

Protocolo práctico de Respirometría BM para control de la nitrificación-desnitrificación en un proceso de fangos activos



V12

SURCIS S.L.

La comprensión de este Protocol debe pasar por una formación previa en la operatoria y software de un respirómetro BM de Surcis, así como en las aplicaciones básicas de respirometría.

De cualquier modo, el usuario de un respirómetro BM puede recurrir a los manuales de funcionamiento y aplicaciones que se suministran junto al equipo para consultar cuantas dudas le puedan surgir durante el seguimiento del presente manual.

Al igual que sucede con los manuales de los respirómetros BM, este protocolo también estará sujeto a actualizaciones derivadas de posibles nuevos modos de trabajo y experiencias de los usuarios de respirómetros BM.

Por ello, estamos abiertos a las sugerencias de nuestros clientes para de forma gradual ir optimizando cualquier tipo de protocolo operativo en que participe la respirometría BM de forma decisiva.

Compuestos químicos a utilizar en los ensayos de respirometría BM para la Nitrificación - Desnitrificación

Compuesto	Aplicaciones	Comentarios
Acetato sódico	Estándar orgánico de referencia Determinación del coeficiente de crecimiento de la biomasa heterótrofa (Y_H)	Puede haber otras aplicaciones. En caso de que observe una débil actividad del acetato sódico en el fango, podría utilizarse otro compuesto soluble rápidamente biodegradable como puede ser el metanol.
Alil Tiourea (ATU)	Inhibición de la nitrificación	Solo es necesario cuando hay nitrificación.
Cloruro de amonio	Estándar de nitrógeno amoniacal en ensayos de nitrificación [1 mg NH_4Cl = 0.26 mg NH_4-N]	Solo es necesario cuando hay nitrificación.

Fango activo

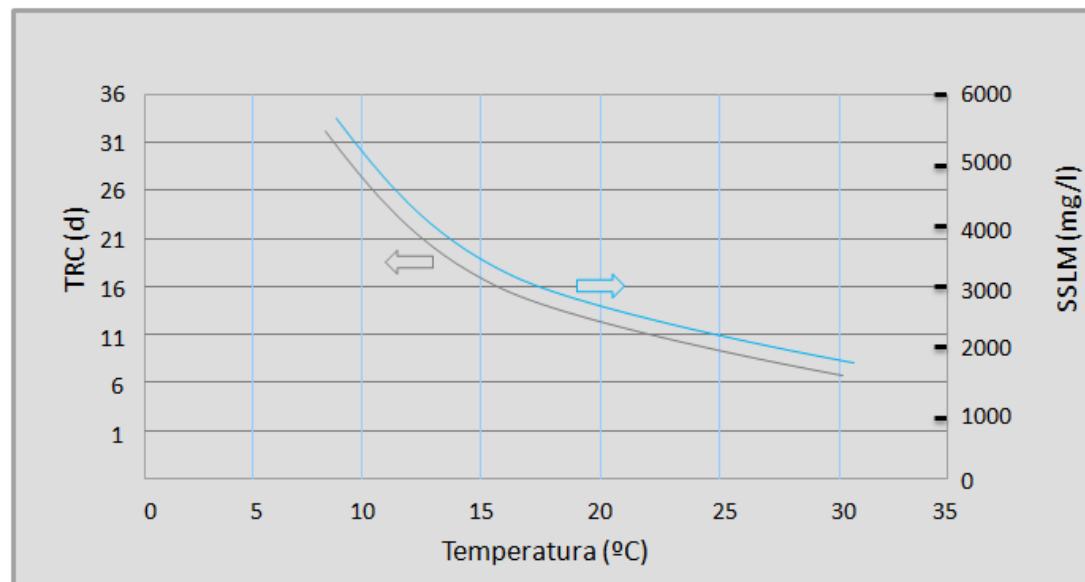
A partir de 4000 mg/l de SSVLM, será conveniente diluir el fango con agua destilada (o efluente) para que quede entre 1500 y 3500 mg/l
En este caso, el resultado del OUR se deberá corregir por el factor de dilución correspondiente, pero no el del SOUR ni los correspondientes al fraccionamiento de la DQO.

Fango activo	Aplicaciones	Comentarios
Fango endógeno	Determinación del OUR endógeno (OUR_{end}) Determinación del coeficiente de crecimiento de la biomasa heterótrofa (Y_H) Medida de la DQO_{orb}	Si el OUR_{end} da muy por debajo del rango habitual de referencia, deberá comprobarse si hay toxicidad en el mismo.

1. Nitrificación

1.1. Condiciones para la Nitrificación

CONDICIONES INICIALES PARA EL DESARROLLO NORMAL DE LA NITRIFICACIÓN	
DQO/N	< 5
pH	7.5 a 8.5
T (°C)	12 a 30
OD (ppm)	1 a 3
Sin inhibidores & compuestos tóxicos	<ul style="list-style-type: none"> ○ Cloro libre residual ○ Metales pesados ○ Cianuro ○ Fenoles ○ Amoníaco libre ○ Ácido nítrico ○ Acumulación de nitritos ○ Otros



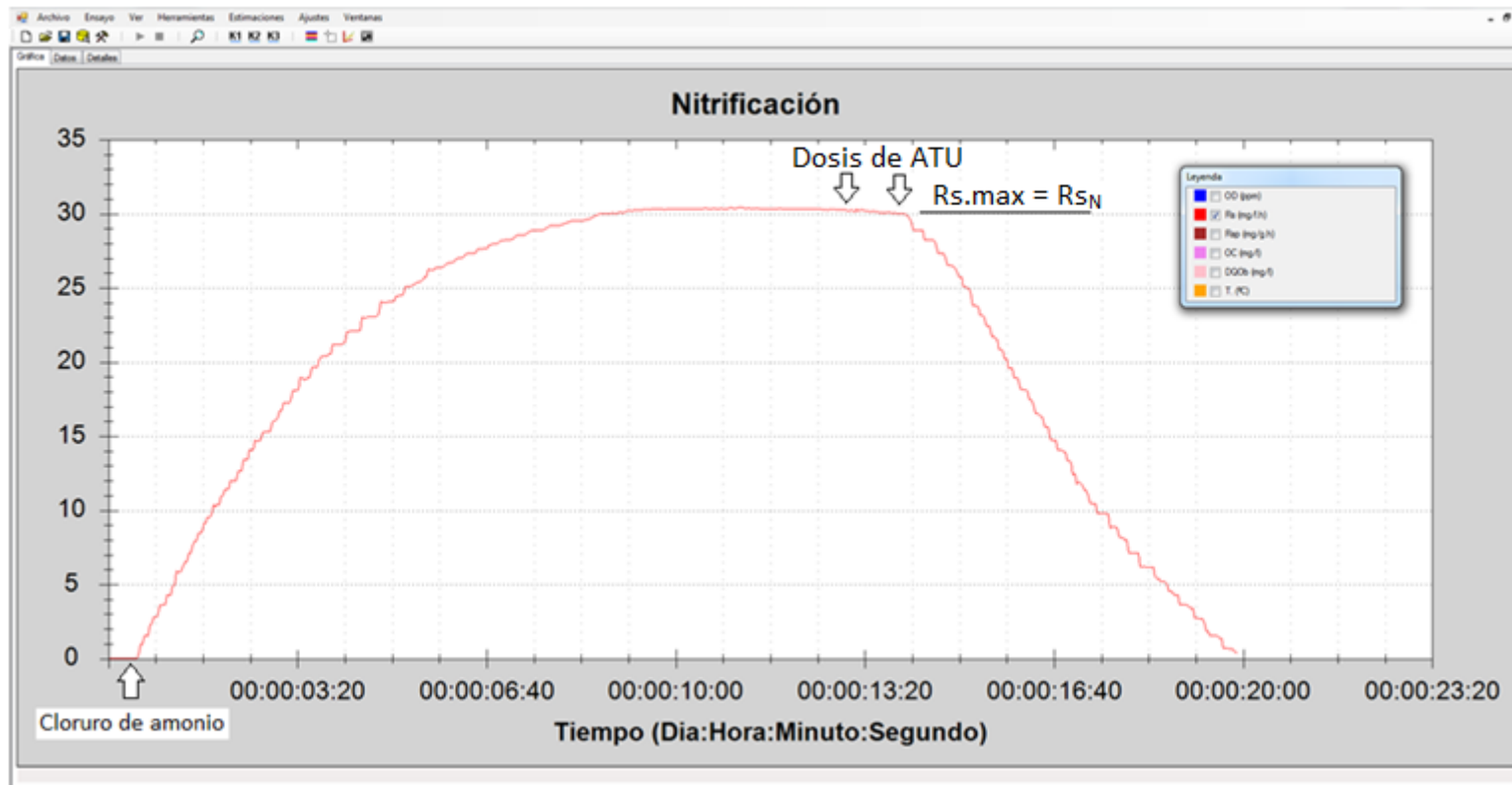
Valores habituales de TRC vs Temperatura vs MLSS

1.2. Tasa de respiración por nitrificación (R_{sN})

Para llevar a cabo este ensayo R, haremos uso de 1 litro de fango activo en fase endógena y cloruro de amonio con una concentración de amonio equivalente a la que se quiere nitrificar.

Para ello se tendrá en cuenta la siguiente relación: $[N-NH_4] = 0,26 * [CINH_4]$

El respirograma R_s empieza cuando añadimos la dosis de cloruro de amonio al volumen de 1000 ml de fango en fase de respiración endógena. Tan pronto se alcanza la meseta de la tasa de respiración máxima ($R_{s,max}$) podemos parar el ensayo o añadir dosis de ATU para inhibir la nitrificación y, de este modo, dejar preparado el fango para los ensayos relacionados con la biomasa heterótrofa.



Respirograma R_s para la determinación de R_{sN} en el software del respirómetro BM

1.3. Concentración de nitrógeno nitrificable

Debido al proceso de la amonificación, parte del nitrógeno orgánico pasa a la forma de nitrógeno amoniacal. Por lo tanto, el amonio que se está nitrificando se calcula desde el NTK eliminado del que sustraemos el nitrógeno que corresponde a la síntesis celular.

Nitrógeno que se está nitrificando actualmente

$$N_n = NTK_o - N_{fe} - NO_e - N-NH_{4e}$$

N_n : Concentración de nitrógeno nitrificable que se está nitrificando actualmente (mg N/l)

NTK_o : NTK afluente a biológico (mg N /l) $\approx 0,95 * NT$

N_{fe} : Nitrógeno en fangos en exceso = 5% * DBO eliminada.

NO_s : Nitrógeno orgánico no-degradable en efluente ≈ 2 mg N/l

$N-NH_{4e}$: Nitrógeno amoniacal actual en efluente (mg N/l)

Nitrógeno a nitrificar

$$N_n' = NTK_o - N_{fe}' - NO_e - N-NH_{4e}'$$

N_n' : Concentración de nitrógeno nitrificable que se desea nitrificar (mg N/l)

$N-NH_{4e}'$: Nitrógeno amoniacal que debería haber en efluente (mg N/l)

1.4. Tasa de nitrificación en las condiciones actuales (AUR)

$$AUR = (R_{SN} / 4.57) * OD / (K_{OD} + OD)$$

AUR: Tasa de nitrificación a oxígeno actual (mg N/l.h)

OD: Oxígeno disuelto medio en el proceso (mg/l)

K_{OD} : Constante de semi-saturación por oxígeno ≈ 0.5 (Valor habitual)

1.5. Tasa de nitrificación específica (SAUR)

El SAUR nos valora la actividad nitrificante por unidad de SSVLM

$$SAUR = 24 * AUR / SSVLM$$

SAUR: Tasa de nitrificación específica (g N/g SSV.d)

AUR: Tasa de nitrificación actual (mg N/l.h)

SSVLM: Concentración de sólidos volátiles en el fango (mg/l)

1.6 Biomasa nitrificante activa (X_A)

En un proceso estable, la concentración de biomasa nitrificante activa se puede estimar por un porcentaje (F_N) de los SSVLM actuales en base a una tabla de referencia en donde confeccionada a partir de distintos valores de la relación DBO/NTK del afluente al proceso.

$$X_A = F_N * [SSVLM]$$

Tabla DBO/NTK vs F_N

DBO/NTK	0.5	1	2	3	4	5	6	7	8	9
F_N	0.35	0.21	0.12	0.083	0.064	0.054	0.043	0.037	0.033	0.029

Fuente: EPA - Metcalf & Eddy.

1.7. Estrategias operativas para obtener un determinado nivel de calidad en el efluente

En términos prácticos podemos asumir que el nitrógeno que se está nitrificando actualmente (N_n) es una consecuencia directa de la tasa de nitrificación actual (AUR). Por lo que, en ausencia de toxicidad y para unas mismas condiciones de Temperatura y pH, una variación proporcional del valor de la tasa de nitrificación (AUR') nos conduciría a conseguir el al nitrógeno que se desea nitrificar (N_n')

$$AUR' = AUR * N_n' / N_n$$

AUR' : Tasa de nitrificación que se necesita para obtener un determinado $N-NH_4$ en el efluente (mg N/l.h)

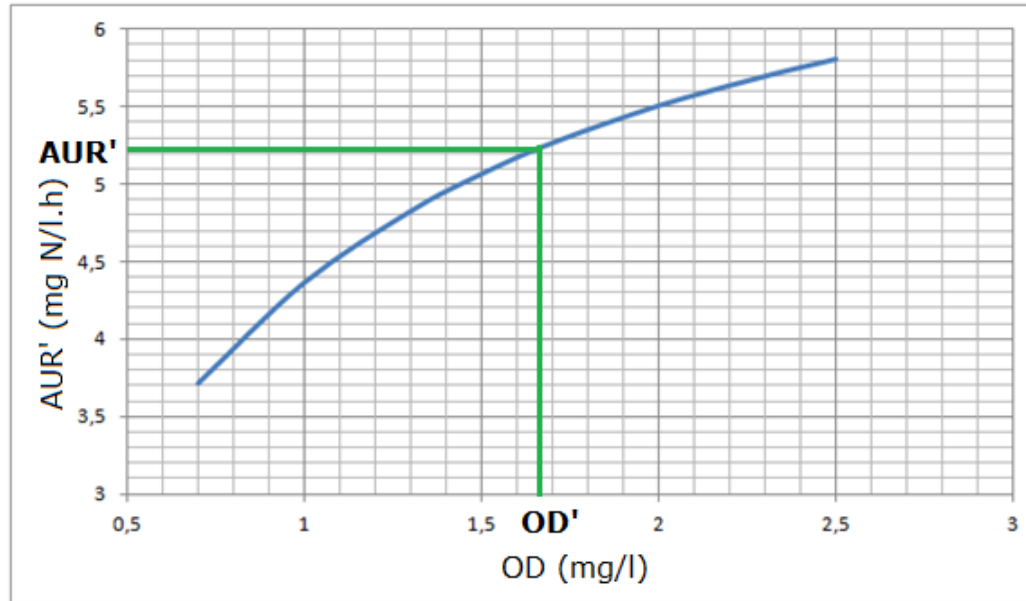
Dos estrategias operativas habituales se basan en el control del oxígeno disuelto mínimo y en el control de la edad del fango mínima para obtener un determinado nivel de calidad en el efluente.

1.7.1. Oxígeno disuelto mínimo

Desde la fórmula del AUR, podemos obtener la gráfica para distintos niveles de OD. Con ello, pasaríamos a correlacionar los valores AUR para cada OD y de este modo determinar el oxígeno mínimo (OD') que correspondiera al valor AUR'

$$\mathbf{AUR'} = (R_{SN} / 4.57) * OD' / (K_{OD} + OD')$$

OD': Nivel OD para obtener el valor del AUR' y con ello el rendimiento deseado (R')



Ejemplo de gráfica AUR' vs OD'

1.7.2. Edad del fango mínima (TRC')

El objetivo es el de calibrar el proceso, en las condiciones actuales de pH y Temperatura, a una edad del fango (TRC') que nos dirija la tasa de nitrificación hacia el valor AUR' y de este modo tratar de conseguir la calidad de la concentración de amonio de salida deseado (N-NH_{4e}')

$$\mu_A' = 24 * Y_A * AUR' / X_A$$

$$TRC' = 1 / (\mu_A' - b_A)$$

TRC': Edad del fango correspondiente al AUR'

Y_A: Coeficiente estequiométrico de la biomasa nitrificante ≈ 0,12 (Metcalf & Eddy)

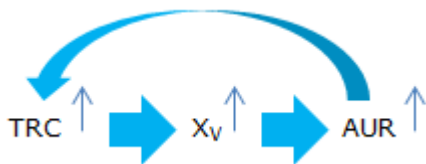
μ_A': Tasa de crecimiento de la biomasa autótrofa (d⁻¹)

b_A: Tasa de decaimiento de la respiración endógena en la biomasa nitrificante (d⁻¹)

Temp	Death & Decay Rate b _A (days ⁻¹)
10°C	0.02
15°C	0.03
20°C	0.04
25°C	0.05

Fuente: EPA - Long Island
Soun Study. NY - 2000

En esta estrategia hay que tener en cuenta que una variación de la edad del fango actual implica a su vez una variación de los SSVLM. Por esta razón, una vez aplicado y adaptado el TRC' en el proceso, se puede volver a determinar el nuevo AUR en curso y reajustar la edad del fango si fuera necesario .



1.8. Toxicidad a la nitrificación

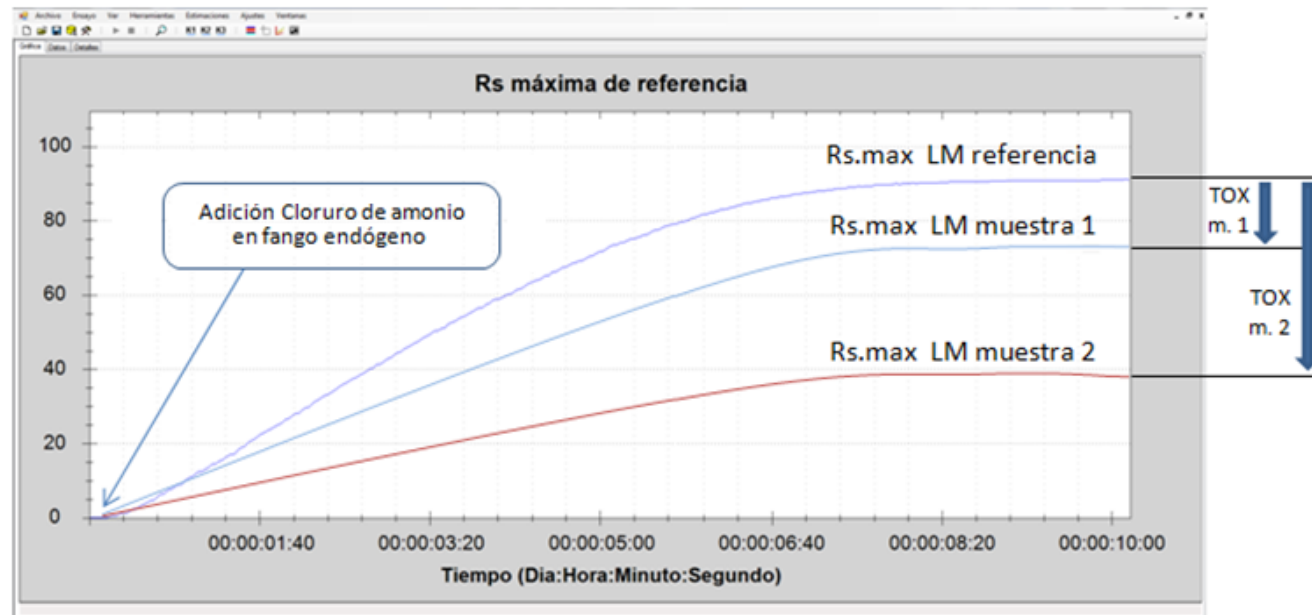
Análisis de la toxicidad por confección de varios licor-mixto con distintas relaciones muestra/fango

Aquí comparamos la actividad de un compuesto estándar de referencia en dos fangos en fase de respiración endógena: Uno de referencia y otro con la/s mezcla/s de agua/s problema.

Es importante tener en cuenta que, si el fango del proceso ya estuviera afectado por la toxicidad, no se podría utilizar y se debe recurrir a un fango activo saludable de otra planta similar.

LM referencia: Agua destilada + [CINH₄] + Fango $\xrightarrow{\text{aireado > 24 horas}}$ Fango endógeno

LM muestra/s: muestra problema + Fango $\xrightarrow{\text{aireado > 24 horas}}$ Fango endógeno

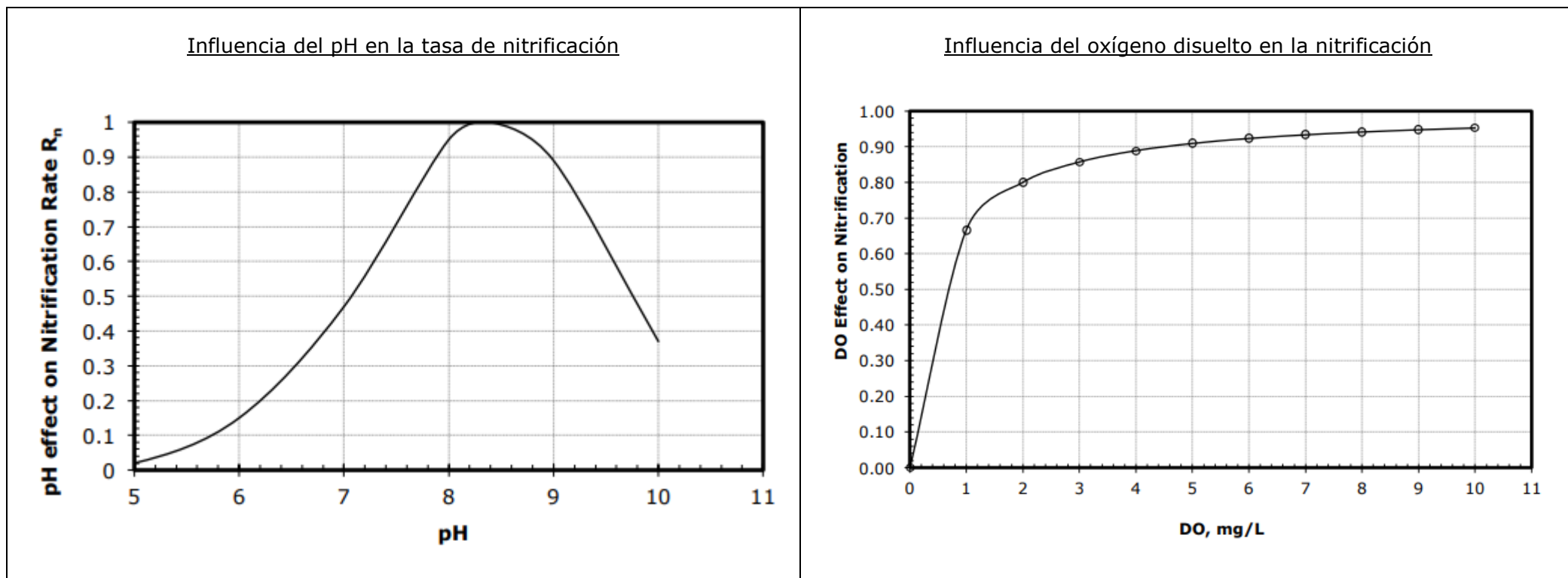


Respirogramas superpuestos de distintos LM con muestras problema vs LM de referencia en el software del respirómetro BM

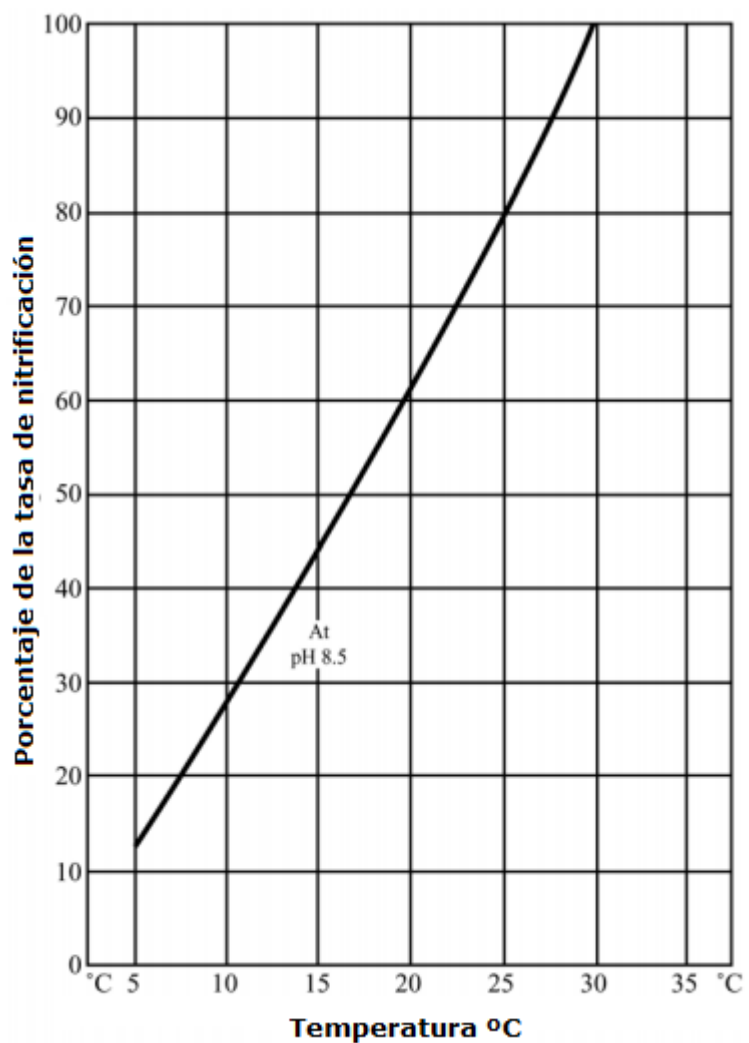
$$I (\%) = 100 * (1 - Rs.max LM m. / Rs.max LM ref.)$$

1.9. Tablas y Gráficas de utilidad en la Nitrificación

Las tablas y gráficas provienen de artículos publicados en Internet, y pueden servir para realizar una valoración de los resultados que se obtienen.

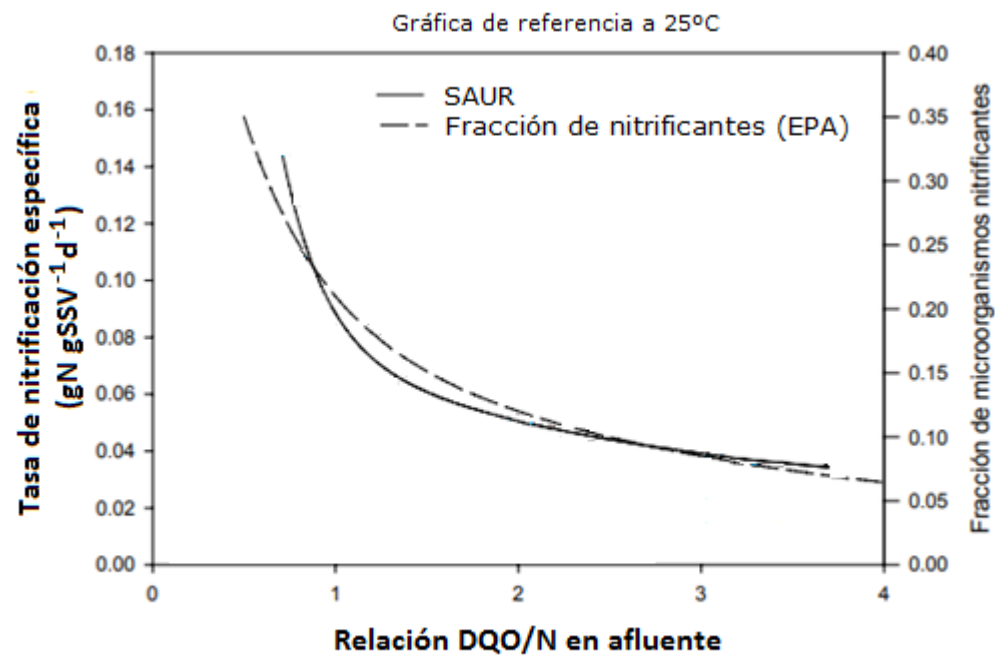


Influencia de la Temperatura en la tasa de nitrificación



EPA - 2014

Influencia de la relación DQO/NTK en el SAUR



Fuente: Dr. Julian Carrera - 2004

2. Desnitrificación

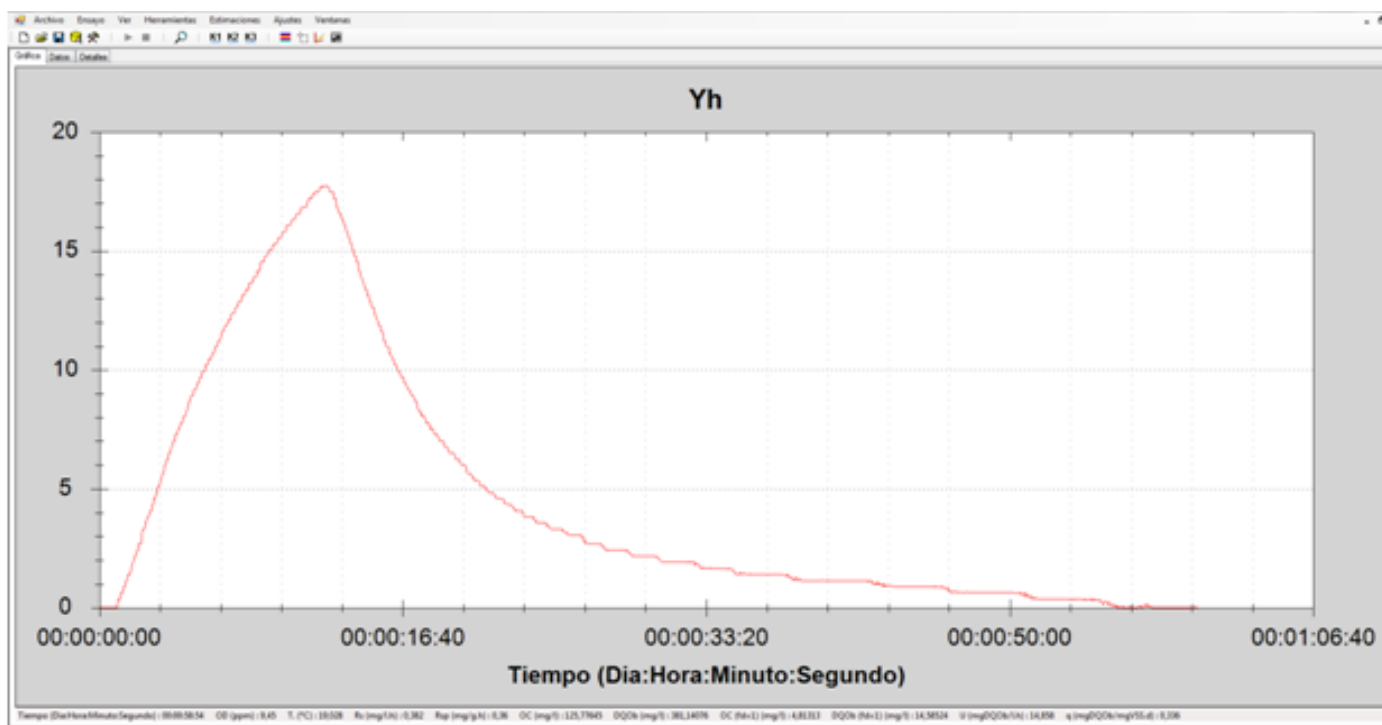
2.1. Coeficiente estequiométrico del rendimiento de crecimiento de la biomasa heterótrofa relativa a la demanda de oxígeno ($Y_{H.O_2}$)

Para ello, se disuelven 400 mg de acetato anhidro en 1 litro de agua destilada (o 200 mg en 1/2 litro de agua destilada) y se determina la DQO de esta solución (DQO_{ac}) – En el caso de que el acetato no presente una actividad normal en el fango, puede utilizarse cualquier otro compuesto estándar que tenga una DQO soluble rápidamente biodegradable equivalente (como puede ser el metanol) -

DQO_{ac} debe estar entre 270 y 320 mg/l

Los volúmenes normalmente utilizados son 50 ml de la solución en 1000 ml de fango endógeno.

Cuando el respirograma llega de nuevo a su línea base se da por hecho que el acetato, al ser rápidamente biodegradable, se ha eliminado (oxidado) en su totalidad.



Respirograma R_s del acetato sódico para la determinación del Y_H en el software del respirómetro BM

$Y_{H.O_2}$ se calcula con la siguiente expresión matemática:

$$Y_{H.O_2} = 1 - OC_{ac} / DQO_{ac}$$

$Y_{H.O_2}$: Coeficiente específico de rendimiento de la biomasa heterótrofa (mg DQO{bact.} / mg DQO {soluble})

2.2. DQO rápidamente biodegradable del afluente a zona de desnitrificación (DQOrb)

Se obtiene mediante un ensayo R desde una muestra de agua residual filtrada a 0,45 micras del afluente a zona de desnitrificación

El ensayo se lleva a cabo con 1 litro de fango activo en fase de respiración endógena al que se le añadió ATU (*)

El volumen de muestra de agua residual (Vm) a analizar suele estar entre 30 y 50 ml.

(*) Se puede aprovechar el fango del ensayo para determinar la RS_N una vez añadido el ATU y haber llegado a la línea base

The screenshot shows the 'Nuevo Ensayo' (New Test) configuration window. It contains the following fields and controls:

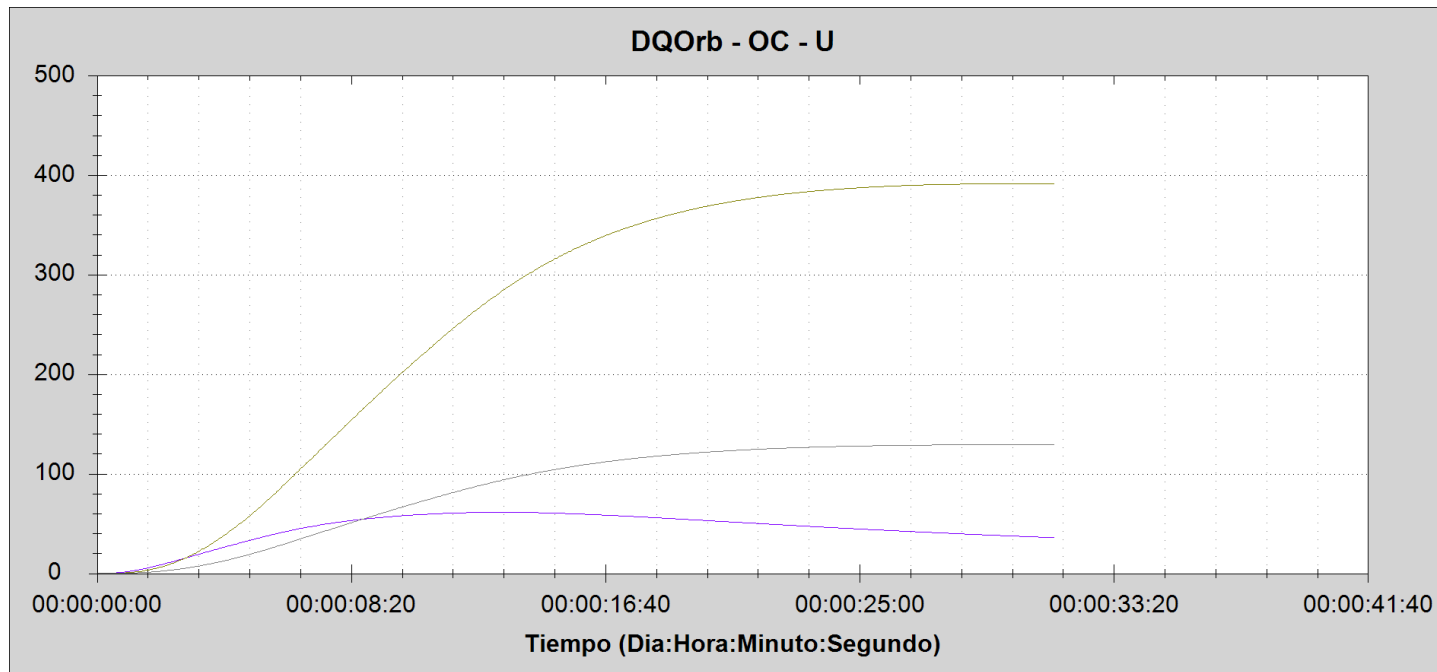
- Tipo de ensayo:** A list with 'R' selected, 'OUR', and 'OUR Cíclico'.
- Nombre:** DQOrb
- Operador:** JC
- Archivo:** C:\Users\emilio\Documents\Respirometr (with a 'Buscar' button)
- Intervalo de datos:** 2 s.
- Vf:** 1000,00 ml
- Sólidos:** 1,20 g/L
- OC:** 126,05
- Vm:** 50,00 ml
- Y:** 0,67
- OD Bajo:** 2,0
- fd:** Auto (dropdown), 21
- Lecturas < 0
- OD Alto:** 6,0
- Forzar Cb: 0,00

Propiedades de control de placa durante el ensayo:

- Control de temperatura:** 20,00. Sliders for OFF and ON.
- Control de PH:** 7,00. Histéresis: 0,00. Sliders for OFF and ON.
- Bomba peristáltica:** 2. Sliders for OFF and ON.
- Aireación:** 55. Sliders for OFF and ON.

Buttons: Cancelar, Aceptar.

Configuración de un ensayo R en el software del respirómetro BM para la DQOrb



Legenda

- OD (ppm)
- T. (°C)
- pH
- Rs (mg/l.h)
- Rsp (mg/g.h)
- OC (mg/l)
- DQOb (mg/l)
- U (mgDQOb/l.h)
- q (mgDQOb/mgVSS.d)

Resultados	Resultados	Resultados
Selecciona el tipo de datos de la siguiente lista para ver todos sus resultados :		
<ul style="list-style-type: none"> OD (ppm) T. (°C) pH Rs (mg/l.h) Rsp (mg/g.h) OC (mg/l) <li style="background-color: #e0e0ff;">DQOb (mg/l) U (mgDQOb/l.h) q (mgDQOb/mgVSS.d) 	<ul style="list-style-type: none"> OD (ppm) T. (°C) pH Rs (mg/l.h) Rsp (mg/g.h) <li style="background-color: #e0e0ff;">OC (mg/l) DQOb (mg/l) U (mgDQOb/l.h) q (mgDQOb/mgVSS.d) 	<ul style="list-style-type: none"> OD (ppm) T. (°C) pH Rs (mg/l.h) Rsp (mg/g.h) OC (mg/l) DQOb (mg/l) <li style="background-color: #e0e0ff;">U (mgDQOb/l.h) q (mgDQOb/mgVSS.d)
Primer valor : <input type="text" value="0"/>	Primer valor : <input type="text" value="0"/>	Primer valor : <input type="text" value="0"/>
Último valor : <input type="text" value="391,08"/>	Último valor : <input type="text" value="129,06"/>	Último valor : <input type="text" value="35,76"/>
Mínimo : <input type="text" value="0"/>	Mínimo : <input type="text" value="0"/>	Máximo : <input type="text" value="61,22"/>
Máximo : <input type="text" value="391,08"/>	Máximo : <input type="text" value="129,06"/>	Promedio : <input type="text" value="44,26"/>

Respirograma y resultados de valores simultáneos de DQOrb, OC, U en el software del respirómetro BM

2.3. DQO soluble requerida (DQOrb') para la desnitrificación

$$DQOrb' = 2,86 * [N-NO_3] / (1 - Y_{H,02})$$

$$[N-NO_3] = 0,9 * N_n$$

N_n : Concentración de nitrógeno nitrificable que se está nitrificando actualmente (mg N/l)

Condición para suficiente materia carbonosa para la desnitrificación

La condición para que haya suficiente materia carbonosa para la desnitrificación es que la DQOrb de entrada a zona de desnitrificación sea igual o mayor a la DQOrb requerida

$$DQOrb \geq DQOrb'$$

2.4. DQO requerida (DQO') para la desnitrificación

$$DQOrb / DQO = DQOrb' / DQO'$$

$$DQO' = DQOrb' / (DQOrb / DQO)$$

2.5. Tasa de desnitrificación (NUR) y tasa específica de desnitrificación (SDNR)

$$\text{NUR} = [U (1 - Y_{H, O_2}) / 2,86] * K'_O / (K'_O + OD_{DN})$$

NUR: Tasa de desnitrificación (mg N-NO₃/l.h)

U: Tasa de eliminación de la DQO rápidamente biodegradable media (mg DQOs/l.h) – Se calcula de forma automática en el respirómetro BM -

(1 - Y_{H, O₂}): O₂ de la DQO soluble destinado al crecimiento de la biomasa heterótrofa

K'_O: Coeficiente de inhibición por oxígeno en la zona anóxica = 0,2 (mg/l)

OD_{DN}: Oxígeno disuelto medio en zona de desnitrificación (mg/l)

Fuente 1: US-EPA, Henze et al 1987

Fuente 2: Illinois Institute of Technology – Andrew Robert Shaw; Heather M. Phillips - Black & Veatch Corporation (WEFTEC10)

Justificación de la fórmula del NUR

La fórmula del NUR se justifica del siguiente modo:

En la zona anóxica, la biomasa heterótrofa facultativa consume el oxígeno de la materia orgánica correspondiente a la DQO soluble rápidamente biodegradable a la misma velocidad con que se consumiría directamente con el oxígeno disuelto (U) en la zona aerobia.

Por esta razón, en la eliminación del nitrato, la tasa de consumo de la DQO soluble es directamente proporcional a la tasa de desnitrificación en donde cada miligramo de nitrato consume 2,86 mg de oxígeno. Con ello, la velocidad de consumo de la DQO soluble pasa a determinar la velocidad de eliminación del nitrato (NUR)

Desde este principio, por ejemplo, un valor bajo de U provocará irremisiblemente un bajo valor de NUR y viceversa.

2.6. Tasa de la desnitrificación específica

Desde el correspondiente valor NUR calcularemos el valor de la tasa específica de nitrificación (SDNR)

$$\text{SDNR [mg N-NO}_3\text{/(gVSS.d)]} = 0,024 * \text{NUR} / X_v$$

La valoración de SDNR puede realizarse por comparación con los valores de la siguiente tabla de referencia:

2.7. Nitrato efectivo a desnitrificar ($N-NO_3_{[DN]}$) para un proceso típico

$$N-NO_3_{[DN]} = f * 0,9 * Nn$$

$N-NO_3_{[DN]}$: Concentración de nitrato efectivo a desnitrificar en el inicio de la zona anóxica
 $f = 1 / (1 + re + ri)$

$$re = Q_{re}/Q_i$$

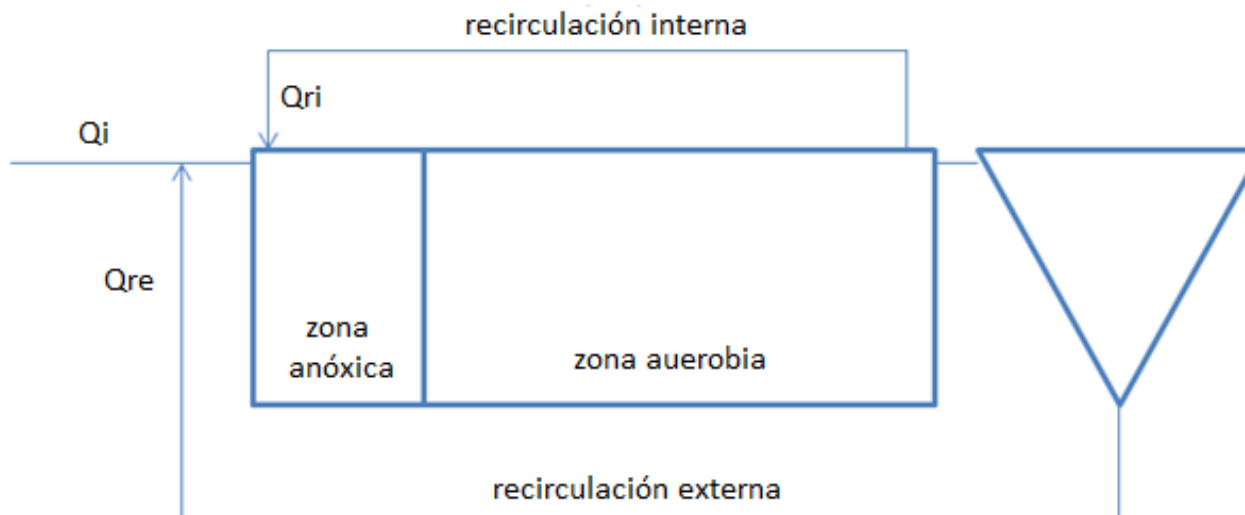
$$ri = Q_i/Q_{ri}$$

Q_i : Caudal afluente (m^3/h)

Q_{re} (m^3/h): Caudal recirculación externa (m^3/h)

Q_{ri} (m^3/h): Caudal recirculación interna / balsa (m^3/h)

Fuente: Environmental Biotechnology: Concepts and Applications - Hans-Joachim - 2005



Ejemplo de un proceso típico de nitrificación-desnitrificación

2.8. Tiempo necesario para la desnitrificación (T_{DN})

$$T_{DN} = N-NO_3_{[DN]} / NUR$$

T_{DN} : Tiempo efectivo para la desnitrificación (h)

2.9. Tablas y Gráficas de utilidad en la Desnitrificación

Las tablas y gráficas provienen de artículos publicados en Internet, y pueden servir para realizar una valoración de los resultados que se obtienen.

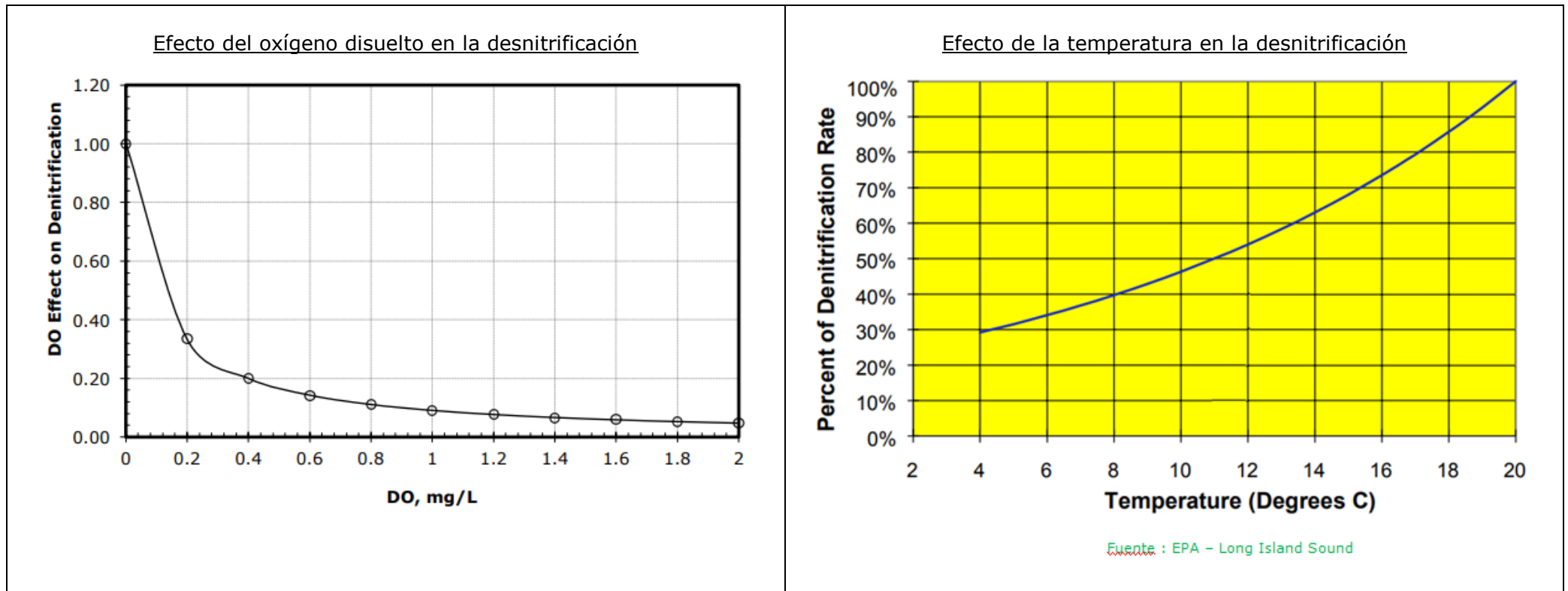


Tabla de valores habituales del SDNR vs Temperatura

Temp °C	Estimated SDNR	Temp °C	Estimated SDNR
10	0.035	18	0.076
12	0.042	20	0.091
14	0.052	22	0.110
16	0.063	24	0.132

Fuente: Long Island Sound Training - Nitrogen Removal - 2003 (EPA)

Rango de valores NUR habituales según fuente carbonosa

Fuente de Carbón	NUR (Kg N_NO3d/Kg VSS.día)	Temperatura °C
Metanol	0,10 - 0,32	10 - 27
Agua Residual	0,03 - 0,12	10 - 27
Fase Endógena	0,03 - 0,06	10 - 27

Emilio Serrano

SURCIS, S.L.

Tel. 932 194 595 / Móvil. 652 803 255

surcis@surcis.com / eserrano@surcis.com

www.surcis.com