, se cambió la alimentación al reactor progresivamente, con agua de mezcla cuya composición se muestra en la Tabla IV, durante 15 días. Este agua se obtuvo mezclando 2 volúmenes de agua del Embalse de Velle con 1 volumen de agua residual tratada de la Planta de La Poveda, para aumentar el rango de la composición del amonio y del sustrato orgánico, con el fin de extender el rango de las ecuaciones propuestas aplicables a aguas prepotables de inferior calidad.

Para la determinación experimental de la cinética, se drenó el agua del reactor, manteniéndose la biomasa particulada, rellenándose con agua de mezcla de la composición indicada a la vez que se cortó la alimentación y la salida. Se tomaron muestras a intervalos

regulares para la determinación de los SSV, del sustrato orgánico de la muestra filtrada, DBO_5 , el amonio y los nitratos.

	Entrada	Salida
DQO	2-4	1-2
DBO_5	1-3	0-1
NH_4^+	0,2-0,6	0,02-0,1
P	0,4-0,8	0,4-0,7
SS	5-8	0-1
HCO_3^-	31-37	26-29
NO_3^-	0	1-2
PH	7,2-7,4	7,3-7,4

Tabla V. Resultados, mg/L, medios de la nitrificación continua del agua del Embalse de Velle.

En la Figura 3, se muestra la evolución de los parámetros del proceso. El contenido del reactor se sometía a fuerte aireación durante las tomas de muestras, con el fin de conseguir suspensiones perfectamente homoginizadas de la biomasa depositada en la fracción hueca e intersticios del lecho de relleno.

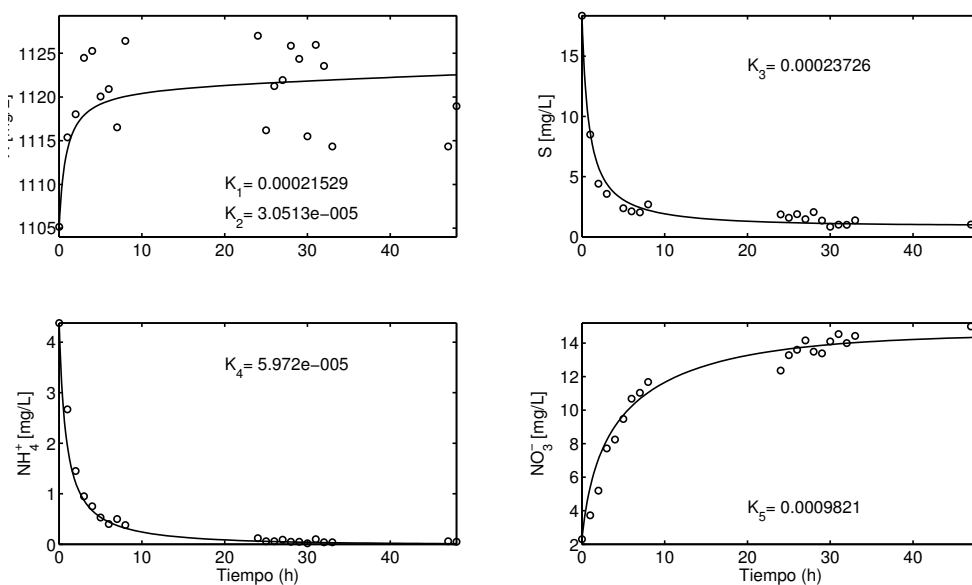


Figura 3. Evolución de la biomasa, sustrato orgánico, amonio y nitratos, en la cinética de nitrificación. Los círculos corresponden a datos experimentales y las líneas a los valores calculados.

Los coeficientes cinéticos se determinaron por ajuste numérico, efectuado con el programa MatLab, mediante el procedimiento de optimización de mínimos cuadrados, haciendo uso de la función `fminsearch`, suministrada por MatLab en la «toolbox» denominada `optim`, de las diferencias elevadas al cuadrado de los valores experimentales a los obtenidos con la integración numérica de las ecuaciones propuestas (1), (2), (3) y (4), cuya integración se realizó con la función `odegill4.m`, referencia⁹, para la resolución numérica de ecuaciones diferenciales lineales y no lineales con MatLab, siguiendo el método de Runge-Kuta generalizado para N ecuaciones diferenciales, cuyo listado se adjunta:

```

%----- odegil4.m -----
% [t,Y]=odegil4(f,x,y0,h), resuelve sistemas de ecuaciones
% diferenciales:
%
% y'=f(x,y)
%
% Siendo: x vector en línea de la variable independiente,
% y0 vector en línea de las condiciones iniciales
% de las Ne variables dependientes,
% y variables dependientes,
% h paso de integración fijo,
% t vector en columna de la variable independiente
% de salida,
% Y matriz de salida de las ecuaciones integradas.
%-----
function [t,y]=odegil4(f,x,y0,h)
x=x'; t=[];
t(1)=x(1); y=y0;
Ne=length(y0); N=(Ne-x(1))/h;
for I=1:N
T=t(I);
Y=y(I,:);
for J=1:Ne
p=h*feval(f,T,Y');
q=h*feval(f,T+h/2,Y'+p/2);
r=h*feval(f,T+h/2,Y'+q/2);
s=h*feval(f,T+h,Y'+r);
end
t(I+1)=t(1)+h*I ;
Inc=(p+2*q+2*r+s)/6;
y(I+1,:)=y(I,:)+Inc';
end
y=spline(t,y',x);
y=[reshape(y,Ne,length(x))]' ;
t=x;
%-----

```

En la Figura 3 se representan los datos experimentales por círculos y los valores calculados de la integración de estas ecuaciones, por líneas continuas.

CONCLUSIONES

El procedimiento expuesto permite diseñar y simular mediante las ecuaciones (5), (6), (7) y (8), la evolución de la reducción de la concentración del amonio y demás componentes, en un reactor de mezcla completa, alimentado con aguas con contenido superior a los niveles admisibles del citado Real Decreto 140/2003 de aguas potables, y por tanto ser estas aguas susceptibles de ser aprovechables para consumo humano.

En el reactor de relleno, tratando agua de mezcla, se obtuvo un crecimiento de biomasa particulada de 1127 mg/L de Sólidos Suspendedos Volátiles, que reducen la materia orgánica y el amonio en aguas para consumo humano.

Se validaron las ecuaciones cinéticas propuestas, con buen grado de concordancia, entre los valores experimentales y los calculados, en la eliminación de materia orgánica, amonio y generación de nitratos y biomasa, mostrados en la Figura 3.

En el proceso de nitrificación estudiado, se redujo la concentración del amonio alrededor de 25 veces, trabajando con tiempos de retención de 7 horas.

Para conseguir tal nivel de nitrificación, es necesario un lecho de relleno, que soporte la biomasa particulada. Los anillos Raschig resultaron ser un relleno adecuado, que permite fácil sustentación de la biomasa particulada, a la vez que facilita un buen flujo de líquido y de aire a su través, sin apenas caída de presión.

La inclusión de una etapa nitrificante en la potabilización de aguas de estas características, disminuye simultáneamente la materia orgánica disuelta y por tanto la demanda de cloro para su desinfección y, por tanto limita la formación de organoclorados.

La oxigenación empleada en la nitrificación durante el tiempo de retención, lleva a los posibles cationes de metales pesados a su valencia superior, lo que favorece su insolubilización, y si el POR no alcanza a oxidarles, lo favorece la biomasa formada, como es el caso de la insolubilización del manganeso a través de bacterias que catalizan su oxidación.

Los únicos compuestos químicos utilizados en este tratamiento, son aire y cal apagada.

LISTA DE SÍMBOLOS

D	Velocidad de dilución, h^{-1} .
DBO_5	Demanda bioquímica de oxígeno al quinto día, mg/L.
DQO	Demanda Química de Oxígeno, mg/L.
K_i	Constantes
Q	Caudal, m^3/h
r	Velocidad de reacción, $mg/(L \cdot h)$.
S	Concentración de sustrato orgánico, expresado en DBO_5 .
SSV	Concentración de sólidos suspendidos volátiles, mg/L.
V	Volumen, m^3 .
V	Potencial de Oxidación Reducción, voltios.
X	Concentración de biomasa particulada, expresado en SSV .
X_A	Concentración de autótrofos, expresado en SSV .
X_H	Concentración de heterótrofos, expresado en SSV .
S_{NH}	Concentración de amonio, mg/L.
S_{NO}	Concentración de nitratos, mg/L.

REFERENCIAS

- 1 P. Antoniou, J. Hamilton, B. Koopman, R. Jain, B. Holloway, G. Lyberatos y S.A. Svornos, "Effect of temperature and pH on the effective maximum specific growth rate of nitrifying bacteria", *Wat. Res.*, Vol. **24**, N° 1, pp. 97-101, (1990).
- 2 J. Barzilay, "*The water we drink: Water quality and its effects on health*", Rutgers Univ. Press, New Jersey, (1999).
- 3 Boletín Oficial del Estado de 21 de febrero, 3596 REAL DECRETO 140/2003 de 7 de febrero por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano, pp. 7228-7245, (2003).
- 4 Degremont, "*Memento technique de l'eau*", Lavoisier, Neuvième Édition, Paris, (1989).

- 5 W. W. Eckenfelder y P. Grau, “*Activated Sludge Process Design: Theory and Practice*”, Technomic Publishing Co, Pennsylvania, U.S.A., (1992).
- 6 F. Edeline, “*L’épuration biologique des eaux. Théorie & technologie des reactors*, Cebedoc Editeur, 4^o Edition. Paris, (1993).
- 7 EEC, *Journal of the European Communities*, 80/779, August 30, (1980).
- 8 M. Gil-Rodríguez, “Dynamic model of secondary process of urban wastewater plants”, *J. Environ. Sci. Health*, Vol. **A32(7)**, pp. 2057-2068, (1997).
- 9 M. Gil-Rodríguez, “*Introducción rápida a MatLab y Simulink para Ciencia e Ingeniería*, Edit. Díaz de Santos, Madrid (2003).
- 10 M. Gil-Rodríguez, “*Procesos de descontaminación de aguas: Cálculos avanzados informatizados*, Edit. Thomson Paraninfo, Madrid, (2005).
- 11 E.R. Hall y K.L. Murphy, “Estimation of nitrifying biomass and kinetics in wastewater”, *Wat. Res.*, Vol. **14**, N^o 1, pp. 297-304, (1980).
- 12 H. Henze, P. Harremoës, J. Jansen y E. Arvin, “*Wastewater treatment, biological and chemical processes*”, Springer-Verlag, Berlin, (1995).
- 13 M. Henze, W. Gujer, T. Mino, T. Matsuo, M. van Loosdrecht, “*Activated sludge models ASM1, ASM2, ASM2d and ASM3*, IWA Publishing, London, (2000).
- 14 J. Hrubec, “*Water Pollution: Drinking water and drinking water treatment. Handbook of environmental chemistry*, Vol. **5/B**, Springer Verlag, New York, (1995).
- 15 W.J. Masschelein, “*Unit Processes in drinking water treatment*, Marcel Dekker, New York, (1992).
- 16 J. Monod, “*Recherches sur la croissance des cultures bacteriennes*, Hartman et Cie, Paris, (1942).
- 17 W. Schonborn, “*Biotechnology. Microbial degradations*, Vol. **8**, VCH. Weimheim, (1986).
- 18 J.E. Smith, “*Technologies for upgrading existing designing new drinking water treatment facilities*”, Technomic Publishing, Ohio, (1991).
- 19 D.V. Vayenas y G. Liberatos, “On the design of nitrifying trickling filters for potable water treatment”, *Wat. Res.*, Vol. **4**, pp. 1079-1084, (1995).