



UNIVERSITAT POLITÈCNICA
DE CATALUNYA
BARCELONATECH

Tractament d'emissions gasoses amb altes càrregues d'amoníac mitjançant tecnologies biològiques avançades

- versió encriptada per motius de confidencialitat-

Eloi Morral Moltó

ADVERTIMENT La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del repositori institucional UPCommons (<http://upcommons.upc.edu/tesis>) i el repositori cooperatiu TDX (<http://www.tdx.cat/>) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual **únicament per a usos privats** emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei UPCommons o TDX. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a UPCommons (*framing*). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

ADVERTENCIA La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del repositorio institucional UPCommons (<http://upcommons.upc.edu/tesis>) y el repositorio cooperativo TDR (<http://www.tdx.cat/?locale-attribute=es>) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual **únicamente para usos privados enmarcados** en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio UPCommons No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a UPCommons (*framing*). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

WARNING On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the institutional repository UPCommons (<http://upcommons.upc.edu/tesis>) and the cooperative repository TDX (<http://www.tdx.cat/?locale-attribute=en>) has been authorized by the titular of the intellectual property rights **only for private uses** placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized neither its spreading nor availability from a site foreign to the UPCommons service. Introducing its content in a window or frame foreign to the UPCommons service is not authorized (*framing*). These rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author.



UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA
BARCELONATECH
Escola Politècnica Superior d'Enginyeria
de Manresa



Programa de Doctorat de Recursos Naturals i Medi Ambient

Tesi Doctoral

**TRACTAMENT D'EMISSIONS GASOSES AMB ALTES
CÀRREGUES D'AMONÍAC MITJANÇANT
TECNOLOGIES BIOLÒGIQUES AVANÇADES**

Eloi Morral Moltó

Per a l'obtenció del grau de doctor
en la Universitat Politècnica de Catalunya

**Eloi
Morral**

Firmado digitalmente
por Eloi Morral
Nombre de
reconocimiento (DN):
cn=Eloi Morral, o, ou,
email=*****@**
**** c=ES
Fecha: 2021.10.24
19:17:00 +02'00'

Directors:

Dr. Antonio D. Dorado Castaño

Dr. Xavier Gamisans Noguera

Manresa, Octubre 2021

Agraïments

Ja han passat més de tres anys des del moment de l'inici d'aquest projecte o aventura (segons com es vulgui veure). La veritat és que el camí des dels inicis fins ara ha estat ple d'experiències, i perquè no dir-ho, algun que altre entrebanc. No obstant això, amb constància i l'ajuda de moltes persones presents en aquests últims anys s'ha aconseguit portar aquesta tesi a bon port.

En primer lloc, voldria agrair als meus directors, al Toni i al Xavier, per tot el que m'han ensenyat en aquets anys. Moltes gràcies per a confiar amb mi per la realització del doctorat industrial i sobretot gràcies per la vostra direcció i els vostres consells. En aquest punt també voldria aprofitar per agrair el suport de la resta de membres del grup de recerca que en algun moment o altre m'han ajudat en alguns dels punts de la tesi. Gràcies Conxita, Montse, Anna, Pere i F. Xavier per les vostres aportacions.

En tractar-se d'una tesi industrial aquesta no tindria cap mena de sentit sense l'interès d'una empresa pel coneixement generat durant aquest darrers anys. Per aquest motiu m'agradaria agrair al Xavier, a l'Òscar i al Marc per haver-me donat l'oportunitat de formar part de l'equip d'ECOTEC. També volia agrair a la resta de gent d'ECOTEC l'ajuda que m'han donat durant tot el transcurs d'aquest projecte, moltes gràcies a tots i totes pel suport i els consells que m'heu donat.

Voldria agrair també a la resta de membres del grup BIOGAP per les seves aportacions durant aquests anys. En especial volia agrair als companys de despatx (ja siguin durant l'etapa de la tesi o d'etapes anteriors) per a les bones estones compartides. Al Xavi agrair-li que fos el meu *sensei* i donar-me un cop de mà en els múltiples muntatges que he realitzat en aquests anys. Així com les xarrades disteses sobre temes variats. A la Lledó per als innumerables bons consells i evitar que 'perdés el rumb', moltes gràcies per l'ajuda tot i la distància. A l'Eva i a l'Ana Maria, les inseparables, moltes gràcies per a tenir sempre un somriure o alguna anècdota divertida per a combatre els moments més frustrants i complicat de la tesi. La veritat és que la vostra rialla contagiosa va fer molt més lleugers tots aquest moments. A la Rebeca, tot i que per diferents circumstàncies no hem pogut compartir moltes estones de despatx, moltes gràcies per ajudar-me sempre que m'ha fet falta. També m'agradaria donar les gràcies a tots els estudiants que m'han ajudat en el laboratori al llarg de la tesi. Roger, Carlos, Lidia i Pol molés gràcies per la vostra dedicació i ajudar-me amb els experiments quan jo no hi podia ser.

A tot el personal administratiu de l'escola, en especial a la Llúcia, per a ajudar-me (pacientment) a resoldre tots els dubtes. A la Xesca, per a donar-me un cop de mà en el laboratori sempre que m'ha fet falta i per les estones compartides, moltes gràcies. I, en general, a tots els companys de la UPC per els anys compartits.

Als companys de la UAB també els voldria agrair l'ajuda i el suport donats. Al David agrair-li els consells donats per encaminar la tesi en els moments que estava més perdut. També vull agrair a la gent d'Aeris, especialment a l'Albert, per l'ajuda proporcionada durant el disseny i l'operació de la planta pilot. Moltes gràcies pels consells i per a compartir el coneixement amb mi.

Per últim, però no menys important, agrair a tota la família el suport donat, no tan sols en el transcurs d'aquesta tesi sinó també per animar-me i recolzar-me a prendre la decisió de realitzar-la. Així com a fer l'esforç per entendre que és el que feia i en que consistien els experiments que estava fent. També agrair els amics el suport donat en aquesta anys de tesi i ajudar-me a desconnectar-ne. Moltes gràcies pels sopars, festes, concerts, excursions i activitats variades compartides durant aquests anys. Totes elles m'han ajudat a mantenir el seny i no perdre el nord.

En definitiva, moltes gràcies a tots i totes per haver-me ajudat en aquests darrers anys a aconseguir portar la tesi a bon port. Sense vosaltres aquesta tesi seria molt diferent a la que és avui. El vostre suport donat durant tots aquests anys a fet possible la conclusió d'aquesta tesi.

Aquesta tesi s'ha dut a terme gràcies al finançament proporcionat per:

- CDTI (IDI20180207) en el projecte 'Eliminación de altas cargas de amoníaco en efluentes gaseosos mediante tecnologías biológicas optimizadas' Ministerio de ciencia e innovación (Espanya).
- Programa de doctorat industrial (2017 DI 063), en el projecte 'Tecnologies biològiques avançades d'eliminació de contaminants gasosos'. AGAUR, Departament de recerca i universitats (Catalunya).

Contingut

Resum.....	V
Summary.....	VII
Capítol 1: Motivacions i visió general de la tesi	1
1.1 Antecedents i motivacions.....	2
1.2 Visió general de la tesi	4
Capítol 2: Introducció.....	7
2.1 Visió global del canvi climàtic	8
2.2 Contaminació atmosfèrica: l'amoníac com a contaminant.....	9
2.2.1 Característiques fisicoquímiques de l'amoníac	11
2.2.2 Fonts d'emissió d'amoníac	12
2.2.3 Marc legislatiu	12
2.2.4 Control de les emissions d'amoníac	14
2.3 Estat de l'art de les tècniques biològiques per a l'eliminació de l'amoníac.....	22
2.3.1 Configuració de biofiltre	24
2.3.2 Configuració de biofiltre percolador	41
2.3.3 Altres configuracions de bioreactors	54
2.3.4 Casos d'estudi en instal·lacions industrials.....	57
2.3.5 Limitacions del sistema: inhibicions	59
Capítol 3: Objectius.....	63
3.1 Objectius generals i específics.....	64
Capítol 4: Disseny d'equips i del sistema de control d'una planta pilot per al tractament d'emissions d'alta càrrega d'amoníac	65
4.1 Introducció.....	67
4.2 Determinació dels paràmetres de disseny.....	67
4.3 Desenvolupament del dimensionat de la planta pilot	68
4.3.1 Configuració de biofiltre percolador	69

4.3.2 Configuració bioorientador.....	80
4.4 Sistema de control	85
4.3.3 Sistema de control per a la configuració de biofiltre percolador.....	89
4.3.4 Sistema de control per a la configuració del bioorientador	92
4.5 Protocols de mostreigs.....	97
4.6 Ampliacions de la planta pilot (mòdul de desnitrificació)	99
4.7 Ubicació de la planta pilot.....	101
Capítol 5: Estudi i optimització del procés d'absorció de l'amoniac en un bioorientador	105
5.1 Introducció.....	107
5.2 Materials i mètodes.....	109
5.2.1 Descripció de la planta d'absorció d'amoniac a escala laboratori.....	109
5.2.2 Estudis d'absorció amb efluents reals	116
5.3 Resultats i discussió.....	117
5.3.1 Absorció a escala laboratori	117
5.3.2 Estudi d'absorció d'amoniac a escala semi industrial	121
5.4 Conclusions	125
Capítol 6: Operació d'una planta pilot pel tractament d'altres càrregues d'amoniac a escala semi-industrial	127
6.1 Introducció.....	129
6.2 Materials i mètodes.....	131
6.2.1 Operació amb la configuració de biofiltre percolador.....	132
6.2.2 Operació amb la configuració de bioorientador	132
6.2.3 Tècniques analítiques	133
6.3 Resultats	134
6.3.1 Operació del biofiltre percolador.....	134
6.3.2 Operació del bioorientador	142
6.4 Conclusions	151

Capítol 7: Estudi d'un MBBR a escala laboratori pel tractament de l'amoniac	153
7.1 Introducció.....	155
7.2 Materials i mètodes.....	158
7.2.1 Planta pilot.....	158
7.2.2 Mètodes analítics	160
7.2.3 Inoculació	160
7.3 Resultats	161
7.3.1 Determinació de la càrrega màxima d'eliminació.....	161
7.3.2 Velocitats de nitritació i nitratació	165
7.3.3 Relació entre la conductivitat elèctrica i la concentració d'espècies nitrogenades.....	169
7.4 Conclusions	171
Capítol 8: Desnitrificació d'un efluent ric en nitrat mitjançant un bioreactor de membrana (MBR) a escala laboratori	173
8.1 Introducció.....	175
8.2 Materials i mètodes.....	178
8.2.1 Planta pilot.....	178
8.2.2 Caracterització prèvia de la membrana	179
8.2.3 Tècniques analítiques	181
8.3 Resultats	181
8.3.1 Caracterització fisicoquímica de la membrana.....	181
8.3.2 Efecte de la relació C/N en l'operació del bioreactor de membrana	185
8.3.3 Efecte de l'EBRT en la capacitat de tractament de l'acetat d'etil.....	187
8.3.4 Determinació de les velocitats de desnitrificació	190
8.3.5 Efecte de l'HRT en la capacitat d'eliminació del nitrat	192
8.4 Conclusions	193
Capítol 9: Conclusions generals i treball futur	195
9.1 Conclusions generals	196

9.2 Treball futur.....	199
Capítol 10: Nomenclatura.....	201
Capítol 11: Bibliografia.....	207

Resum

En els darrers anys s'ha produït un increment considerable de la generació de residus sòlids, líquids i gasosos. De tots aquests, els residus gasosos són probablement els que tenen una major problemàtica associada, ja que un cop han estat emesos a l'atmosfera la seva recuperació és complicada i el seu tractament s'encareix. A més a més, un cop els gasos són alliberats a l'atmosfera aquests poden recorre grans distàncies amb molt poc temps, afectant grans àrees de terreny. Les principals problemàtiques associades als contaminants gasosos són l'increment de la temperatura planetària, la generació de boirum o la pluja àcida, entre altres.

Les tècniques fisicoquímiques estan àmpliament establertes pel tractament de les emissions gasoses. No obstant això, aquestes tenen associades un alt consum de reactius, combustibles o catalitzadors amb un cost elevat. Això fa que el cost operatiu d'aquestes tecnologies sigui elevat. Per aquesta raó, és important trobar solucions ambientalment i econòmicament sostenible pel tractament d'aquestes emissions. En aquest sentit els tractaments biològics es mostren com una prometedora alternativa. En el cas dels tractaments biològics, el contaminant pot ser tant oxidat com reduït a productes menys perillosos i menys tòxics mitjançant microorganismes especialitzats. Els principals avantatges dels tractaments biològics són que es poden dur a terme a temperatura ambient (10-40 °C), a pressió atmosfèrica i que el seu consum de reactius és reduït en comparació a les tècniques fisicoquímiques.

Aquesta tesi és centra en el tractament de les emissions d'altres càrregues d'amoníac mitjançant tècniques biològiques. L'amoníac és un contaminant primari, el qual està relacionat amb la generació de boirum, la formació de partícules i també amb l'eutrofització de les aigües superficials quan aquest es troba en altes concentracions, per a un creixement excessiu de plantes i algues. L'amoníac és un dels principals contaminants emesos en l'àmbit industrial. Algunes de les activitats industrials on es poden trobar emissions d'amoníac són les plantes depuradores d'aigües residuals, la indústria agropecuària i plantes de compostatge, on es poden trobar emissions d'amoníac de 300 ppm_v amb pics que poden arribar fins a 1000 ppm_v.

Un dels majors problemes a l'hora d'implementar el tractament biològic de l'amoníac és l'acumulació d'espècies inhibidores. És per aquesta raó que la correcta gestió d'aquests compostos esdevé crucial per aconseguir el correcte desenvolupament de la biomassa i

garantir un correcte funcionament del sistema. Amb la finalitat de sobrepassar aquestes limitacions, en aquesta tesi es mostren els resultats obtinguts per a diferents configuracions de bioreactors (biofiltres percoladors i bioentadors). Amb l'objectiu d'avaluar els límits operacionals d'aquestes configuracions en el tractament d'amoníac a altes càrregues, les tecnologies s'han avaluat tant a escala semi-industrial (efluents reals procedents d'una planta de compostatge) com a escala laboratori.

Tot i que el tractament biològic de les emissions d'amoníac permet reduir o eliminar la quantitat d'aquest contaminant que es emesa a l'atmosfera, aquest es oxidat biològicament a nitrit o nitrat. No obstant això, aquestes espècies continuen tenien un impacte negatiu sobre el medi ambient. És per aquesta raó, que amb la finalitat de desenvolupar un procés d'emissions de nitrogen zero, s'han avaluat diferents reactors per a dur a terme l'eliminació del nitrit i nitrat mitjançant un procés de desnitrificació. Novament, aquest procés s'ha avaluat tan a escala laboratori com a escala semi-industrial.

Així doncs, un cop demostrada la viabilitat dels tractaments biològics d'altas càrregues d'amoníac com alternativa econòmicament i ambientalment més sostenible que els processos fisicoquímics, aquesta tesi mostra els paràmetres operacionals més favorables pel tractament d'emissions gasoses amb alta càrrega d'amoníac. Permetent així l'escalat d'aquestes tecnologies a l'entorn industrial.

Summary

The growth in world population has led to a significant increase in the generation of wastes (solid, liquid and gaseous). Waste gas is probably the major issue in the case of waste treatment, due to the fact that once the pollutant is emitted into the atmosphere, its recovery and treatment are both very difficult and expensive. The main problems related to the waste gases are the global warming, the photochemical smoke or the acid rain, among others.

The most extensively implemented systems are the physical-chemical treatments, such as adsorption with activated carbon, wet scrubbing and incineration. However, these treatments suffer two main drawbacks: firstly, they are environmentally unfriendly because in transferring a gas phase to a liquid phase (wet-scrubber) or to a solid phase (activated carbon), a secondary waste stream is generated; and secondly, these treatments, particularly incineration, all have high operational costs. For this reason, it is important to find more environmentally friendly and cost-effective alternatives to treat polluted gaseous streams. In biological-based treatments, pollutants can be either oxidized or reduced by specialized microorganisms to non-toxic or less harmful products. The main advantages they have over conventional physical-chemical treatment techniques are that they can be conducted at environmental temperatures (10-40 °C) at atmospheric pressure and hardly any chemicals are required.

This thesis is focused on the treatment of the high ammonia loads by biological techniques. Ammonia is related to the generation of photochemical smog, the formation of fine particles and also the eutrophication of surface water when it is in high concentrations, due to excessive growth of plants and algae. Ammonia is one of the main pollutants emitted in the industrial facilities. Some of the industrial activities where ammonia emissions can be found are wastewater treatment plants, the agricultural industry and composting plants, where ammonia emissions of 300 ppm_v can be found with peaks that can reach up to 1000 ppm_v.

One of the biggest problems, when ammonia is treated by biooxidation, is the accumulation of the inhibitory species. Thus, the correct management of these compounds is crucial for the proper system performance. In order to overcome these limitations, this thesis shows the results obtained for different bioreactor configurations (biotrickling filters and bioscrubbers). In order to evaluate the operational limits of these

configurations in the treatment of high ammonia loads, the technologies have been evaluated both at semi-industrial scale (real effluents from a composting plant) and at laboratory scale.

Although the biological treatment of ammonia emissions could reduce or eliminate the amount of this pollutant that is emitted into the atmosphere, it generated a secondary stream with nitrite or nitrate (by-products of ammonia biological oxidation). However, these species still to have a negative impact on the environment. For this reason, in order to develop a process of zero nitrogen emissions, different reactors have been evaluated to carry out the complete removal of nitrite and nitrate through denitrification. Again, this process has been evaluated on both at laboratory and a semi-industrial scale.

Thus, after affirming the feasibility of biological treatments of high ammonia loads as an economically and environmentally friendly alternative than physicochemical processes, this thesis shows the most favourable operational parameters for the treatment of gaseous emissions with high ammonia load, hence allowing the scaling of these technologies at industrial scale.

Capítol 1: Motivacions i visió general de la tesi

1.1 Antecedents i motivacions

En els darrers anys s'ha observat com a causa de l'escalfament global, els canvis en el clima són cada vegada més importants i violents. La incorrecte gestió dels residus comporta un impacte negatiu sobre el medi ambient en forma d'emissions a l'atmosfera, ja siguin gasos d'efecte hivernacle (CO_2 o CH_4 , entre altres), com contaminants primaris, com l'amoníac, el qual provoca la generació del boirum o l'eutrofització de les aigües superficials, entre altres efectes negatius. Per aquesta raó, si es segueix amb l'actual ritme de generació de residus, el canvi climàtic continuarà augmentant el seu impacte en la terra, provocant el desglaç dels casquets polars, la desertització de grans àrees terrestres i l'escassetat d'aigua potable, entre altres efectes negatius (WMO 2020). Tot això comportarà que en els propers anys augmentin el nombre de migracions propiciades pel canvi climàtic.

Atesa la problemàtica i la urgència de frenar i revertir el canvi climàtic, en els darrers anys diferents països han buscat acord per a reduir l'impacte de les activitats humanes en el planeta terra. Un clar exemple d'això és el Protocol de Kyoto del 1997 (signat per 84 països), en el qual es va fixar reduir les emissions de gasos d'efecte hivernacle un 5% respecte a les emissions del 1990. Amb els darrers anys i amb la finalitat de complir aquest i altres acords, molts països han anat endurent les seves polítiques d'emissions de contaminants. Mitjançant modificació i noves ratificacions el compromís dels països a seguir el protocol de Kyoto es va allargar fins al 2020. No obstant així, la pressió ambiental sobre el planeta a continuat augmentant. Per aquesta raó, i amb la finalitat de continuar amb la lluita contra el canvi climàtic en el 2015 es va firmar l'acord de París (ratificat per 189 països). El qual va entrar en vigor el 2020 un cop finalitzat el protocol de Kyoto. L'acord de París es centra en la lluita contra l'escalfament global, marcant-se com objectiu mantenir l'augment de la temperatura mundial per sota dels 2 °C respecte als valors preindustrials.

Amb la finalitat de buscar alternatives als costosos tractaments fisicoquímics d'emissions gasoses, en les darreres dècades els tractaments biològics han vist augmentar la seva popularitat. El principal avantatge de les tècniques biològiques enfront de les fisicoquímiques són el menor consum de reactius i la reducció dels corrents secundaris a tractar. A més a més, aquests processos es duen a terme a temperatura i pressió ambient, fent que aquestes tècniques siguin ambientalment més sostenibles. Tot i els seus avantatges, els tractaments biològics també mostren limitacions respecte a la capacitat de

càrrega de contaminant a tractar respecte a les tècniques fisicoquímiques, especialment quant es tracten altes càrregues de contaminant.

Així, per a poder millorar els rendiments dels sistemes biològics, i d'aquesta manera incrementar la seva implementació en àmbits industrials, cal millorar el coneixement que es té sobre aquest processos, així com la recerca en noves configuracions i tecnologies. Així s'aconseguiria l'ampliació dels àmbits en que s'apliquen els tractaments biològics. Per altra banda, també és important aprofitar la flexibilitat que ofereixen les instal·lacions a escala laboratori per a estudiar i provar noves configuracions de reactors que podrien millorar els rendiments dels sistemes industrials. No obstant, és important que el coneixement generat mitjançant la recerca no quedi retingut en les universitats i que aquest es transfereixi a les empreses i indústries per a la seva implementació a una escala superior i així poder donar solucions, ambientalment sostenibles, als diferents processos industrials.

La gran necessitat de transferir el coneixement des de les universitats a les empreses es posa de manifest amb la creació del programa de Doctorat Industrial impulsat per a la Generalitat de Catalunya. Mitjançant aquest programa es vol incentivar la transferència de coneixement des de les universitats a les empreses. D'aquesta manera es vol potenciar la implementació del coneixement generat a les universitats o centres de recerca a les empreses i indústries, aconseguint així un teixit industrial sòlid i competitiu a escala global. D'aquesta manera, per una banda es poden realitzar estudis de configuracions innovadores a nivell laboratori i per l'altra banda permet exportar els coneixements obtinguts al laboratori a plantes pilot a nivell semi-industrial per a avaluar el comportament d'aquestes configuracions en condicions industrials.

La present tesi doctoral s'ha desenvolupat en el Departament d'Enginyeria Minera Industrial i TIC (EMIT) de la Universitat Politècnica de Catalunya (UPC), en el grup de recerca BIOGAP (Tractament Biològic de Contaminants Gasosos i Olors) conjuntament amb l'empresa Ecologia Tècnica S.A. (ECOTEC), especialitzada en el tractament de gasos i aigües residuals. La tesi s'emmarca dins el projecte titulat 'Eliminación de altas cargas de amoníaco en efluentes gaseosos mediante tecnologías biológicas optimizadas' (BIONH3) finançat pel Centre per al Desenvolupament Tecnològic Industrial (CDTI) i el programa de doctorats industrials de la Generalitat de Catalunya (expedient 2017 DI 063). El projecte finançat parcialment pel CDTI proposa el disseny i la construcció d'una planta pilot pel tractament d'efluents reals que pugui treballar tant com a biofiltre

percolador com a bioorientador pel tractament d'altres càrregues d'amoníac. Les dades obtingudes del seguiment de l'operació de la planta han de permetre determinar els paràmetres claus per a poder transferir aquestes tecnologies a l'àmbit industrial, millorant-ne així la seva competitivitat.

1.2 Visió general de la tesi

La tesi està dividida en nou capítols, cada un d'ells posa el focus en diferents aspectes del tractament biològic de l'amoníac.

En el **primer capítol** s'han presentat les motivacions i la visió global de la tesi emmarcada dins d'un doctorat industrial. En el **segon capítol** es realitza una anàlisi sobre les possibilitats existents en la bibliografia sobre tractament de l'amoníac mitjançant tècniques biològiques, posant especial èmfasi en les diferents configuracions reportades així com en els límits operatius i els paràmetres claus d'operació. Mostrant la gran flexibilitat d'aquestes tecnologies per implementar-se en diferents escenaris. La informació mostrada en aquest capítol permet la comprensió dels posteriors capítols. En el **capítol 3** es mostren els objectius globals i específics plantejats en la tesi orientats a millorar els límits operatius de les configuracions biològiques actuals pel tractament de l'amoníac.

Els **capítols 4, 5, 6, 7 i 8** mostren els resultats obtinguts per a les diferents configuracions estudiades durant el transcurs de la tesi amb la finalitat d'avaluar diferents alternatives de bioreactors pel tractament d'altres càrregues d'amoníac. **El capítol 4** mostra el disseny d'una planta pilot, a escala semi-industrial, pel tractament d'efluents reals procedent d'una planta de compostatge (amb elevada concentració d'amoníac i compostos orgànics volàtils (COVs)), en base als estudis previs reportats tant en tractament de gasosos, com de tractament d'aigües. Tenint en compte que en tot procés biològic de tractament de gasos la primera etapa consisteix en transferir el contaminant des de la fase gas a la fase líquida, en el **capítol 5** s'avalua la influència dels paràmetres d'operació en la capacitat d'absorció d'una columna pel tractament d'altres càrregues d'amoníac, tant com a únic contaminant, com acompanyats de COVs. Amb la finalitat d'avaluar els límits operacionals del tractament d'amoníac a altres càrregues, en el **capítol 6**, es mostren els resultats obtinguts del seguiment de la planta pilot (instal·lada en una planta de tractament de residus sòlids urbans de l'àrea metropolitana de Barcelona), tant per a la configuració de biofiltre percolador (la qual va estar monitorada durant un període de 7 mesos) com

per la configuració de bioentador (durant un període d'activitat d'aproximadament 9 mesos). En la configuració de bioentador també es va incorporar un mòdul de desnitrificació amb la finalitat d'estudiar la possibilitat d'obtenir un procés d'emissions de nitrogen zero. A partir de les limitacions observades en l'operació, i mostrades en el capítol 6, es van estudiar noves configuracions de reactors que poguessin superar aquestes limitacions i millorar el rendiment del sistema. Així, en el **capítol 7** es va modificar el reactor biològic tipus bioentador per adequar-lo a una configuració MBBR (*Moving Bed Biofilm Reactor*), evitant així la utilització d'un decantador i poder garantir la correcta concentració de biomassa en el reactor biològic. El **capítol 8** està orientat a avaluar la possibilitat de realitzar un procés de desnitrificació mitjançant un contaminant gasos model com a font de carboni (acetat d'etil). La utilització d'una font de carboni procedent d'un corrent gasós contaminant, permet reduir el cost operatiu de la planta de desnitrificació, ja que no cal aportar una font externa de carboni, amb el consegüent estalvi econòmic i ambiental. Per a la realització d'aquests experiments es va utilitzar un bioreactor de membrana el qual permet mantenir separats físicament el corrent de líquid i gas. Aquesta separació física entre les dues fases dificulta la transferència d'oxigen de la fase gas a la fase líquida, permetent que es puguin aconseguir les condicions anòxiques, en la fase líquida, per a dur a terme la desnitrificació.

Finalment en el **capítol 9** s'exposen les principals conclusions obtingudes en els capítols anteriors, així com la proposta de treballs futurs que es podrien realitzar en el marc del tractament biològic d'altres càrregues d'amoníac.

Capítol 2: Introducció

Una versió modificada d'aquest capítol ha estat publicat com:
Morrall E, Gabriel D, Dorado AD, Gamisans X (2021) A review of biotechnologies for the abatement of ammonia emissions. *Chemosphere* 273:128606.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128606>

2.1 Visió global del canvi climàtic

La primera menció oficial del canvi climàtic es va realitzar durant la convenció marc de les nacions unides sobre el canvi climàtic l'any 1992, en ella es va definir el canvi climàtic com “*Un canvi en el clima atribuït de manera directa o indirectament a l'activitat humana que altera la composició de l'atmosfera mundial i que es suma a la variabilitat natural del clima observada durant períodes de temps comparables*” (Naciones Unidas 1992). A partir de la revolució industrial, el creixement socioeconòmic he estat estretament lligat a un augment de la contaminació, tant dels sòls com dels medis aquàtics i de l'atmosfera. Així, s'ha pogut observar un creixement important en la concentració de CO₂ a nivell atmosfèric, arribant a un creixement pròxim al 1% anual en la ultima dècada (OMM 2019). Aquest augment en la concentració comporta un escalfament global del planeta, fent que la temperatura hagi augmentat aproximadament 1.2°C des del 1850. En la figura 2-1 es mostra l'evolució de la temperatura respecte la temperatura mitjana del planeta durant el període de 1850-1900. En ella es poden veure diferents series de dades procedents de les principals bases de dades de temperatura del planeta. Així, podem trobar dos series que procedeixen de bases de dades de previsió i re-anàlisi (ERA5 i JRA-55). També es mostren les series de dades de 3 bases de dades procedents de la mesura *in situ* de diferents estacions meteorològiques (HadCRUT, NOAAGlobalTemp i GISTEMP)

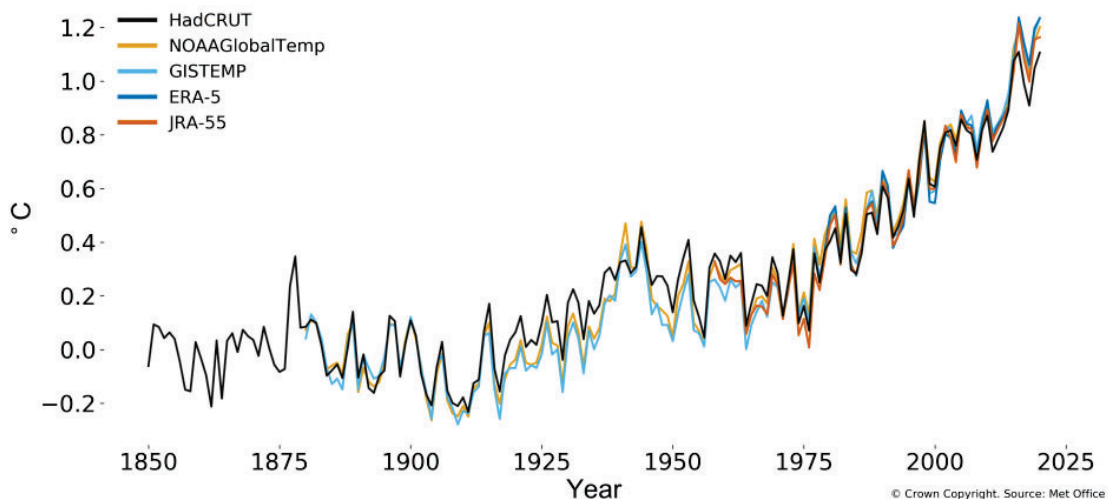


Figura 2-1: Evolució de la temperatura mitjana del planeta. Font: WMO 2020

Aquest augment de la temperatura comporta un gran nombre d'impactes negatius en el planeta. Els efectes més destacats són les modificacions en les precipitacions i en el

desglaç de les reserves hídriques, el que afecta directament a la disponibilitat dels recursos hídrics de diferents zones. Aquestes modificacions han afectat diferents espècies terrestres i marines que han vist modificada la seva zona geogràfica, modificant les seves activitats estacionals o rutes migratòries (IPCC 2014).

La pèrdua de la massa de gel localitzada en els pols és la principal causa, juntament amb l'augment de la temperatura, de l'augment del nivell del mar, el qual augmenta de mitjana aproximadament 3 mm cada any (OMM 2020). A part dels fenòmens mencionats anteriorment, també es poden destacar l'increment de la població que es veurà afectada per períodes de clima extrems, com onades de calor o fred, així com l'augment de la violència de les tempestes o d'altres fenòmens climàtics (Futurearth 2019). Es per aquest motiu que es preveu que en els pròxims anys el nombre de persones desplaçades degut a motius relacionats amb el canvi climàtic mostrarà una tendència creixent (WMO 2020).

Tot i no estar classificats com a gas d'efecte hivernacle, actualment, les emissions gasoses provenint de la indústria i de les plantes de tractament de residus urbans són una de les majors problemàtiques de la societat, especialment en els països desenvolupats. Un ampli rang de contaminants són emesos d'aquestes fonts, els principals contaminants que es poden detectar són compostos orgànics volàtils (COVs) amoníac (NH_3), sulfur d'hidrogen (H_2S) i olors (Petracchini et al. 2016; Barbusinski et al. 2017). Aquest tipus d'emissions són un paràmetre clau a controlar, especialment en zones d'alta densitat de població (Xue et al. 2010b). Per aquesta raó, trobar una solució econòmicament viable i sostenible per a tractar aquestes emissions s'ha convertit en una preocupació tant per a la societat com per a governs.

2.2 Contaminació atmosfèrica: l'amoníac com a contaminant

L'increment de la població a escala mundial ha comportat un augment significatiu en la generació de residus sòlids, líquids i gasosos. De tots aquests, els residus gasosos són probablement els que tenen una major problemàtica associada, ja que un cop han estat emesos a l'atmosfera la seva recuperació és complicada i el seu tractament s'encareix.

Tot i no ser considerat un gas d'efecte hivernacle, l'amoníac és un contaminant primari, el qual esta relacionat amb la generació de boirum, la formació de partícules i també amb l'eutrofització de les aigües superficials quan aquest es troba en altes concentracions per a un creixement excessiu de plantes i algues (Abdi et al. 2020). També pot comportar un problema de nitrificació de les aigües subterrànies. És per aquest motiu que tant la Unió

Europa com els seus estats membres van aprovar la directiva UE/2284/2016 juntament amb el protocol de Göteborg pels quals es fixen els sostres d'emissions per a diferents contaminants que cada estat pot emetre a l'atmosfera.

En aquesta directiva el sostre d'emissions pel període compres entre el 2010 i el 2019 es va fixar en 353 kTn. A partir de l'any 2020 es proposa reduir les emissions en un 3% respecte a les emissions produïdes el 2005, fins arribar a una reducció de 16% respecte de les emissions de l'any 2005, a partir de l'any 2030. La figura 2-2 mostra l'evolució i la previsió de les emissions d'amoníac entre el 1990 i el 2040. En ella es mostren els valors històrics de les emissions d'amoníac (sèrie INV), el sostre d'emissions fixat per la unió Europea (sèrie Techo), així com la previsió de dos possibles escenaris. El primer d'ells té com a referència l'actual legislació i fa les previsions sense tenir present cap canvi en la legislació vigent (WeM). El segon escenari contempla l'aplicació de futures modificacions en les restriccions d'emissions, tenint en consideració normatives que actualment es troben en estat d'esborrany o que encara no han entrat en vigor (WaM).

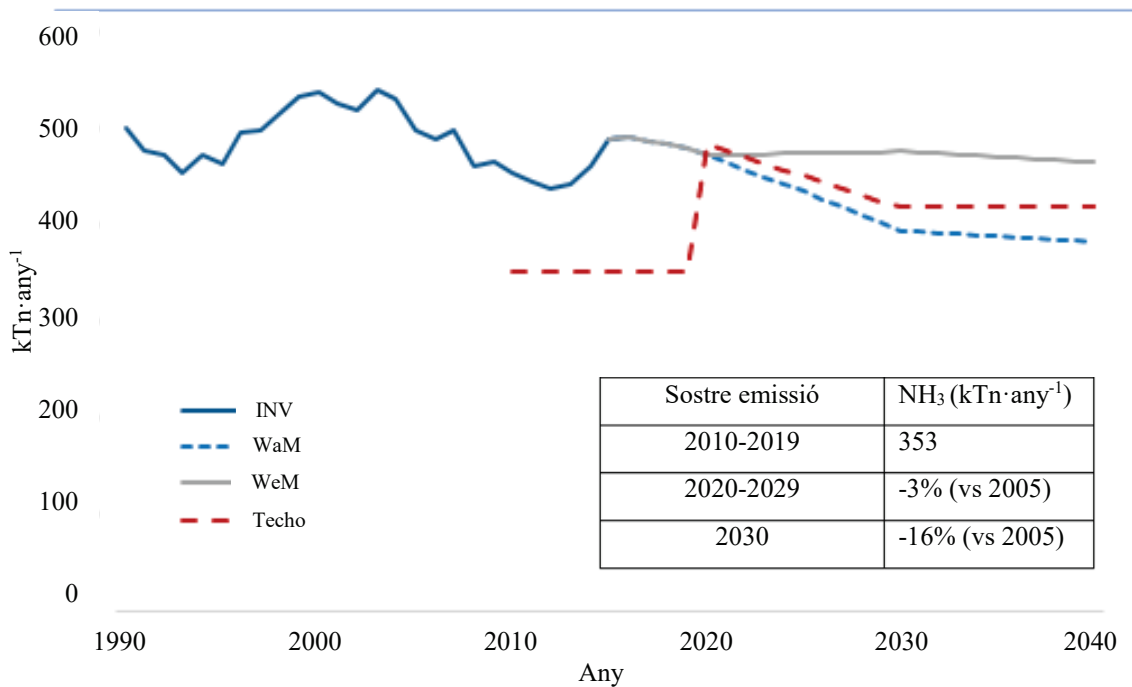


Figura 2-2: Evolució de les emissions d'amoníac i sostres d'emissió. Font MPTE 2019

Com es pot observar en la figura anterior, actualment les emissions d'amoníac han superat àmpliament el sostre marcat per la Unió Europea en els últims anys i algunes previsions fan pensar que en els pròxims anys es continuaran superant. És per aquesta raó que es fa necessari trobar i implementar mètodes econòmicament viables per a la reducció de les


emissions d'aquest contaminant. D'aquesta manera s'aconseguiria la reducció de les emissions, assegurant el compliment dels sostres d'emissió fixats per la Unió Europea.

2.2.1 Característiques fisicoquímiques de l'amoníac

L'amoníac és un gas incolor d'olor intensa, tòxic, reactiu i corrosiu amb un baix llindar de detecció (4 ppm_v) que pot tenir efectes negatius sobre la salut humana i el medi ambient (EPA 2016). L'amoníac és estable a temperatura ambient, en dissolucions aquoses forma el ió amoni (NH₄⁺) i amb un pH alcalí. Així, una solució 1M de NH₃ té un pH de 11.2. La taula 2-1 mostra les principals característiques fisicoquímiques de l'amoníac.

L'exposició a l'amoníac pot resultar en greus efectes per la salut com la irritació ocular (360 ppm_v) o del tracte respiratori (1500 ppm_v). L'exposició a altes concentracions (4000 ppm_v) pot comportar la mort en qüestió de minuts (Joshi et al. 2000; Gerrity et al. 2016). Per aquesta raó, els governs han augmentat la pressió sobre les indústries i les instal·lacions agropecuàries (grans productores d'emissions d'amoníac), per a reduir les emissions d'aquest contaminant.

Taula 2-1: Propietats fisicoquímiques de l'amoníac. Font: PubChem, 2021

Paràmetre	Valor
Fórmula	NH ₃
Representació 3D	
Massa molar (g·mol ⁻¹)	17.0305
Numero cas	7664-41-7
Punt d'ebullició (°C)	-33
Punt de fusió (°C)	-78
Solubilitat en aigua a 20°C (g·100 ml ⁻¹)	45
Temperatura d'autoignició (°C)	651
Límit d'explosivitat (% volum)	15-28
Coefficient de Henry (---)	5.6·10 ⁻⁴

2.2.2 Fonts d'emissió d'amoníac

L'amoníac és un dels principals contaminants emesos en l'àmbit industrial (Chung et al. 2000). Algunes de les activitats industrials on es poden trobar emissions d'amoníac són les plantes depuradores d'aigües residuals, plantes de compostatge, plantes de preparació d'aliments, indústria agropecuària i indústries del metall (Chung et al. 2007; Jafari et al. 2018). Degut a la gran varietat de fonts d'emissió, les concentracions en aquestes és molt variada. Es poden trobar emissions amb baixes contraccions d'amoníac (5-60 ppm_v) en plantes de tractament de purins o de processat de carn. Per altra banda, es poden trobar concentracions moderades (50-90 ppm_v) en els gasos procedents de granges. En la figura 2-3 es pot observar la distribució de les emissions atmosfèriques d'amoníac a nivell mundial, per als diferents sectors. Tot i que es possible observar emissions d'amoníac de forma natural (19%), es pot veure com les emissions d'origen antropogènic són les més importants.

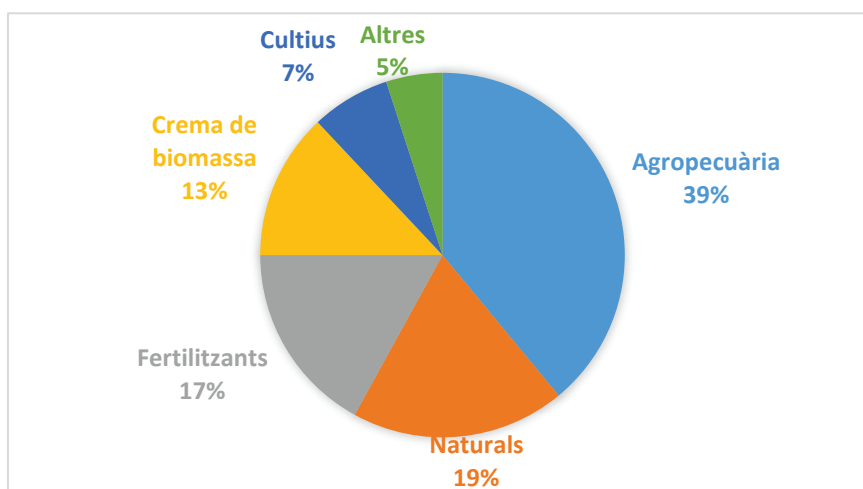


Figura 2-3: Distribució de les emissions mundials d'amoníac. Adaptat de Philippe et al., 2011

En les plantes de compostatge és possible trobar altes concentracions d'amoníac (300 ppm_v) amb pics que poden arribar fins a 1000 ppm_v (Blázquez et al., 2017; Wu et al., 2011). També és possible trobar emissions moderades d'amoníac (<90 ppm_v) conjuntament amb altes concentracions (>200 ppm_v) de sulfur d'hidrogen en plantes depuradores i en fosses sèptiques (Chung 2007). De manera similar, també és possible trobar emissions d'amoníac (300 ppm_v) conjuntament amb COVs (400 ppm_v) en plantes de tractament de residus sòlids urbans (Dorado et al. 2015).

2.2.3 Marc legislatiu

A nivell europeu les emissions atmosfèriques de gasos d'efecte hivernacle estan regulades pel reglament UE-525-2013, mentre que les emissions d'altres contaminants atmosfèrics

esta regulada en la directiva UE-2016-2284. A nivell estatal, les regulacions i legislació per a les emissions de contaminants a l'atmosfera estan recollides en la llei 34/2007 *de calidad del aire y protección de la atmósfera*, publicada en el BOE numero 275 el 16-11-2007. En aquest text es defineixen els objectius, l'àmbit d'aplicació i les competències administratives per a la preservació de la qualitat de l'atmosfera (Ley No. 34 2007). Per a poder complir amb les directives europees publicades amb posterioritat, aquest document ha vist modificat el seu contingut en diverses ocasions. Així, en la darrera modificació (BOE-A-2017-15368) es van modificar els límits d'emissió a l'atmosfera de diferents contaminants.

Aquest document ha vist modificat el seu contingut en diverses ocasions per a poder actualitzar el contingut a les noves directives i actualitzar els límits d'emissió. La definició dels límits d'emissió de les diferents instal·lacions industrials és una tasca complicada la qual depèn de múltiples factors. No obstant, segons s'especifica en la llei 34/2007, en cap cas les emissions de contaminants en general i de l'amoníac en particular no poden sobrepassar les emissions associades a un procés que apliqui les millors tècniques disponibles (MTD). És a dir, a la pràctica les emissions associades a les MTD esdevenen els límits legals d'emissió per a cada un dels sectors en particular.

La taula 2-2, mostra un recull de les emissions d'amoníac de diferents sectors industrials amb l'aplicació de les MTD. Aquests valors corresponen als límits d'emissions permesos per a les diferents instal·lacions industrials. En cas de que la instal·lació industrial no disposi d'unes MTD es pot agafar com a referencia els valors d'emissió de $30 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ o $0.15 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ (Generalitat de Catalunya 2018).

Taula 2-2: Límits d'emissió d'amoníac de les MTD. Font: Generalitat de Catalunya, 2020

Indústria	Categoria	Límit d'emissió
Cria de porcs	Truges en gestació	0.2-2.7 kg NH ₃ ·cap ⁻¹ ·any ⁻¹
	Truges en lactància (garrins inclosos)	0.4-5.6 NH ₃ ·cap ⁻¹ ·any ⁻¹
	Garrins deslletats	0.03-0.53 NH ₃ ·cap ⁻¹ ·any ⁻¹
	Engreix	0.1-2.6 NH ₃ ·cap ⁻¹ ·any ⁻¹
Cria d'aviram	Gallines ponedores (engabiades)	0.02-0.08 NH ₃ ·cap ⁻¹ ·any ⁻¹
	Gallines ponedores (no engabiades)	0.02-0.13 NH ₃ ·cap ⁻¹ ·any ⁻¹
	Pollastres d'engreix	0.01-0.08 NH ₃ ·cap ⁻¹ ·any ⁻¹
Indústria	Química fina	1.2 mg·m ⁻³
	Química orgànica	5-15 mg·m ⁻³
	Pigments	0.16 mg·m ⁻³
	Cianur	0.7-3 g·t ⁻¹ 100% NaCN o KCN
	Vidre	5-30 mg·m ⁻³
	Urea	1-10 ppm _v
	Càrnica	10 mg·m ⁻³
Tractament residus	Compostatge	0.3-20 mg·m ⁻³
	Incineració	2-10 mg·m ⁻³

2.2.4 Control de les emissions d'amoníac

2.2.4.1 Estratègies per a la reducció de les emissions

Com s'ha comentat en els apartats anteriors, l'agricultura és una de les principals fonts d'emissió de l'amoníac antropogènic. Aquestes emissions es poden controlar actuant sobre les propietats físicoquímiques del sòl (Abdo et al. 2021). No obstant, aquestes modificacions del sòl poden tenir un cost associat molt alt i no sempre són viables econòmicament. És per això que les pràctiques més establertes per a la reducció de les emissions d'amoníac en l'agricultura estan relacionades amb els sistemes d'irrigació i l'aportació dels fertilitzants, aconseguint unes reduccions de les emissions d'amoníac del 99%, del 68% i del 74% per a la fertilització profunda, la injecció i la irrigació, respectivament (Zhong et al. 2021). Altres tècniques que també han demostrat tenir una

bona capacitat de reducció de les emissions d'amoníac és la fertirrigació, la qual consisteix en unir la fase de la fertilització amb la irrigació. Amb aquesta tècnica s'aconsegueixen reduccions properes al 50%, tot i que és possible veure un increment de les emissions d'òxid nítric en un 20% (Ershadi et al. 2020).

La cria intensiva d'animals també comporta una elevada emissió d'amoníac a l'atmosfera, principalment produïts per la gestió i emmagatzematge dels purins i fems dels animals. Per aquesta raó, s'han estudiat diferents estratègies de mitigació de les emissions procedents d'aquestes fonts (Philippe et al. 2011). Així, amb la correcta gestió i dosificació de les proteïnes que són ingerides pels animals es pot aconseguir una reducció del 30% (Biagini et al. 2021). Altres estratègies consisteixen en l'acidificació dels purins amb una reducció propera al 80% (Hou et al. 2015). La creació d'una capa de material adsorbent a la superfície dels purins, ha mostrat una reducció de les emissions d'amoníac de fins a un 39% (Meiirkhanuly et al. 2020). Algunes tècniques, com la separació de la part líquida de la sòlida dels fems, que han demostrat ser efectives per a controlar les emissions d'altres compostos (CH_4 , N_2O i CO_2) no han mostrat cap impacte en el cas de l'amoníac (Emmerling et al. 2020).

En el cas del compostatge els tractaments *in situ* per a la reducció de les emissions són les estratègies més estudiades (Zhao et al. 2020). En aquestes instal·lacions les emissions d'amoníac estan estretament lligades a les condicions de funcionament de les mateixes, com poden ser la temperatura, el pH (6-9), la relació carboni nitrogen (C/N) (20-30) i l'aeració (Bernal et al. 2009). En cas d'actuar sobre el sistema d'aeració, és possible aconseguir una reducció de les emissions de l'amoníac fins a un 55% si s'utilitza un sistema de pressió negativa (Wang et al. 2018).

També és possible la utilització d'additius en la pila de compostatge, tant químics com físics, amb la finalitat de reduir les emissions d'amoníac. Una altra opció és la utilització d'additius biològics, els quals consisteixen en l'addició de bacteris nitrificants en la pròpia pila de compostatge amb la finalitat d'oxidar l'amoníac a nitrit i/o nitrar evitant així que el gas sigui alliberat a l'atmosfera. La taula 2-3 mostra les principals característiques dels diferents additius.

Taula 2-3: Principals característiques dels additius utilitzats en el compostatge. Adaptat de Cao et al., 2019

Categoria	Tipus	Actuació
Químics	Salts de PO_4^{3-} i Mg^{2+} ; Gypsum; KH_2PO_4 ; H_3PO_4 ; CaSO_4 ; $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$; CaCl_2 ; H_2SO_4 ; FeCl_3 ; MgCl_2	Reaccionen químicament amb el compost
Físics	Zeolita; <i>Biochar</i> ; Vermiculita; Argila; Sorra; Perlita	Adsorbeixen les emissions procedents del compost
Biològics	Bacteris amoni-oxidants i nitrit-oxidants	L'activitat microbiana oxida l'amoniac

L'eficiència dels additius depèn molt de la composició de la pila de compostatge així com de la dosi utilitzada. En el cas de l'amoniac els additius químics mostren una millor eficiència, aconseguint reduir les emissions d'amoniac pràcticament en un 50%. Pel que fa als additius físics, aquests mostren la millor eficiència en el tractament dels gasos d'efecte hivernacle (Cao et al. 2019). No obstant, l'addició d'aquests additius resulta econòmicament inviables en molts casos (Wang and Zeng 2018). Per aquesta raó es fa necessari el tractament de les emissions abans de que aquestes siguin alliberades a l'atmosfera.

2.2.4.2 Tècniques convencionals

Els mètodes fisicoquímics són els mètodes més antics i els més àmpliament establerts pel tractament de les emissions gasoses. A continuació es fa una breu descripció de les tècniques més utilitzades pel tractament de l'amoniac.

a) Rentador àcid

En aquesta tècnica el corrent gasós contaminat amb l'amoniac es fa passar per una torre d'absorció, que pot contenir material de rebliment o no, on es posa en contacte amb un medi líquid. D'aquesta manera el contaminant gasós és absorbit en el medi líquid. Amb la utilització d'aquesta tècnica es poden aconseguir rendiments d'eliminació entre el 70 i el 99% (Costantini et al. 2020). Generalment s'utilitza una solució àcida (H_2SO_4) com a solució absorbent. El fet de treballar amb aquest medi àcid, comporta un seguit de problemes com la necessitat de treballar i emmagatzemar gran quantitat d'àcid sulfúric en les instal·lacions, amb el riscs associat que això comporta (Abdi et al. 2020). La figura 2-4 mostra una representació esquemàtica d'un rentador.

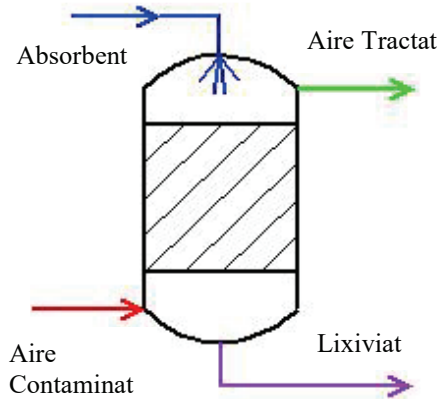


Figura 2-4: Esquema d'un rentador àcid

b) Combustió tèrmica

Aquesta tècnica consisteix en la introducció del gas a tractar en un forn on mitjançant un gas combustible (generalment metà o propà) l'amoníac és incinerat a nitrogen gas. Aquest procés s'ha de dur a terme a altes temperatures ($>800\text{ }^{\circ}\text{C}$). En realitzar l'eliminació mitjançant aquesta tècnica es poden produir emissions d'òxids de nitrogen a l'atmosfera, generats durant la incineració de l'amoníac o de l'oxidació del nitrogen diatòmic a altes temperatures (Norman et al. 2020). La figura 2-5 mostra la representació esquemàtica d'un sistema de tractament de gasos mitjançant un sistema de combustió tèrmica.

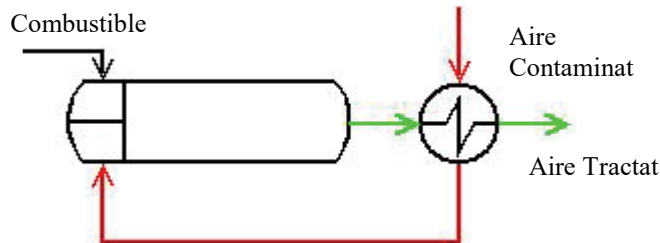


Figura 2-5: Representació esquemàtica de la combustió tèrmica

c) Combustió catalítica

En aquesta tècnica, mitjançant un reactor es posa en contacte el contaminant amb el catalitzador per a poder oxidar l'amoníac a nitrogen gas. Aquests reactors normalment treballen en un rang de temperatures de $150\text{-}400\text{ }^{\circ}\text{C}$. Els materials catalítics més utilitzats poden ser metalls com la plata, el platí, el titani, el coure, el níquel o el pal·ladi entre altres. Amb la utilització d'aquesta tècnica es poden aconseguir conversions de l'amoníac superiors al 90%. La principal problemàtica d'aquesta tecnologia és que en determinades condicions d'operació es poden produir diferents òxids de nitrogen (Gao et al. 2020). La figura 2-6 mostra la representació esquemàtica d'un sistema de tractament de gasos mitjançant un sistema de combustió catalítica.

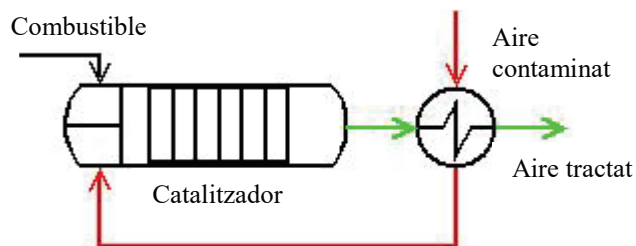


Figura 2-6: Esquema d'un sistema de combustió catalítica

d) Torres d'adsorció

De manera similar als rentadors, en les torres d'adsorció es fa circular el gas a través d'una torre omplerta amb un material adsorbent, generalment carbó actiu o zeolites (Liu et al. 2020). El contaminant queda retingut a la superfície i als porus del material empaquetat. D'aquesta manera el contaminant passa de la fase gas a la sòlida, reduint o eliminant la presència de contaminant del gas. A mesura que el temps d'operació va augmentant el material va perdent eficiència, degut a que aquest es va saturant. Un cop arribats a aquest punt es fa necessari un canvi de material de rebliment o una regeneració del mateix (Turk et al. 1993).

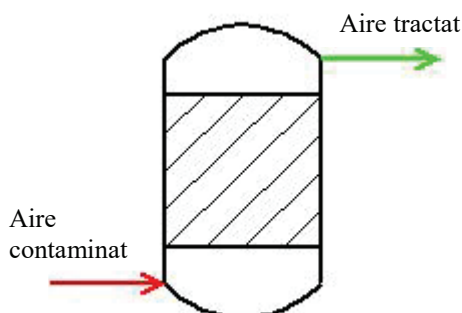


Figura 2-7: Esquema d'una torre adsorció

2.2.4.3 Tècniques biològiques

Tot i que els mètodes fisicoquímics estan àmpliament establerts pel tractament de les emissions industrials aquests sistemes tenen dos grans inconvenients. El primer d'ells és que aquest sistema es podria considerar ambientalment insostenible perquè en aquests tractaments el contaminant és transferit de la fase gas a una líquida (rentador) o a una fase sòlida (adsorció en carbó actiu) les quals generen un corrent de contaminat secundari que cal tractar. El següent inconvenient d'aquest mètode és que tenen uns costos operacionals associats elevats, especialment en el cas de la incineració. Per aquesta raó és important trobar solucions ambientalment i econòmicament sostenible pel tractament d'aquestes emissions.

En el cas dels tractaments biològics, el contaminant pot ser tant oxidat com reduït a productes menys perillosos i menys tòxics mitjançant microorganismes especialitzats. Els primers tractaments biològics daten del 1920 i des d'aquell moment el seu interès ha anat augmentant amb el pas del temps, principalment degut als seus avantatges sobre els tractaments fisicoquímics tradicionals (Yang et al. 2010). Els principals avantatges dels tractaments biològics són que es poden dur a terme a temperatura ambient (10-40 °C), a pressió atmosfèrica i que el seu consum de reactius és reduït (Barbusinski et al. 2017). Les configuracions més àmpliament utilitzades pel tractament biològic de contaminants gasosos són el biofiltre (BF), biofiltre percolador (BTF, per les seves sigles en anglès BioTrickling Filter) i el bioentador (BS, per les seves sigles en anglès BioScrubber). En els últims anys els reactors de membranes (MBR, de les seves sigles en anglès Membrane BioReactor) han demostrat ser una alternativa viable pel tractament dels compostos altament hidrofòbics (Morral et al. 2018).

a) Biofiltre

Els biofiltres són la tecnologia biològica més simple pel tractament de les emissions atmosfèriques d'olors i compostos tòxics presents en les emissions gasoses de diferents indústries i instal·lacions agrícoles (Chen and Hoff, 2009). La figura 2-8 mostra de manera esquemàtica una representació d'un biofiltre.

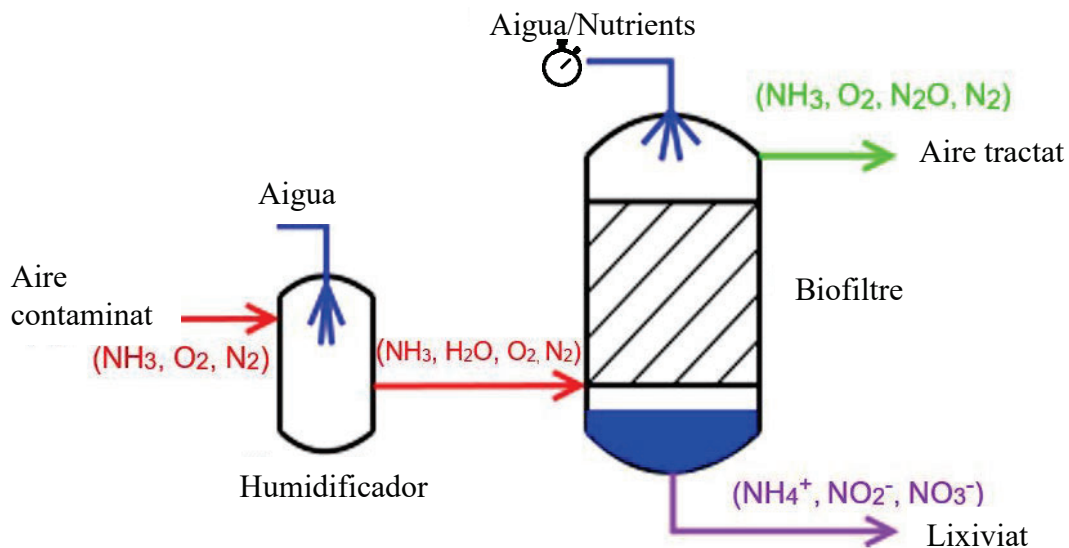


Figura 2-8: Esquema d'un biofiltre; En vermell es mostra la composició del gas contaminat; En verd es mostra la composició del gas tractat; En morat la composició del líquid lixiviat (en cas de produir-se lixiviat)

En aquest tipus de bioreactor, el contaminant es fa passar a través d'un llit empaquet on els compostos tòxics són degradats per la biomassa adherida en el material de rebliment

(Maia et al. 2012). El contaminant és transferit de la fase gas a la biopel·lícula tant per absorció com per adsorció. Un cop el contaminant es troba en la biopel·lícula, la difusió i la degradació aeròbica són els principals fenòmens que tenen lloc, els quals es produeixen de manera simultània (Baquerizo et al. 2007). En algunes ocasions es pot instal·lar una cambra humidificadora, abans del biofiltre, en la qual es ruixa aigua contínuament. La funció d'aquesta cambra és el de pre-tractar el gas contaminat i aportar la humitat necessària al corrent gasós abans de passar pel biofiltre (Leson and Winer 1996). Addicionalment, de manera periòdica es pot ruixar aigua (o medi mineral) a la part superior del biofiltre. Aquest sistema permet controlar la humitat del llit, l'aportació de nutrients per a permetre el correcte desenvolupament de la biomassa i eliminar subproductes tòxics, produïts durant el tractament biològic, de la biopel·lícula (Baquerizo et al. 2007). És important remarcar que en un biofiltre no hi ha cap fase líquida amb constant moviment o percolant . Això fa que els biofiltres siguin una bona elecció quan s'han de tractar compostos hidrofòbics (Barbusinski et al. 2017). Degut a la seva configuració, els biofiltres són adequats pel tractament de grans volums d'aire amb baixes concentracions de contaminant (Maia et al. 2012).

b) Biofiltre percolador

Quan es volen tractar compostos hidrofílics, els biofiltres percoladors mostren millors rendiments que els biofiltres convencionals (Copelli et al. 2017). En un biofiltre percolador, el gas passa a través d'un llit empaquetat el qual és contínuament ruixat amb una solució aquosa que conté tots els nutrients necessaris pel desenvolupament dels microorganismes que formen la biopel·lícula, en la superfície del material de rebliment. En primera instància el contaminant a tractar és absorbit en la fase líquida que envolta la biopel·lícula, i subseqüentment és biodegradat pels microorganismes presents en aquesta (Barbusinski et al. 2017). Com que la fase líquida és constantment recirculada, és més fàcil eliminar els subproductes tòxics produïts en l'oxidació biològica dels contaminants (Moussavi et al. 2011). La presència d'una fase líquida en constant moviment també afavoreix un millor control del pH i facilita l'addició de nutrients en el BTF comparat amb un BF. La figura 2-9 mostra una representació esquemàtica d'un biofiltre percolador.

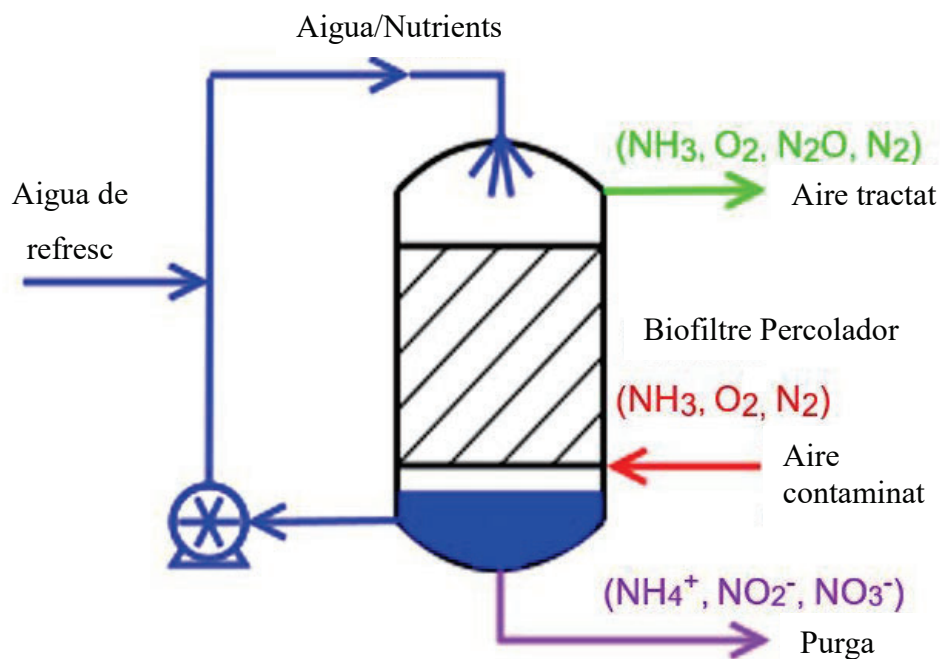


Figura 2-9 Representació esquemàtica d'un biofiltre percolador; En vermell es mostra la composició del gas contaminat; En verd es mostra la composició del gas tractat; En morat la composició del líquid de purga

c) Biorentador

A diferència de les anteriors configuracions descrites, el biorentador és un reactor en dues etapes físicament separades. En la primera fase el contaminant és absorbit en una solució de rentat (generalment aigua o medi mineral) en una torre d'absorció. La fase líquida (que ja conté dissolt el contaminant) es trasllada a un tanc agitat on es troba la biomassa en suspensió. La segona fase té lloc en el tanc on el contaminant és degradat pels microorganismes en suspensió continguts en el tanc. La fase líquida és constantment reticulada des del tanc a la columna d'absorció (Nisola et al. 2009). Degut a la seva configuració i operació, els biorentadors ofereixen millors opcions per a controlar el pH, l'O₂ i l'addició de nutrients. A part, també s'observen menors pèrdues de pressió a l'interior de la columna en comparació als BF i BTF (Mudliar et al. 2010). Per altra banda, la possibilitat de tenir un excés de llots o un corrent de líquid secundari que cal tractar són els principals desavantatges d'aquesta configuració. Si no es realitza una correcta gestió del corrent d'aigua de refresc, es pot produir el rentat del reactor dels microorganismes de creixement més lent (Barbusinski et al. 2017). La figura 2-10 mostra un esquema bàsic de la configuració de biorentador.

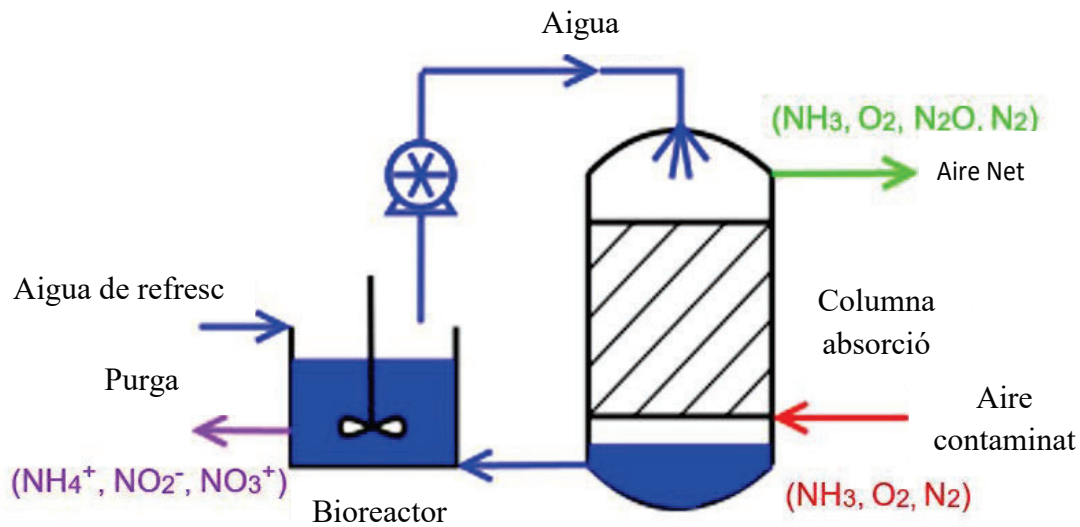


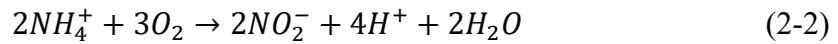
Figura 2-10: Representació esquemàtica d'un bioscrubber; En vermell es mostra la composició del gas contaminat; En verd es mostra la composició del gas tractat; En morat la composició del líquid de purga

2.3 Estat de l'art de les tècniques biològiques per a l'eliminació de l'amoníac

A conseqüència del gran nombre d'instal·lacions, tan industrials com agràries o ramaderes, on es poden detectar emissions d'amoníac, les condicions d'operació dels sistemes per a tractar aquestes emissions són molt àmplies. Com s'ha mostrat en l'apartat anterior les diferents tècniques biològiques emprades pel tractament dels contaminants tenen característiques de funcionament o operació úniques que fa que la seva resposta sigui diferent depenent de les condicions i característiques del corrent gasós a tractar. Aquest fenomen fa que l'elecció del sistema de tractament a utilitzar estigui estretament lligat a les condicions d'operació a les que estarà sotmès l'equip.

En aquest sentit, les temperatures de funcionament referenciades per BF es troben entre 20-45 °C, en el cas dels BTF el rang de temperatures és de 10-30 °C, amb màxims de temperatures reportades de 60-70 °C. Per l'altra banda, en el cas dels BS es poden trobar equips treballant entre 20-35 °C (Deviny et al. 1998; Shareefdeen and Singh 2005). L'amoníac és un compost altament hidrofílic ($H_{20^\circ\text{C}}=5.6 \cdot 10^{-4}$), que pot ser fàcilment absorbit en aigua (Smet et al. 2000). Aquesta característica és un paràmetre clau a l'hora d'implementar els tractaments biològics, degut a que els compostos hidrofílics són més adequats que els compostos hidrofòbics per a la utilització de mètodes biològics (Cheng et al. 2016). A part de la seva solubilitat, també és important conèixer la composició del gas a tractar. Quan es tracta una mescla de gasos en un reactor biològic es poden produir

diferents efectes. En el primer cas es pot produir un efecte sinèrgic, és a dir, el rendiment del reactor en el tractament dels gasos és millor quan aquest són tractats conjuntament que en solitari. En contraposició poden tenir efectes antagònics, on el rendiment del bioreactor disminueix quan es tracta una mescla de gasos en front dels rendiment quan els gasos són tractats per separat. També es pot produir un efecte neutre, en el qual no es pot observar cap variació en el rendiments d'eliminació ja sigui en una mescla de gasos o en solitari (Yang et al. 2018). Quan l'amoniac es degrada de manera biològica es produeixen diversos processos. Les següents equacions mostren les reaccions que tenen lloc a l'interior d'un reactor biològic per la degradació de l'amoniac.



El nitrit i el nitrat són els principals productes de la degradació biològica de l'amoniac (Melse and Mol 2004). El primer pas del tractament biològic de l'amoniac és el procés d'absorció del contaminant en una fase líquida (equació (2-1)). Un cop absorbit, l'amoniac passa a la seva forma ionitzada, l'amoni, consumint un protó en el procés. Aquest fenomen comporta un increment del pH durant aquesta fase. Un cop l'amoni es troba solubilitzat en el medi líquid comença l'oxidació biològica per part de la biomassa. La nitrificació és un procés separat en dues fases, la primera d'elles (nitritació, equació (2-2)) consisteix en l'oxidació de l'amoni a nitrit per part de la biomassa amoni-oxidant (AOB, de les seves sigles en anglès *Ammonia-Oxidizing Bacteria*). En contraposició amb el pas anterior on es produeix un consum de protons, en aquesta fase es generen dos mols de protons per a cada mol d'amoni oxidat, el que comporta una reducció de pH. L'última fase de la nitrificació és la nitratació (equació (2-3)), on el nitrit es oxidat a nitrat per la biomassa nitrit-oxidant (NOB, de les seves sigles en anglès *Nitrite-Oxidizing Bacteria*). En aquesta última fase no es produeix cap consum ni generació de protons, el que significa que aquest pas no té cap efecte sobre el pH. Si es sumen les equacions (2-1) i (2-2) s'observa que per a cada mol de NH_3 tractat es genera un mol de protons, el que comportarà una disminució del pH, en el procés global de l'oxidació biològica de l'amoniac.

Així com l'amoni és l'espècie ionitzada de l'amoniac, el nitrit ho és de l'àcid nítrós. Ambdues espècies es troben en equilibri en el medi líquid amb les seves espècies no

ionitzades. Tant els microorganismes AOB i els NOB són sensibles a les concentracions d'amoníac lliure (FA, de les seves sigles en anglès *Free Ammonia*) i de l'àcid nítrós (FNA, de les seves sigles en anglès *Free Nitrous Acid*). Quan es realitza el tractament biològic de l'amoníac cal controlar les concentracions d'aquestes espècies en el medi líquid, ja que tant els AOB i NOB poden quedar inhibits per FA i FNA (Anthonisen et al. 1976). Quan la biomassa es troba immobilitzada, el gruix de la biopel·lícula, juga un paper important en el tractament de l'amoníac. Si el gruix de la biopel·lícula és suficient, es poden observar zones anòxiques en el seu interior on es pot produir la desnitrificació. Durant la desnitrificació el nitrat es reduït a nitrogen gas. No obstant, també es poden produir emissions de N₂O (un gas d'efecte hivernacle), el qual és un procés intermedi de la desnitrificació. La figura 2-11 mostra una representació gràfica de les diferents etapes que es produeixen en la biopel·lícula quan es tracta l'amoníac. La figura 2-11 inclou tant l'etapa de nitrificació i la desnitrificació. També es mostren les possibles inhibicions per FA i per FNA. Les fletxes violetes indiquen les rutes metabòliques associades al procés de nitrificació. Per altra banda les fletxes taronges indiquen les rutes metabòliques que es produeixen durant la desnitrificació. Les fletxes negres indiquen l'equilibri entre les diferents espècies.

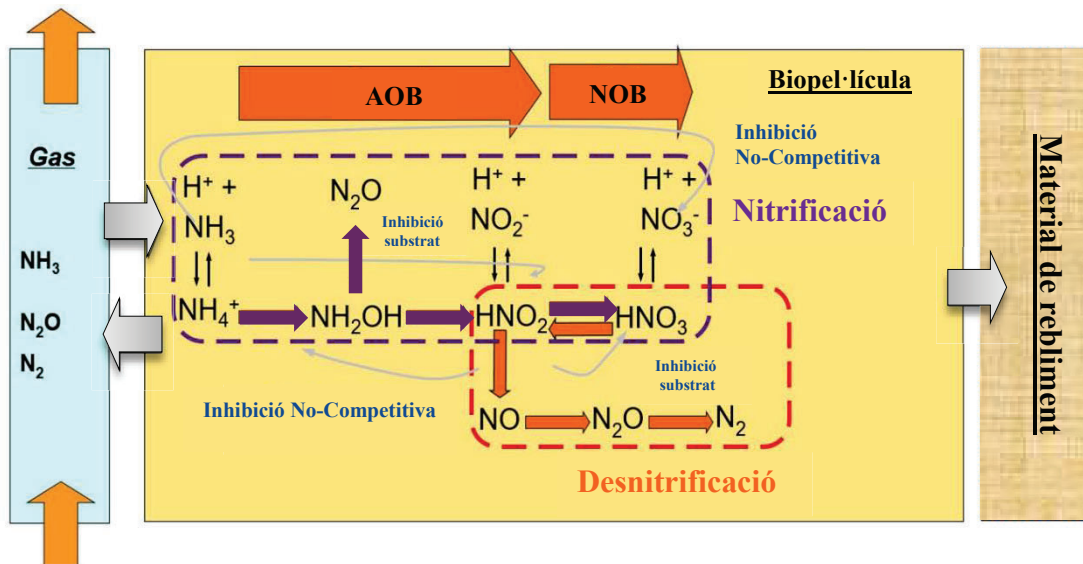


Figura 2-11: Rutes bio-químiques de la degradació de l'amoníac. Adaptat de Baquerizo et al. 2005

2.3.1 Configuració de biofiltre

Els biofiltres són la configuració més àmpliament estudiada pel tractament biològic de l'amoníac. La taula 2-4 resumeix els principals paràmetres operacionals d'aquesta tecnologia, com són la concentració d'amoníac (ppm_v), la capacitat d'eliminació màxima (EC de les seves sigles en anglès *Elimination Capacity* (2-4)) expressada en g NH₃·m⁻³·h⁻¹

¹, el rendiment d'eliminació (RE, equació (2-5)), material de rebliment, temps d'operació (dies) i el tipus d'inòcul.

$$EC = \frac{C_{in} - C_{out}}{V} \cdot G \quad (2-4)$$

$$RE = \frac{C_{in} - C_{out}}{C_{in}} \cdot 100 \quad (2-5)$$

On EC és la capacitat d'eliminació ($\text{g NH}_3 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$), C_{in} i C_{out} són la concentració d'amoniac a l'entrada i sortida del reactor ($\text{g NH}_3 \cdot \text{m}^{-3}$), respectivament. V és el volum del material de rebliment (m^3) i G és el cabal de gas a tractar ($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$). RE és el rendiment d'eliminació (%).

Taula 2-4: Resum de paràmetres operacionals de la configuració biofiltre

Referència	[NH₃]_{In} (ppm_v)	Max EC (g NH₃·m⁻³·h⁻¹)	Max Re%	EBRT (s)	Material de rebliment
(Alinezhad et al. 2019)	2-3	0.36	98	15-60	Plàstic + Compost
(Baquerizo et al. 2005)	46-244	11.4	100	36	Fibra de coco
(Baquerizo et al. 2007)	0-250	NA	100	36	Fibra de coco
(Baquerizo et al. 2009)	90-260	86	100	20-36	Fibra de coco
(Choi et al. 2003)	50-350	1.9 g NH ₃ ·kg ⁻¹ l·h ⁻¹	100	NA	Compost + Escorça + Torba + Perlita
(Chou and Wang 2007)	20-120	14.4	100	15-90	Pellets
(Chung et al. 1997)	10-200	22	98	16.8-70	Biomassa immobilitzada
(Chung et al. 2000)	60-120	NA	100	72	Biomassa immobilitzada
(Chung et al. 2001a)	10-100	9.11	90	55-224	Biomassa immobilitzada
(Chung et al. 2001b)	60-120	NA	98	72	Biomassa immobilitzada

Referència	[NH ₃] _{In} (ppm _v)	Max EC (g NH ₃ ·m ⁻³ ·h ⁻¹)	Max Re%	EBRT (s)	Material de rebliment
(Chung et al. 2007)	30-120	5.4	100	23-180	Carbó actiu
(De Clippeleir et al. 2012)	248	37.5	99	14	Comercial
(Demeestere et al. 2002)	100-450	53.5	87	21-42	Compost
(Demeestere et al. 2002)	100-455	>12.5	87	21-42	Compost
(Gracian et al. 2002)	100	10	90	NA	Fangs granulars
(Hartikainen et al. 1996)	20-65	NA	95	21-28	Torba
(Hirai et al. 2001)	120	9.6	100	NA	Ceràmica <i>Calcinated Cristobalite</i> Obsidiana calcinada Sòl calcinat granular
(Ho et al. 2008)	0-8	0.69	100	20-45	Carbó actiu
(Hort et al. 2009)	50	2.52	94	NA	Compost
(Jones et al. 2004)	80	NA	99	10-90	Estelles + Compost Comercial
(Joshi et al. 2000)	20-50	0.9	99	138	Perlita
(Jun and Wenfeng 2009)	29-144	11.5	99	18-60	Compost Fangs

Referència	[NH ₃] _{In} (ppm _v)	Max EC (g NH ₃ ·m ⁻³ ·h ⁻¹)	Max Re%	EBRT (s)	Material de rebliment
(Kanagawa et al. 2004)	85-1000	59.8	99.8	4.5-37.5	Ceràmica
(Kim et al., 2000a)	0-300	61	100	13-60	Torba Llana de roca <i>Fuyolite</i> Ceràmica
(Kim et al., 2000b)	120-2000	134	>85	20-47	<i>Fuyolite</i>
(Kim et al. 2002)	23-200	9.7	92	20-60	Estelles Carbó actiu
(Kim et al. 2007)	10-150	5.5	100	32-85	Anells pall + biomassa immobilitzada
(Kristiansen et al. 2011)	NA	NA	97	NA	Cel·lulosa
(Lan et al., 1996)	15-125	0.6 g NH ₃ ·kg ⁻¹ 1·dia ⁻¹	95	36-55	Compost + Paper Fangs + compost Fusta + Argila
(Lee et al. 2013)	10-30	NA	95	30	PUF Perlita Estelles + Palla + Compost
(Liang et al. 2000)	20-500	13.44	>95	32-80	Compost + Carbó actiu Compost + Fangs activats + Carbó actiu
(Maia et al. 2012)	16	0.013	100	20	Compost

Referència	[NH ₃] _{In} (ppm _v)	Max EC (g NH ₃ ·m ⁻³ ·h ⁻¹)	Max Re%	EBRT (s)	Material de rebliment
(Malhautier et al. 2003)	100-201	11.1	80	NA	Fangs
(Martens et al. 2001)	NA	6.35 g NH ₃ ·LU ⁻¹ ·h ⁻¹	35	NA	Pellets Fibra de coco + Torba Fusta + Escorça Pellets + Escorça Compost
(Martin et al. 1996)	20-30 mg·m ⁻³	NA	90	7-25	Torba
(Melse and Hol 2017)	Up to 180	50	74	1.4-3.3	Estelles
(Nicolai et al. 2006)	15	9.23	90	5	Compost + Estelles
(Pagans et al. 2005)	>2500	61.3	99.4	86	Compost
(Pagans et al. 2006)	NA	NA	NA	NA	Compost Fibra de coco Escorça Restos de poda Torba
(Pagans et al. 2007)	>2500	61.3	98.8	86	Compost
(Park et al. 2002)	0-683 mg·h ⁻¹	10.62	99.9	34-113	Compost
(Posmanik et al. 2014)	0-2878	NA	NA	60	Compost

Referència	[NH₃]_{In} (ppm_v)	Max EC (g NH₃·m⁻³·h⁻¹)	Max Re%	EBRT (s)	Material de rebliment
(Rabbani et al. 2016)	1.94	0.52 mg·m ⁻³ ·h ⁻¹	100	30	Comercial
(Shah et al. 2003)	0-73	NA	97	3.5-38.2	Compost + Estelles + Sòl
(Shanchayan et al. 2006)	50	0.33	86	180	<i>Coarse Chipped + Compost</i>
(Smet et al. 2000)	<791	14.6	NA	34	Compost
(Sorial et al. 2001)	74-200	9.1	100	60	<i>Celite Pellets</i>
(Strikauska et al. 1999)	288-10000	1.2	100	NA	<i>Stone Splinters</i>
(Taghipour et al. 2008)	0-250	9.85	99.9	20-60	Compost + Fangs + Plàstics
(Wu et al. 2006)	61-215	18	100	30-90	Compost + Fangs + Plàstics
(Yang et al. 2013)	30-36	2.66	92	34	NA
(Yang et al. 2014a)	40	NA	80	34	Compost + Estelles
(Yang et al. 2014b)	35	5.2	95	16	Compost + Estelles
(Yani et al. 1998)	30-220	9.4	98	NA	Carbó actiu

Referència	[NH₃]_{In} (ppm_v)	Max EC (g NH₃·m⁻³·h⁻¹)	Max Re%	EBRT (s)	Material de rebliment
(Yani et al. 2000)	50-265	58.4	97	8-41	Torba
(Yasuda et al. 2009)	0-140	NA	100	100-200	Llana de roca
(Yasuda et al., 2017a)	0-150	NA	NA	100-200	Llana de roca
(Yasuda et al., 2017b)	100	NA	NA	NA	Llana de roca
(Yu et al. 2019)	0-212	NA	95	754	Compost
(Zhong et al. 2020)	NA	NA	97	NA	Compost

La màxima EC reportada per a un biofiltre és de $135 \text{ g NH}_3 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$, tot i això aquest valor sembla ser excepcional, ja que el valor mitjà d'EC observats es troba entre $50\text{-}60 \text{ g NH}_3 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$. També s'ha estudiat el funcionament dels biofiltres en un ampli rang d'EBRT ($3.5\text{-}200 \text{ s}$). La gran varietat en les fonts d'emissió d'amoníac comporta que la concentració d'aquest en els gasos a tractar sigui molt variada, per aquesta raó es poden trobar concentracions d'amoníac fins a 10000 ppm_v (Strikauska et al. 1999). A conseqüència de l'ampli rang de concentracions i d'EBRT estudiats es pot observar un ampli rang d'EC reportats, que van des d' $1 \text{ g NH}_3 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$ fins a $135 \text{ g NH}_3 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$. Tot i l'àmplia varietat d'EC reportades, la majoria de reactors aconseguixen operar amb unes RE superiors al 80%. Aquesta variació en quant a les EC pot ser deguda a la gran varietat d'EBRT i concentracions d'entrada (càrrega d'entrada) i no pas per a un baix rendiment dels sistemes estudiats. En quant a la màxima EC reportada, Kim et al. (2000a, 2000b) atribueixen aquest fenomen a l'inòcul utilitzat (*Vibrio alginolyticu*), el qual va ser aïllat de l'aigua marina. No obstant, és important remarcar que paràmetres com el material de rebliment, el pH, l'inòcul i la concentració del contaminant a tractar juguen un paper important en el rendiment final del sistema. De la taula anterior es pot observar que el material de rebliment més àmpliament utilitzat en els biofiltres és el compost, ja sigui sol o formant part d'una mescla. L'àmplia utilització del compost com a material de rebliment pot ser deguda a que quan aquest material és utilitzat és possible obviar la fase de inoculació (Devinny et al. 1998).

2.3.1.1 Materials de rebliment emprats

La correcta elecció del material de rebliment juga un paper crucial a l'hora d'aconseguir un alt rendiment d'eliminació i un correcte funcionament del biofiltre (Dorado et al. 2010a). El material de rebliment és utilitzat com a suport tant pel creixement com pel desenvolupament dels microorganismes. Els principals paràmetres a tenir en compte a l'hora d'escollir el material de rebliment són: la porositat del material, el contingut en humitat, el pH, àrea superficial, disponibilitat, cost i les pèrdues de pressió (Dehghanzadeh et al. 2005; Taghipour et al. 2008). El material de rebliment es pot classificar segons el seu origen en orgànic o inorgànic.

A causa del gran impacte que té el material de rebliment en l'operació del BF, s'han efectuat un gran nombre d'estudis d'aquest paràmetre en diferents BF operant sota les mateixes condicions. Kim et al. (2000a), van comparar el rendiment de 4 biofiltres (a escala laboratori) dos d'ells empaquetats amb material inorgànic (*fuyolite* i ceràmica) i dos

amb material orgànic (torba i llana de roca) pel tractament d'un corrent d'aire que contenia una concentració d'amoníac entre 0-300 ppm_v. Normalment la llana de roca és considerada com a un material inorgànic, no obstant, la llana de roca utilitzada en aquests experiments tenia una concentració de carboni orgànic del 6%, per aquesta raó els autors van considerar aquest material com a orgànic (Kim et al. 2000a). La màxima EC reportada per aquest sistema va ser de 61 g NH₃·m⁻³·h⁻¹, quan el biofiltre contenia llana de roca. Per altra banda el material que va mostrar la pitjor EC va ser la *fuyolite*, que amb un 34 g NH₃·m⁻³·h⁻¹, representa una reducció de la EC propera al 50%, respecte a la llana de roca. Entre els dos extrems podem trobar unes EC de 51 i 47 g NH₃·m⁻³·h⁻¹ per a la torba i la ceràmica, respectivament (Kim et al. 2000a).

L'impacte del material de rebliment en el funcionament del biofiltre, també s'ha comprovat amb efluent real. Martens et al. (2001) van estudiar tant l'EC com l'emissió de microorganismes de cinc materials de rebliment diferents pel tractament de l'aire procedent d'una granja d'engreix de porcs. Els biofiltres es van omplir amb pellets de fusta, compost, una mescla de fibra de coco i torba, una mescla d'escorça i estelles de fusta i una mescla de pellets i escorça. Degut a la baixa reducció de l'amoníac observat pels cinc biofiltres (les RE% mitjanes es troben entre 18.8 i 8.4%), els autors van concloure que cap dels materials utilitzats era apte pel tractament de l'amoníac (Martens et al. 2001).

Altres autors (Pagans et al. 2006), han estudiat les propietats dels materials de rebliment fora de l'operació del biofiltre. Els autors van estudiar 5 materials de rebliment procedents de 5 biofiltres que operaven a escala industrial. Els materials en qüestió van ser el compost, la fibra de coco, l'escorça, torba i restes de poda. La velocitat de biodegradació màxima de l'amoníac va ser de 0.17 g NH₃·m⁻³·h⁻¹, obtinguda quan es van utilitzar les restes de poda. Per altra banda, la pitjor velocitat de degradació es va obtenir per l'escorça, que només va ser capaç d'eliminar 0.01 g NH₃·m⁻³·h⁻¹. El compost i la fibra de coco van mostrar resultats similars, 0.05 i 0.07 g NH₃·m⁻³·h⁻¹, respectivament. Els autors també van estudiar el comportament dels materials pel que fa a l'absorció i a l'adsorció. La capacitat d'adsorció dels materials va ser modelada tant per les isoterms de Langmuir i Freundlich. A part d'aquestes isoterms, també s'han utilitzat altres models com Dubinin-Radushkevich, Radke-Prausnitz, BET i Redlich-Peterson, per a descriure la capacitat d'absorció en els principals materials de rebliment (Dorado et al. 2010b). Una de les

observacions fetes pels autor menciona que l'absorció es un paràmetre clau quan es vol realitzar el tractament biològic de l'amoníac (Pagans et al. 2006).

Amb el pas del temps, els materials de rebliment orgànics poden veure modificades les seves propietats i es poden arribar a compactar. Gràcies a la seva robustesa, els materials inorgànics poden ser una bona alternativa als materials orgànics (Hirai et al. 2001). Cristobalita calcinada, ceràmica, sòl granulat i calcinat i obsidiana calcinada són els quatre materials de rebliment estudiats per Hirai et al. (2001). Segons aquest estudi, el material de rebliment ceràmic ofereix el major rendiment, aconseguint una EC de $11.6 \text{ g NH}_3 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$. També van observar que els materials amb un pH alt, no són adequats pel tractament de l'amoníac (Hirai et al. 2001).

A part dels treballs comentats anteriorment, on l'objectiu principal era comparar el rendiment dels diferents materials de rebliment en el tractament de l'amoníac, també es pot trobar la utilització d'altres materials en la bibliografia. En aquest sentit, també s'han utilitzat materials com el carbó actiu (Yani et al. 1998), grava (Strikauska et al. 1999), perlita (Joshi et al. 2000), panells de cel·lulosa (Kristiansen et al. 2011), '*fern chips*' (Chou and Wang 2007), biomassa encapsulada (Kim et al. 2007) i material de rebliment comercial (De Clippeleir et al. 2012). Amb la finalitat de buscar efectes sinèrgics alguns autors s'han decantat per utilitzar una mescla de materials de rebliment. En aquest sentit es poden trobar biofiltres operant amb una mescla de compost/fusta/palla (Lee et al. 2013), una mescla de compost/fangs activats/carbó actiu (Liang et al. 2000) i una mescla de compost/fangs activats/plàstic (Taghipour et al. 2008).

En el cas del tractament de l'amoníac, els materials de rebliment orgànics presenten alguns avantatges respecte als materials inorgànics (Hirai et al. 2001). En aquest sentit la capacitat tampó del pH i el subministrament de nutrients són els principals avantatges dels materials orgànics (Kim et al. 2000a). Amb la utilització de compost com a material de rebliment orgànic es van poder tractar de manera satisfactori (RE 95%) les emissions d'amoníac procedents d'una planta de compostatge amb una concentració d'amoníac d'aproximadament 200 ppm_v (Yu et al. 2019). Escollir una correcta maduració del compost juga un paper important a l'hora d'assolir els millor rendiment del sistema. Així, una edat del compost de 30 dies sembla ser l'edat mínima per aconseguir un tractament complet de les emissions d'amoníac (RE 100%). Per temps de compostatge menors (20 dies) l'eficiència global del sistema cau fins a valors de RE del 80%. Ambdós sistemes

es van utilitzar per a tractar els gasos procedents d'una pila de compostatge amb unes emissions acumulades d'amoníac de 1.4 g (Zhong et al. 2020). Per l'altra banda, per a llargs períodes d'operació els materials orgànics mostren un major increment de les pèrdues de pressió, produïdes pel canvi en la mida de partícula. En contraposició, els materials inorgànics mostren una major estabilitat a llarg termini. No obstant, els biofiltres empacats amb material inorgànic necessiten un major consum d'aigua per a la seva correcta operació (Hirai et al. 2001).

2.3.1.2 Inoculació del biofiltre

La correcta selecció de l'inòcul juga un paper important en el disseny del biofiltre (Taghipour et al. 2008). A causa de la baixa velocitat de creixement descrita per les bactèries nitrificants, són necessaris llargs períodes d'inoculació, poden arribar a períodes d'un o dos mesos (Kim et al. 2000b). Per aquesta raó, la utilització d'un cultiu enriquit o microorganismes específics pot ser una bona estratègia per a la reducció del període d'inoculació.

La fase d'inoculació es pot evitar en el cas d'utilitzar un material de rebliment que ja conté de manera natural una gran varietat de microorganismes, com el compost (ja estigui formant part d'una mescla o utilitzat en solitari). El compost és un material orgànic que conte suficient diversitat microbiana per a garantir el correcte funcionament d'un biofiltre (Devinny et al. 1998). La quantitat de microorganismes en el compost pot ser tant elevada que alguns autors no han observat cap diferència, en termes d'eliminació d'amoníac, quan es compara el rendiment d'un biofiltre inoculat envers d'un que no ho ha estat (Smet et al. 2000). El principal avantatge d'utilitzar un cultiu format per una mescla de microorganismes és que el biofiltre serà capaç d'adaptar-se més ràpidament a diferents paràmetres operacionals. Posmanik et al. (2014) va estudiar l'ecosistema a l'interior de un biofiltre, el qual utilitzava compost com a material de rebliment. Les observacions fetes demostren que els microorganismes no es distribueixen equitativament a l'interior del biofiltre, a excepció de les arqueas amoni-oxidants (AOA de les seves sigles en anglès *Ammonia-Oxidating Archae*) les quals es distribueixen de manera igual per tota la llargada del biofiltre. Per altra banda, la concentració de bactèries amoni-oxidants (AOB de les seves sigles en anglès *Ammonia-Oxidizing Bacteria*) era de 0.5-1 ordres de magnitud menor a la part inferior del biofiltre (entrada de gas) comparada amb les capes superiors del biofiltre, el què indica una variació del ecosistema al llarg de l'alçada del biofiltre. Probablement aquesta acumulació de la biomassa va ser produïda per la

presència d'altres concentracions d'amoníac (fins a 2878 ppm_v), a l'entrada del biofiltre, la qual pot inhibir l'activitat de les AOB. Mentre que la menor concentració en les parts superiors afavoreix el desenvolupament de les AOB (Posmanik et al. 2014). Aquest fet pot indicar que quan es tracten altes concentracions d'amoníac en un biofiltre, la distribució de la biomassa a l'interior del biofiltre està estretament relacionat amb els paràmetres operacionals.

En contrast, quan s'utilitza material de rebliment inorgànic la inoculació esdevé obligatòria (Devinny et al. 1998). En el cas del tractament de les emissions d'amoníac, el cultiu enriquit de fangs activats nitrificants ha estat àmpliament utilitzat (Hartikainen et al. 1996). Joshi et al. (2000) van estudiar l'operació d'un biofiltre de perlita inoculat amb un cultiu prèviament enriquit. En aquest cas el biofiltre va ser capaç de tractar concentracions de 50 ppm_v amb una RE superior al 99%. Els autors conclouen, que quan s'utilitza un material de rebliment inorgànic són necessàries etapes de rentat periòdiques per evitar la saturació del biofiltre (Joshi et al. 2000).

L'ús de cultius enriquits o materials orgànics han estat àmpliament utilitzats pel tractament de l'amoníac mitjançant biofiltres. No obstant, aquests processos d'inoculació requereixen llargs períodes d'aclimatació (Kim et al. 2000b). Per aquesta raó, diferents autors han estudiat els rendiments de diferents inòculs purs. Una mescla de cinc cultius purs (*Pseudomonas sp.*, *Nitrosomonas sp.*, *Nitrobacters sp.* and *Sarcina sp.*) pel tractament de l'amoníac en un biofiltre de dos i una etapes (Strikauska et al. 1999). Chung et al. (2007) utilitzen un biofiltre en dues etapes per l'eliminació simultània del H₂S i de l'amoníac. En aquest cas les bacteries *Nitrosomonas europaea* es van utilitzar per a la degradació de l'amoníac i *Thiobacillus thioparus* per a la degradació del H₂S. També s'han utilitzat alguns bacteris marins. Per exemple, Kim et al. (2000b) van aïllar *Vibrio alginolyticus* la qual va ser capaç de tractar concentracions d'amoníac fins a 800 ppm_v amb una RE del 100% (Kim et al. 2000b).

De manera resumida es pot concloure que quan s'utilitza compost com a material de rebliment la fase d'inoculació es pot evitar. Per altra banda, la inoculació és obligatòria si s'utilitza material de rebliment inorgànic, en aquest cas els cultius enriquits són els més utilitzats pel tractament de l'amoníac mitjançant biofiltres.

2.3.1.3 Efectes de les condicions d'operació

En el cas del tractament de l'amoníac mitjançant biofiltres, s'han estudiat els efectes de diferents paràmetres operacionals en el rendiment general del procés. Alguns dels paràmetres que més atenció han centrat en la bibliografia són la temperatura d'operació, la humitat del material de rebliment, l'EBRT i la composició del gas. A continuació es descriuen els efectes més destacats que s'han reportat per a cada un d'aquests paràmetres.

a) Efecte de la temperatura

En tractar-se d'un sistema biològic la temperatura és un paràmetre important pel correcte funcionament del biofiltre (Yasuda et al. 2009). La temperatura òptima d'operació dels biofiltres pel tractament d'amoníac es troba en el rang mesòfil, és a dir, un rang de temperatures entre 15-35 °C (Pagans et al. 2005). Dins d'aquest rang, es pot establir una relació directe entre la temperatura i l'activitat dels microorganismes, amb una capacitat màxima de degradació als 35 °C (Kanagawa et al. 2004). Operant en aquestes condicions, les EC reportades es troben entre 50-60 g NH₃·m⁻³·h⁻¹ amb una EC màxima de 135 g NH₃·m⁻³·h⁻¹ (Kim et al. 2000b). A escala laboratori, la temperatura pot ser controlada fàcilment, però si el biofiltre és d'escala pilot o industrial, es pot veure exposat a fluctuacions entre el dia i la nit i variacions estacionals. Tot i això, alguns biofiltres s'han operat a baixes temperatures (fins a 5 °C) amb bons resultats (RE pròximes al 99%). No obstant, si la temperatura baixa per sota d'aquets 5 °C, l'eficiència del sistema decau, tot i que aquesta es pot recuperar si la temperatura torna a augmentar (Hartikainen et al. 1996). Aquest fenomen pot indicar que els biofiltres són una bona alternativa pel tractament de gasos en àrees on el clima és moderadament fred.

b) Efecte de la humitat

La humitat en el material de rebliment és un altre dels paràmetres importants a controlar durant l'operació d'un biofiltre (Yang et al. 2014a). Per tal de garantir la correcta proliferació de la biomassa cal garantir una humitat mínima del 16% en el material de rebliment (Maia et al. 2011). Si el contingut en aigua a l'interior del rebliment cau per sota de valors del 37%, una part del contaminant és eliminat per adsorció. No obstant, si la humitat es superior al 60% el fenomen predominant és l'absorció (Pagans et al. 2006). Al operar els BF dins aquest rang és possible establir una relació directe entre el grau de humitat i la RE. Així Yang et al. (2014a) va observar com la RE passava del 40% a 70% en augmentar la humitat en el material de rebliment del 35% al 55%. No obstant, Nicolai

et al (2006) no va observar un augment en la RE del sistema quan la humitat era superior al 60%. Aquest fenomen pot ser degut a que quan els biofiltres treballen en condicions d'alta humitat (>60%) es poden produir limitacions en la transferència d'oxigen (Yang et al. 2014a).

La limitació d'oxigen pot produir condicions anaeròbiques a l'interior de la biopel·lícula (Nicolai et al. 2006). En el cas que la biopel·lícula tingui el gruix suficient es pot produir el procés de nitrificació-desnitrificació en la biopel·lícula de manera simultània (De Clippeleir et al. 2012). Degut a les dificultats de controlar el procés de desnitrificació a l'interior del biofilm es poden produir emissions de N_2O , un gas d'efecte hivernacle (Yang et al. 2013). En aquest sentit s'han detectat emissions de 1.55 ppm_v en un biofiltre que tractava 16 ppm_v de NH_3 amb un grau d'humitat superior al 60% (Maia et al. 2012). Yang et al. (2014a) van reportar una relació directe entre el grau d'humitat i la producció de N_2O . Així, quan la concentració d'humitat es va incrementar del 35% al 55%, només es va produir un lleuger increment en la producció de N_2O que va passar de 0.1 a 0.11 ppm_v. Però a l'incrementar la humitat fins al 63% la producció de N_2O va augmentar fins a 0.92 ppm_v. No obstant, les emissions de N_2O es van tornar a establir a 0.11 ppm_v un cop la humitat del material de rebliment es va tornar a re-establir en 55%. Aquest increment en la producció de N_2O pot ser atribuït a l'augment de les zones anòxiques en la biopel·lícula produïdes per l'increment d'humitat en el BF. Els bacteris nitrificants són coneguts per produir N_2O sota estrès per limitació d'oxigen (Joshi et al. 2000). No obstant, De Clippeleir et al. (2012) va operar una biopel·lícula amb una eliminació total d'amoníac (amb una concentració d'entrada de 250 ppm_v) amb una conversió del 80% del nitrogen introduït a N_2 sense producció de N_2O . Aquesta informació demostra la possibilitat de dur a terme un procés de nitrificació-desnitrificació en l'interior de un BF, evitant la producció de N_2O , el qual es un dels principals problemes dels BF quan són operats en condicions limitats d'oxigen.

c) Efecte de la composició del gas a tractar

A causa del gran nombre de fonts d'emissions que es poden trobar en la indústria la composició de les mateixes pot ser molt variada. En aquest sentit es poden trobar emissions amb concentracions tan baixes com 10 ppm_v, aquestes emissions es troben típicament en granges (Ramírez et al. 2009). En contrast, concentracions de fins a 1000 ppm_v d'amoníac es poden observar en les plantes de compostatge (Kanagawa et al. 2004). En el cas del tractament de l'amoníac el llinar entre la consideració d'altres i baixes

concentracions continua sense estar ben definit. Tot i això, alguns autors estableixen les altres concentracions per sobre les 50 ppm_v (Wu et al., 2011a, b). Quan es tracten altes concentracions d'amoniac en un BF es poden produir algunes inhibicions produïdes per l'acumulació de productes tòxics en el material de rebliment (Demeestere et al. 2002). La irrigació d'aigua en la part superior del BF pot ser una bona estratègia per evitar l'acumulació fins a nivells tòxics d'amoni i nitrit en el material de rebliment (Smet et al. 2000).

En ocasions les emissions d'amoniac es poden donar de manera conjunta amb altres compostos contaminants com el H₂S. Aquestes emissions combinades es poden produir en indústries com la metal·lúrgica o de preparació d'aliments (Chung et al. 2007). Per aquesta raó s'han realitzat varis estudis en el tractament simultani del NH₃ i H₂S. Rabbani et al. (2016) va estudiar el tractament simultani dels gasos (principalment NH₃ i H₂S) procedents d'una planta depuradora en una planta pilot durant més de 150 dies. El biofiltre operava amb un EBRT de 30 s i va ser capaç de tractar concentracions de 32 ppm_v i 2 ppm_v de H₂S i NH₃, respectivament. El rendiment d'eliminació mitjà observat va ser del 92% (H₂S) i del 100% (NH₃) amb EC màximes de 15.66 g S·m⁻³·h⁻¹ i 0.52 mg NH₃·m⁻³·h⁻¹ (Rabbani et al. 2016).

Chung et al. (2000) va estudiar el rendiment d'un BF inoculat amb biomassa encapsulada en diferents proporcions de H₂S i NH₃ (1:1, 1:2, 2:1) amb un EBRT de 72 s i una concentració base de 60 ppm_v per ambdós compostos. Operant en aquestes condicions la RE obtinguda va ser del 95% en totes les proporcions. Així, en les condicions en les que es va operar el biofiltre no hi ha diferència en l'eliminació d'amoniac independentment de la proporció de NH₃ i H₂S utilitzada. Els autors també van observar que la concentració d'amoniac té un lleuger efecte en el tractament del H₂S. No obstant, es va poder observar una reducció en l'eliminació del NH₃ quan es tractaven altes concentracions de NH₃ i H₂S (Chung et al. 2000).

A causa de les inhibicions que es van observar quan el H₂S i el NH₃ es van tractar simultàniament, es va estudiar la possibilitat d'utilitzar un biofiltre en dues etapes, pel tractament de la mescla de gasos (Chung et al. 2007). Amb la finalitat d'evitar els efectes negatius que es produeixen per altes concentracions de H₂S, es va fer una inoculació selectiva per a cada un dels contaminants amb dos reactors connectat en sèrie. La primera fase s'utilitzà pel tractament del H₂S, mentre que la segona fase era utilitzada per la

degradació de l'amoniac. En utilitzar aquesta configuració, el sistema va ser capaç d'assolir l'eliminació total de 60 ppm_v (NH₃) i 300 ppm_v (H₂S) quan el reactor treballava a uns EBRT de 36 i 45 s, respectivament. No obstant una reducció de la RE fins al 97% es va observar quan els EBRT es van reduir a 22 i 30 s, pel H₂S i NH₃, respectivament. Aquest comportament pot ser produït per limitacions en la transferència de matèria, degut a que el H₂S té una solubilitat menor que l'amoniac (Chung et al. 2007).

Durant el procés de fermentació produït en les plantes de compostatge, és possible que es formin compostos orgànics volàtils de sofre COVSs, com ara el metil mercaptà (MM), sulfur (DMS) i disulfur (DSMS) de dimetil, juntament amb les emissions de NH₃ (Hort et al. 2009). Per aquesta raó és important estudiar el comportament dels biofiltres en condicions d'operació en que aquest compostos hi són presents. Així, és possible trobar estudis pel que fa al tractament conjunt de NH₃ i COVS's, operant un biofiltre a un EBRT de 60 s. El biofiltre va ser capaç d'eliminar el 94% de l'amoniac introduït. La concentració d'entrada es va variar entre 10 i 70 ppm_v amb una concentració mitjana de 50 ppm_v. En el cas dels COVSs es va aconseguir una RE 100% en el cas de l'etanotiol, del dimetilsulfur i del dimetil disulfur. Per altra banda, va ser necessària la presència de 30 ppm_v d'amoniac per a poder realitzar el tractament de la mescla amb H₂S i MeSH (metanotiol). Quan la concentració de NH₃ es va reduir per sota de les 30 ppm_v, les condicions per la biodegradació del H₂S i el MeSH passen a ser desfavorables. Aquesta reducció en la capacitat de tractament pot ser atribuïda a la contribució de l'amoniac com a font de nitrogen en la degradació d'aquests compostos (Hort et al. 2009).

Una sinergia similar s'observà en el cas del tractament conjunt de COVs i NH₃, on la presència de l'amoniac pot millorar el rendiment general del biofiltre (Morales et al. 1998). Wu et al. (2006) va estudiar la possibilitat de tractar una mescla de dos COVs (acetat de n-butil i p-xilè) i amoniac. El biofiltre va estar operatiu durant 4 mesos aconseguint una RE pròxima al 100% per a tots els compostos quan el BF treballava amb un EBRT de 60 s. Així, la presència d'amoniac en la mescla de gasos pot ser una bona alternativa per evitar les limitacions de nitrogen que s'observen quan es tracten COVs en un biofiltre (Wu et al. 2006). Així, Demeestere et al. (2002) va utilitzar els productes de l'oxidació biològica de l'amoniac com a font de nitrogen per al creixement dels microorganismes metilotròfics.

2.3.1.4 Efecte de l'EBRT

L'EBRT representa un paràmetre clau a l'hora de fer el dimensionat del reactor. Per a un mateix cabal a tractar, treballar amb EBRT elevats impliquen reactors de majors dimensions, els quals tenen majors costos de fabricació. En contrast, quan s'utilitzen baixos EBRT, es pot produir una reducció en el rendiment global del sistema degut a limitacions en la transferència de matèria. Per aquesta raó és important d'establir una correcta relació entre l'EBRT i el rendiment del sistema quan es realitza el disseny d'un BF. Aconseguint d'aquesta manera els equips més compactes possibles sense que es produeixi una disminució en la transferència de matèria.

Considerant que el principal avantatge de treballar amb baixos EBRT és el de reduir la petjada del bioreactor, alguns autors han estudiat el funcionament de biofiltres treballant a EBRT inferiors a 10 s. En aquest cas, s'han operat biofiltres amb EBRT de 5 s amb RE pròximes al 90%, quan la concentració d'amoníac en la fase gas era de 15 ppm_v (Nicolai et al. 2006). RE similars (97%) es van obtenir quan 85 ppm_v es van tractar en un biofiltre amb EBRT de 4.5 s, sota les mateixes càrregues (51 g NH₃·m⁻³·h⁻¹). Operant a les altes càrregues, i per evitar possibles inhibicions per FA i FNA, l'aigua de recirculació es canviada diàriament (Kanagawa et al. 2004). Kim et al. (2000a), va observar resultats similar en operar un biofiltre empaquet amb llana de roca aconseguint una EC de 61 g NH₃·m⁻³·h⁻¹ treballant amb un EBRT superior a 10 s (Kim et al. 2000a). En el cas d'operar biofiltres a escala industrial sembla que els EBRT necessaris per aconseguir bones eficiències han de ser majors als emprats a escala laboratori. En aquest sentit s'ha utilitzat un biofiltre pel tractament de 20-50 ppm_v d'amoníac treballant amb un EBRT de 183 s aconseguint una RE del 99% (Joshi et al. 2000). Altres estudis a nivell industrial també han utilitzat un EBRT de 180 s pel tractament d'una mescla de gasos (NH₃, H₂S, MM, DMS i DMDS), provinents de la sortida d'un rentador pel tractament de gasos prevenients d'una digester aeròbic. Treballant en aquestes condicions el biofiltre va poder tractar 50 ppm_v d'amoníac amb una eficiència d'eliminació del 86% (Shanchayan et al. 2006).

2.3.2 Configuració de biofiltre percolador

De manera anàloga als biofiltres convencionals, els biofiltres percoladors han estat àmpliament estudiats pel tractament de les emissions d'aire amb presència d'amoníac, treballant amb diferents paràmetres operacionals i configuracions. La taula 2-5 mostra de manera resumida els valors dels diferents paràmetres operacionals en els que s'han operat

els diferents BTF trobats en la bibliografia. Aquest paràmetres són la concentració d'entrada d'amoniac (ppm_v), la màxima EC ($\text{g NH}_3 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$), l'eficiència d'eliminació (RE), el material de rebliment, l'EBRT (s), el temps d'operació (dies) i el tipus d'inòcul.

Taula 2-5 Biofiltre percolador (NA = No disponible)

Referència	[NH₃]_{In} (ppm_v)	Max EC (g NH₃·m⁻³·h⁻¹)	Max Re%	EBRT (s)	Material de rebliment
(Blázquez et al. 2017)	100-1400	124	99	2-46	EPU*
(Chung et al. 2005)	80-120	9.7	96	22-180	Carbó actiu
(Copelli et al. 2017)	50	8	84	18	Closques de mol·luses
(Dorado et al. 2015)	13-89	54.6	100	2-10	EPU
(Estelles et al. 2012)	14	NA	70	0.5	Plàstic
(Jiang and Tay 2010)	<137g·m ⁻³ ·h ⁻¹	NA	97	4.8	Carbó actiu
(Jiang et al. 2009a)	64-328	80	>95	10	Carbó actiu
(Jiang et al. 2009b)	20-400	131	98	4-60	Carbó actiu
(Juhler et al. 2009)	2-5	NA	100	NA	Cartró corrugat
(Kawase et al. 2014)	200-750	36	95	50	Llana de roca + excrements de pollastre
(Lee et al. 2013)	10-30	3	>95	30	EPU Perlita

Referència	[NH₃]_{In} (ppm_v)	Max EC (g NH₃·m⁻³·h⁻¹)	Max Re%	EBRT (s)	Material de rebliment
(Liu et al. 2016)	NA	NA	100	1.6-7	Plàstic
(Liu et al. 2017)	1.4-31 g NH ₃ ·m ⁻³ ·h ⁻¹	16.17	100	1.3-18	Plàstic
(Melse and Mol 2004)	24-35	NA	94	0.99-1.4	Plàstic
(Melse et al. 2012)	14	24	82	1.2	Plàstic
(Moussavi et al. 2011)	100-600	18	100	60	EPU
(Ottosen et al. 2011)	18.9-134 g NH ₃ ·m ⁻³ ·h ⁻¹	76	95	0.8-2	Cartró corrugat
(Oyarzun et al. 2019)	2-28	47.19	99	NA	EPU
(Ramírez et al. 2009)	20-1600	328	100	5-150	EPU
(Sakuma et al. 2008)	270-700	120	100	13.5	Ceràmica
(Tsang et al. 2015a)	250-450	118	100	8	Escòria de carbó
(Tsang et al. 2015b)	130-500	140	99.9	6.7-10.8	Escòria de carbó
(Van der Heyden et al. 2016)	9-19	13	85	NA	NA

Referència	[NH₃]_{In} (ppm_v)	Max EC (g NH₃·m⁻³·h⁻¹)	Max Re%	EBRT (s)	Material de rebliment
(Van der Heyden et al. 2019a)	NA	NA	70	NA	NA
(Van der Heyden et al. 2019b)	10-11	6.23	89	1.76	NA
(Van der Heyden et al. 2020)	14	27	94	1.2	Plàstic
(Wu et al., 2011a)	9.8-42.5	22.6	99	9-32.5	Comercial
(Wu et al., 2011b)	0-1200	112	100	24	Anells Rasching
(Xue et al., 2010a)	4-40	27	95	9.3	Comercial
(Xue et al., 2010b)	4-1222	78	99	96	Fibra

* Espuma de Poliureta

En aquest punt és important remarcar que alguns autors utilitzen el terme bioreactor per a referir-se a sistemes que tenen la biomassa immobilitzada en el material de rebliment en comptes de tenir-la en suspensió (Barbusinski et al. 2017). En el present treball aquest tipus de bioreactors han estat classificats com a biofiltres percoladors. La màxima EC reportada per a un biofiltre percolador és de $328 \text{ g NH}_3 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$, el qual va ser inoculat amb un cultiu pur de *Nitrosomonas europaea* (Ramírez et al. 2009). No obstant, aquesta EC només es va poder mantenir durant un curt període de temps (aproximadament 5 dies), a partir dels quals es va començar a observar una disminució en la RE del sistema, produïda per l'acumulació de FNA fins a nivells inhibitoris. La EC màxima més habitualment descrita per aquests sistemes es troba al voltant dels $120 \text{ g NH}_3 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$, la qual és major que la EC màxima mitjana reportada pels biofiltres convencionals ($50\text{-}60 \text{ g NH}_3 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$). L'augment en la EC màxima pot ser causat pel fet que en un BTF hi ha una fase líquida que es ruixada contínuament i que evita l'acumulació de productes tòxics que poden produir la inhibició de la biomassa present en la biopel·lícula. És important remarcar que quan es tracten altes càrregues d'amoniac es pot produir la nitrificació parcial, és a dir, acumulació d'amoni i nitrit en el medi líquid. En aquests casos una correcta gestió del pH és essencial per a garantir un correcte funcionament del BTF (Tsang et al. 2015a). Amb la finalitat d'aconseguir la nitrificació completa, és a dir, tot l'amoniac és oxidat a nitrat sense l'aparició d'efectes inhibitoris, la càrrega màxima que es pot introduir en el biofiltre percolador es troba pròxima als $70 \text{ g NH}_3 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$. Aquest fenomen pot indicar que per a càrregues inferiors a aquest valor, la difusió del contaminant és l'etapa limitant, però que per sobre d'aquesta, l'oxidació biològica de l'amoniac esdevé el factor limitant, produint l'acumulació de FA i FNA en el medi líquid.

Els EBRT utilitzats normalment en el cas del BTF es troben en el rang de 10 a 60 s. Tot i això, és possible trobar bioreactors operant a EBRT d'1 s o menys (Ottosen et al. 2011). De la mateixa manera que passa en els BF, la gran variació que s'observa en les EC reportades està més lligada a la gran varietat de càrregues d'entrada estudiades (les concentracions d'amoniac estudiades poden anar des d'1 ppm_v fins a 1600 ppm_v), que a possibles limitacions del sistema, degut a que la majoria de RE reportades es troben per sobre del 80%. No obstant això, alguns biofiltres percoladors operats a escala industrial han mostrat RE pròximes al 70%. Aquestes reduccions en la capacitat de tractament del reactor poden ser produïdes per les possibles fluctuacions en les emissions de contaminants típiques de l'entorn industrial (les quals són més fàcils de controlar en

l'entorn de laboratori), amb els subseqüents efectes negatius que aquestes variacions poden tenir en l'activitat de la biomassa.

2.3.2.1 Material de rebliment

A diferència dels biofiltres, on els materials de rebliment orgànics són els més utilitzats, en el cas dels biofiltres percoladors ho són els materials de rebliment inorgànics. Aquest canvi pot estar propiciat pel fet que en els biofiltres percoladors l'addició de nutrients, així com el pH, pot ser controlada de manera més senzilla. D'aquesta manera es pot evitar la necessitat de proporcionar l'aportació de nutrients a través del material de rebliment. Els principals avantatges dels materials de rebliment inorgànics enfront dels orgànics són les menors pèrdues de pressió, la menor densitat del llit empaquetat i la major robustesa (Dorado et al. 2010a).

En el cas de materials de rebliment orgànics, Kawase et al. (2014) van estudiar el comportament d'un biofiltre percolador utilitzant una mescla de llana de roca i fems d'aviram. En aquets cas el sistema va ser capaç de tractar una concentració d'amoníac entre 200 i 700 ppm_v amb una RE pròxima al 95%. Per altra banda, també es va utilitzar (com a material orgànic) un compost ceràmic realitzat a partir d'ossos de vedell. Durant el procés de fabricació del compost ceràmic, els ossos són incinerats, no obstant una part dels compostos d'aquests queden en el material en forma d'adjunts, els quals poden ser utilitzats pels microorganismes com a font de nutrients (Sakuma et al. 2006). Utilitzant aquest material va ser possible operar un BTF pel tractament de 125 g NH₃·m⁻³·h⁻¹ (700 ppm_v) amb una RE del 96% (Sakuma et al. 2008).

Pel que fa a la utilització de materials de rebliment inorgànics l'espuma de poliuretà (EPU) i el carbó actiu són els materials més utilitzats. L'EPU ha estat utilitzada tant per a plantes pilot semi-industrials com a escala laboratori. Dorado et al. (2015) van utilitzar EPU en una planta pilot pel tractament d'un corrent gasós amb 15 ppm_v (4 g NH₃·m⁻³·h⁻¹) procedents d'una planta de compostatge. La planta pilot va ser capaç de degradar tota la càrrega d'entrada, aconseguint així una RE del 100%.

A causa de les seves propietats (baixa densitat i una gran àrea específica) l'EPU també ha estat àmpliament utilitzada a escala laboratori (Dorado et al. 2010a). Ramírez et al. (2009) van utilitzar aquest material pel tractament de corrents gasosos contaminats amb altes concentracions d'amoníac en diferents condicions d'operació. La màxima capacitat d'eliminació del sistema va ser de 328 g NH₃·m⁻³·h⁻¹ quan el sistema operava a un pH de

7.5 i una concentració d'entrada de 1434 ppm_v. Altres autors també han utilitzat l'EPU com a material de rebliment a l'hora de tractar altes concentracions d'amoníac (100-1400 ppm_v) en un biofiltre percolador. Treballant en aquestes condicions es van observar l'EC màxima de 120 g NH₃·m⁻³·h⁻¹ i una EC crítica de 70 g NH₃·m⁻³·h⁻¹. En el mateix estudi també es van determinar les constants d'inhibició per FA i FNA (Blázquez et al. 2017). La utilització d'EPU també ha estat estudiada pel tractament de gasos amb baixes concentracions (10-30 ppm_v) d'amoníac. En aquest cas es possible trobar la comparativa de dos biofiltres percoladors (un omplert amb EPU i l'altre amb perlita); ambdós reactors van obtenir una RE per l'amoníac al voltant del 95% (Lee et al. 2013).

De manera similar a l'EPU, el carbó actiu ha estat àmpliament estudiat pel tractament de les emissions d'amoníac. Quan s'utilitza el carbó actiu és habitual observar una primera fase (10 dies) on l'adsorció és la fase predominant. Després d'aquest període la biodegradació de l'amoníac es converteix en la fase predominant (Chung et al. 2005). Un altre dels avantatges de la utilització del carbó actiu com a material de rebliment, és la resistència que assoleix el sistema a augments sobtats de la càrrega d'entrada. Aquesta característica està estretament lligada a l'alta capacitat d'adsorció que mostra el carbó actiu (Chung et al. 2005). Amb la utilització del carbó actiu com a material de rebliment s'ha aconseguit una EC crítica (RE 100%) de 44 g NH₃·m⁻³·h⁻¹ en un biofiltre percolador de flux horitzontal, en tractar un corrent amb 80 ppm_v d'amoníac (Jiang et al. 2009b). La distribució dels productes de l'oxidació biològica de l'amoníac, l'activitat biològica, la caracterització de la superfície del carbó i l'acumulació de la biomassa també es van estudiar i caracteritzar. El fet que les propietats del carbó actiu es mantinguessin pràcticament inalterades durant tot el transcurs de l'experimentació, fa pensar que el carbó actiu és un bon material de rebliment per a les operacions a llarg termini (Jiang and Tay 2010).

A banda de l'EPU i del carbó actiu, alguns autors han utilitzat nous materials amb la finalitat de millorar el rendiment general del sistema. Per exemple, s'han utilitzat boles de fibra pel tractament de les emissions provinents de plantes de compostatge aconseguint unes eficiències d'eliminació del 99% amb concentracions d'entrada que es trobaven entre 9.8 i 42.5 ppm_v. Operant sota aquestes condicions es van poder reportar unes EC màximes i crítiques de 22.6 i 4.9 g NH₃·m⁻³·h⁻¹, respectivament (Wu et al., 2011a). Altres materials utilitzats pel tractament de l'amoníac són les closques de mol·luscs. Aquest material es va escollir degut al seu contingut en carbonat de calci i a la seva bona capacitat

tampó. En aquest cas es van utilitzar les closques de *Mytilus edulis* pel tractament de 50 ppm_v de NH₃. El sistema va ser capaç d'aconseguir una RE del 84%, tot i que la EC màxima del sistema va ser de només 8 g NH₃·m⁻³·h⁻¹ (Copelli et al. 2017).

2.3.2.2 Inoculació del biofiltre percolador

A diferència del biofiltres convencionals, on el material de rebliment està inoculat de manera natural (per exemple el compost), la inoculació es converteix en una etapa obligatòria en els biofiltres percoladors. Tot i que alguns autors no han especificat l'origen de l'inòcul utilitzat, sí que han analitzat l'ecosistema produït en l'interior del BTF. En aquest sentit, Juhler et al. (2009) va observar que els microorganismes més actius eren *Nitrosomonas eutropha* i *Nitrobacter* seguits per *Nitrosomonas europaea*/*Nitrosomonas halophile* i *Nitrospira*.

A escala laboratori també es pot trobar que alguns autors han estudiat l'activitat microbiana durant el període d'operació del bioreactor. En aquest sentit, Blázquez et al. (2017) va observar que *Nitrobacter sp.* i *Nitrospira sp.* eren els principals microorganismes en un BTF inoculat amb llots nitrificants. També es va trobar la presència d'algunes bacteris desnitrificants com la *Comamomas sp.* D'aquesta manera, es va concloure que es va aconseguir un procés de nitrificació-desnitrificació en el mateix reactor (Blázquez et al. 2017). Van der Heyden et al. (2019a,b) també van observar la presència de *Comamomas nitrivorans* en un BTF pel tractament de l'aire provinent d'una granja d'engreix de porcs. En el seu estudi, els autors comparen el funcionament de dos BTF, un d'ells va ser inoculat, mentre que l'altre no. Els autors van observar que pràcticament no hi havia diferència en els rendiments d'ambdós BTF. No obstant, només en el reactor inoculat es van trobar presència de NOB. Aquesta varietat de bacteris juguen un paper important en el tractament biològic de l'amoníac, ja que eviten l'acumulació de FNA, el qual pot arribar a ser inhibitori pel procés d'oxidació biològica de l'amoníac (Van der Heyden et al. 2019a). Dorado et al. (2015) també va utilitzar llots nitrificants per a la inoculació d'una planta semi-industrial.

Els llots (procedents de plantes depuradores) o els cultius enriquits són els inòculs més àmpliament utilitzats tant en l'àmbit industrial (Dorado et al., 2015, Wu et al., 2011a) com a escala laboratori (Blázquez et al. 2017, Jiang et al., 2009a). El mètode més utilitzat per a la inoculació de biofiltres percoladors pel tractament de l'amoníac, en el cas de plantes industrials o semi-industrials, consisteix en la recirculació dels fangs per un període de

temps de com a mínim 24 h (Dorado et al. 2015). Un altre mètode reportat per a la inoculació de bioreactors a escala industrial consisteix en l'enriquiment dels llots deshidratats durant 4 dies en un incubador. Després d'aquest període el líquid es bombejat a l'interior del reactor on és recirculat durant 24 h per assegurar la correcta addició del mateix en el material de rebliment (Wu et al., 2011a).

A escala laboratori alguns autors han estudiat el funcionament d'alguns BTF inoculats amb cultius purs. Com ja s'ha mencionat anteriorment Ramírez et al. (2009) van aconseguir una EC màxima de $328 \text{ g NH}_3 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$ (1434 ppm_v) utilitzant un cultiu pur de *Nitrosomonas europea*. De fet, aquesta és la màxima EC reportada per a un biofiltre percolador pel tractament de l'amoníac. Això pot indicar que els cultius purs poden ser una bona alternativa quan s'han de tractar altes càrregues d'amoníac o una mescla de gasos. En aquest sentit, Moussavi et al. (2011), va operar un BTF pel tractament simultani del NH₃ i H₂S, sense inhibicions quan es van utilitzar cultius purs de *Arthrobacter oxydans* (NH₃) i *Pseudomonas putida* (H₂S).

2.3.2.3 Efectes de les condicions d'operació

a) Efecte de la temperatura

De manera similar als biofiltres, el millor rang de temperatures pel tractament de l'amoníac dels biofiltres percoladors és el mesòfil (Kawase et al. 2014). Normalment quan el sistema es troba dins de l'escala laboratori, la temperatura ambient (20-30 °C) és la més utilitzada. Així, Lee et al. (2013) van operar quatre BTF a una temperatura de 20 °C aconseguint una eficiència d'eliminació pròxima al 100% (Lee et al. 2013). Eficiències similars s'han observat quan el biofiltre percolador va ser operat a una temperatura de 30 °C (Ramírez et al. 2009). Aquestes observacions poden indicar que quan el BTF es operat a temperatura ambient, inclús en la part baixa del rang mesòfil, la temperatura no juga un paper determinant en el rendiment del reactor i hi ha paràmetres que són més rellevants en el procés.

Per altra banda, quan la temperatura del biofiltre percolador s'eleva fins a 40 °C, es pot observar una reducció en el rendiment. Així, es va observar una eficiència mitjana del 87% per a un BTF a escala industrial operat a temperatures de 35 °C amb pics que podrien arribar als 40 °C (Wu et al., 2011a). Comportaments similars es van observar per Chung et al. (2005) que van observar una reducció del 23% de la RE (del 99% al 76%) quan la temperatura del bioreactor es va augmentar de 26 a 45 °C. Les baixes temperatures també

poden tenir un efecte negatiu en l'eficiència d'eliminació dels BTF. En aquest sentit, és possible trobar BTF treballant a una temperatura de 16 °C (pel tractament de les emissions d'una granja d'engreix de porcs) amb una RE mitjana del 80% (Melse et al. 2012). Alguns autors atribueixen aquestes reduccions en el rendiment del sistema a la possible inactivació de la biomassa deguda als canvis en la temperatura (Wu et al., 2011a).

b) Efecte de la velocitat de percolació

Com a conseqüència de que la fase líquida és constantment recirculada a través del llit empaquetat, la humitat de la biopel·lícula es troba normalment pròxima al 100%. En aquest cas en comptes de la humitat, la velocitat de percolació de la fase líquida juga un paper més important. Quan en un biofiltre percolador es tracten compostos altament solubles (com l'amoníac), és possible establir una relació directa entre la velocitat del líquid i l'eficiència d'eliminació (Xue et al. 2010b). S'ha determinat que velocitats de percolació de $3 \text{ m}\cdot\text{h}^{-1}$ són necessàries pel tractament de 144-1006 ppm_v de NH₃. No obstant, fan falta majors velocitats de percolació ($6 \text{ m}\cdot\text{h}^{-1}$), per tal d'assolir les mateixes RE quan la concentració d'entrada d'amoníac és de 1222 ppm_v (Xue et al. 2010b). Altres autors també van observar una relació directe entre la velocitat de percolació i la capacitat de tractament del reactor (Wu et al. 2011a). Tot i el que s'ha comentat anteriorment, és important remarcar que en la velocitat de percolació hi ha un punt crític a partir del qual per més que s'augmenti la velocitat del líquid no s'observa un augment en l'eficiència d'eliminació del sistema, sinó que inclús es pot observar una reducció en el rendiment general del BTF. Aquest fenomen pot ser degut a que en augmentar la velocitat de percolació es poden produir limitacions de transferència de matèria (increment de la capa líquida) i/o un excés d'eliminació de la biomassa fixada en el material de rebliment (Xue et al. 2010b).

Per altra banda, alguns autors no han observat cap variació en quan a la RE en variar les velocitats de percolació de la velocitat de la fase líquida. En aquest sentit, RE del 100% han estat observades per a velocitats de percolació compreses entre 1.6 i 8.6 $\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ (Ramírez et al. 2009). Altres treballs també han utilitzat altes velocitats de percolació ($8 \text{ m}\cdot\text{h}^{-1}$) pel tractament d'altres càrregues d'amoníac $120 \text{ g NH}_3\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$ (125 ppm_v) amb RE del 100% (Blázquez et al. 2017).

En el cas dels biofiltres percoladors, s'ha utilitzat un ampli rang de L/G (relació entre la velocitat del líquid i la velocitat del gas). La menor L/G va ser utilitzada per Liu et al.

(2016, 2017) els quals van operar diferents BTF amb una L/G de 0.001. En aquest cas els sistemes van aconseguir una RE del 80% amb una càrrega d'entrada de $11 \text{ g NH}_3 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$ (Liu et al. 2017). D'acord amb la literatura, per aconseguir RE pròximes al 100% és necessari augmentar la L/G fins a valors de 0.01. En aquest sentit, Sakuma et al. (2008) van utilitzar aquest valor per a tractar de manera satisfactòria 270-700 ppm_v de NH₃ ($55\text{-}124 \text{ g NH}_3 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$). Ramírez et al. (2009) van estudiar les majors L/G (0.04-1.25) amb RE del 100%. No obstant, no es van detectar diferències en termes de RE per a cap de les L/G estudiades. RE similars van ser reportades per Blázquez et al. (2017) els quals van ser capaços de tractar de 100-1400 ppm_v (>90%) amb una L/G de 0.01-0.2. Jiang et al. (2009a,b) van utilitzar valors similars (0.01-0.05) pel tractament de 20-400 ppm_v amb unes RE del 100%. A partir d'aquests estudis, sembla que valors de L/G entre 0.001 i 0.01 són suficients per aconseguir bones capacitats d'eliminació quan es tracten altes concentracions d'amoniac. Aquest fet és degut a l'alta solubilitat de l'amoniac en la fase aquosa.

c) Composició del gas a tractar

Quan l'amoniac és tractat en un BTF en presència de certa quantitat (càrregues d'entrada inferiors a $6.25 \text{ g S} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$) de H₂S sembla que aquest últim no té cap efecte sobre l'eliminació de l'amoniac (Chung et al. 2005). Així, va ser possible aconseguir RE superiors al 96% amb presència de H₂S, sense cap diferència a quan l'amoniac és tractat en solitari. Conclusions similars van obtenir Tsang et al. (2015b), els quals van observar que el rendiment del sistema no es veia afectat per la coexistència de NH₃ i H₂S, inclús quan el sistema operava amb relativament altes càrregues pels dos compostos (NH₃ = $140 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$, H₂S = $150 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$) aconseguint RE del 95%, per ambdós compostos. No obstant, els mateixos autors van observar que altes càrregues d'amoniac ($100 \text{ g NH}_3 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$) sí que poden tenir un efecte negatiu en el tractament del H₂S. Capacitats d'eliminació similars es van observar per a un biofiltre percolador horitzontal, el qual es va utilitzar pel co-tractament del NH₃ i H₂S reportant EC de $131 \text{ g NH}_3 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$ (100 ppm_v) (Jiang et al. 2009b).

L'estudi del tractament de mescles d'amoniac amb COVs no ha estat tant utilitzat com en el cas del BF, tot i que aquesta és una situació que es troba habitualment a escala industrial. Lee et al. (2013) van utilitzar una mescla de gasos sintètics que contenia una mescla d'amoniac amb etilè, n-butanol i acetona per estudiar el seu tractament simultani en un BTF. En el cas dels compostos altament solubles (acetona i n-butanol), no tenien

cap efecte en la degradació de l'amoníac. Les eficiències d'eliminació per l'amoníac van ser superiors al 90% per a totes les mescles quan contenien 30 ppm_v d'amoníac (EC de 3 g NH₃·m⁻³·h⁻¹). En aquest cas, l'eliminació d'amoníac no es veu afectada per la presència d'altres compostos. No obstant, en el cas de la mescla amb etilè, els resultats són incerts. Durant el transcurs de l'experimentació, el reactor que tractava aquesta mescla va mostrar una gran variabilitat en els seus resultats, el que va dificultar la possibilitat d'establir una clara relació entre la degradació de l'amoníac i l'etilè. Amb tot, una correcta concentració d'amoníac sembla ser crucial per a poder millorar la degradació de l'etilè (Lee et al. 2013). La relació entre l'amoníac i els COVs tampoc està clara a escala semi-industrial. Dorado et al. (2015) van operar un BTF amb un EBRT entre 2-10 s pel tractament de les emissions d'una planta de compostatge. Degudes a les constants variacions en les concentracions d'entrada d'ambdós compostos va resultar impossible establir un clar efecte de la presència de COVs en la degradació de l'amoníac. No obstant, en aquestes condicions va ser possible aconseguir una degradació simultània de 13 g N·m⁻³·h⁻¹ (38 ppm_v, RE del 82%) i 3.3 g C·m⁻³·h⁻¹ (10 ppm_v RE del 46%) (Dorado et al. 2015).

2.3.2.4 Efecte de l'EBRT

Un ampli rang d'EBRT han estat utilitzats pel tractament de l'amoníac mitjançant biofiltres percoladors. En aquest aspecte el rang està comprés entre 0.8 s (Ottosen et al. 2011) i 180 s (Chung et al. 2005). Els menors EBRT es troben a escala industrial, segurament propiciat per a la necessitat de reduir el volum del reactor. Així, és possible trobar sistemes pel tractament de les emissions d'una granja operant a EBRT entre 0.8 i 2 s amb una RE del 95% (Ottosen et al. 2011). Resultats similars han estat observats per Melse et al. (2004, 2012) en dos períodes d'operació diferents. En el primer d'ells el sistema va estar operant en uns EBRT continguts en el rang de 0.99 a 1.4 s amb una eficiència d'eliminació del 94% (Melse and Mol 2004). En el segon període d'operació el BTF es va operar en un EBRT de 1.2 s. En aquest cas el sistema va aconseguir una RE mitjana del 82% amb una concentració d'entrada de 14 ppm_v (EC de 24 g NH₃·m⁻³·h⁻¹) (Melse et al. 2012).

L'EBRT més alt utilitzat a escala industrial és de 32 s. El biofiltre percolador fou utilitzat pel tractament de les emissions, procedents d'una planta de compostatge, amb una concentració de 42 ppm_v d'amoníac amb una EC crítica i màxima de 5 i 23 g NH₃·m⁻³·h⁻¹, respectivament (Wu et al., 2011a). Entremig d'aquests dos escalats (industrial i laboratori) es troben les plantes semi-industrials. Així per exemple, una planta pilot a

escala semi-industrial es va utilitzar pel tractament de les emissions procedents d'una planta de compostatge (19-89 ppm_v) en un rang d'EBRT de 2-10 s. En aquestes condicions el reactor va ser capaç d'eliminar tota la càrrega d'entrada (RE 100%) (Dorado et al. 2015).

Per a l'altra banda, quan els BTF s'estudien a escala laboratori es pot observar major diversitat respecte a EBRT. En aquest cas, es fa difícil de trobar experiments realitzats en EBRT menors a 2 s. Blázquez et al. (2017) van estudiar el funcionament d'un BTF treballant amb EBRT entre 2 i 46 s. Per entendre l'impacte de la concentració d'entrada i el EBRT, els autors van mantenir la càrrega de nitrogen constant a 65 g N·m⁻³·h⁻¹ i canviaven el EBRT. Les ECs obtingudes pel sistema van ser molt similars (62 g N·m⁻³·h⁻¹) quan el sistema treballava a 4.4 i 45.7 s, per a concentracions de 140 i 1400 ppm_v, respectivament. No obstant això, sí que es van observar diferències pel que fa a la capacitat de nitrificació del sistema, en aquest cas es van obtenir millors resultats quan es va utilitzar el major EBRT (45.7 s). Quan el sistema treballava a 4.4 s es va observar tant acumulacions d'amoni com de nitrit. Aquests resultats són similars als reportats per Ramírez et al. (2009), on es va estudiar la influència del EBRT (5-150 s) amb una càrrega d'entrada de 8 g N·m⁻³·h⁻¹ (la concentració d'entrada estava compresa entre les 20 i 592 ppm_v). RE pròximes al 100% es van observar per a tots els EBRT estudiats, el que pot significar que l'activitat de la biomassa és el factor limitant i no la transferència de matèria (Ramírez et al. 2009). Tot i això, quan l'amoníac es tracta amb presència H₂S, el EBRT sembla ser un paràmetre clau. Valors superiors a 65 s van ser necessaris pel tractament efectiu d'un gas que contenia 80 ppm_v de NH₃ i 6.25 g S·m⁻³·h⁻¹ (Chung et al. 2005).

2.3.3 Altres configuracions de bioreactors

Els biofiltres i els biofiltres percoladors són les configuracions de bioreactors més utilitzades pel tractament de l'amoníac. Tot i això, també s'han estudiat altres tipus de reactors. En aquets sentit, existeixen estudis on s'han provat configuracions com el bioorientador, reactors de biopel·lícula de flux horitzontal (HFBR de les seves sigles en anglès *Horizontal Flow Biofilm Reactors*) o fotobioreactors. Quan es realitza el tractament d'altres càrregues d'amoníac en biofiltres convencionals o en biofiltres percoladors un dels principals inconvenients que es pot produir és la compactació de llit empaquetat (Barbusinski et al. 2017). Per a poder evitar aquest problema es poden utilitzar reactors de biomassa en suspensió en lloc de reactors de llit empaquetat. A diferència del biofiltres i dels biofiltres percoladors, les noves configuracions en general i els

bioorientadors en particular no han estat estudiats en profunditat. La taula 2-6 resumeix els paràmetres operacionals per a les configuració comentades anteriorment.

Taula 2-6: Bioscrubber i altres configuracions (NA = No disponible, NU=No utilitzat)

Referència	[NH₃]_{In} (ppm_v)	Max EC (g NH₃·m⁻³h⁻¹)	Max Re%	EBRT (s)	Material de rebliment
(Gerrity et al. 2016) ^a	140-173	4.8	99.7	60-120	Plàstic
(Hansen and Rindel 1992) ^c	5	NA	NA	20	NA
(Kang and Wen 2015) ^b	60	1.75	95	NA	NU
(Kang et al. 2014) ^b	10-80	2.13	94.9	NA	NU
(Nisola et al. 2009) ^c	20-200	26.7	96-100	20-141	Columna de bombolleigs
(Van der Heyden et al. 2016) ^c	9.3	12	85	1.1	Plàstic

^aHFBR, ^bFotobioreactors, ^cBiorentador

A escala laboratori, els únics autors que han utilitzat un bioorientador amb la configuració estàndard, és a dir dues fases separades, han estat Nisola et al. (2009), els quals van utilitzar una columna de bombolleigs per a l'absorció del contaminant i la conseqüent degradació del mateix en un reactor omplert amb EPU. Sota aquestes condicions, l'EC màxima que va ser capaç d'assolir el sistema va ser de $26.7 \text{ g NH}_3 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$. Un sistema similar va ser utilitzat per Kang et al. (2014) els quals van utilitzar un cultiu en suspensió d'algues (*Scenedesmus diomorphus*) per l'eliminació de l'amoníac, en aquest cas l'amoníac és assimilat per les cèl·lules de les algues. En aquesta configuració, l'aire contaminat es bombolleja directament en el reactor utilitzant un difusor. El sistema va aconseguir tractar de manera satisfactòria $2.13 \text{ g NH}_3 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$, amb una eficiència d'eliminació del 94.5% (Kang et al. 2014). Per una altra banda, Van der Heyden et al. (2016) van operar un BS a escala industrial amb un EBRT d'1.1 s amb una RE del 85% d'un aire que contenia 9.3 ppm_v d'amoníac.

També s'han estudiat noves tecnologies pel tractament biològic de l'amoníac. Així, és possible trobar un HFBR, el qual està format per peces de plàstic apilades una sobre l'altra. El sistema va estar operat a baixes temperatures (10 °C) per tal de simular la temperatura mitjana que es pot trobar al Nord d'Europa. El sistema va ser capaç de tractar $4.8 \text{ g NH}_3 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$ amb una eficiència d'eliminació del 99.7% respecte al total d'amoníac introduït en el reactor (173 ppm_v) (Gerrity et al. 2016).

2.3.4 Casos d'estudi en instal·lacions industrials

El tractament de les emissions d'amoníac procedents de les instal·lacions industrials, han estat extensament estudiades. De manera general, les granges són la principal font d'emissió en les instal·lacions agrícoles. En aquest àmbit, es va utilitzar un BTF format per dues seccions pel tractament d'una mescla de gasos d'amoníac i COVs amb unes eficiències entre 70 i el 94% pels dos contaminants (Kristiansen et al. 2011). Resultats similars es van obtenir també per a un BTF format per a dos seccions amb una concentració d'entrada de 2-5 ppm_v i de 44 ppm_v d'amoníac i COVs, respectivament. En aquest cas les eficiències d'eliminació van oscil·lar entre el 75 i el 100%. Els biofiltres també han estat utilitzats pel co-tractament de l'amoníac i COVs. En aquest cas es va estudiar el funcionament de 5 biofiltres (omplerts amb pellets de fusta, una mescla de fibra de coco/torba, una mescla de escorça/serradures, una mescla de pellets/escorça i compost). En quant a l'eliminació de COVs, tots els biofiltres van mostrar un bon rendiment, aconseguint eliminacions mitjanes del 92% en tots els casos. No obstant, en

el cas de l'amoníac (14 ppm_v) només un biofiltre (pellets) va ser capaç d'aconseguir una eficiència d'eliminació significativa (8%) (Martens et al. 2001).

Degut a que el metà també es pot trobar de manera conjunta amb l'amoníac en les emissions procedents de les explotacions ramaderes intensives, alguns autors han estudiat la possibilitat del tractament conjunt d'aquests dos contaminants. En aquest àmbit, Liu et al. (2016) van estudiar el funcionament de 13 biofiltres percoladors amb uns rangs de EBRT d'1.3 a 18 s en diferents granges de porcs. En aquestes condicions es va aconseguir una eficiència d'eliminació mitjana del 80%. Tot i els bons resultats obtinguts per l'amoníac, el metà no va poder tractar-se de manera satisfactòria i la RE mitjana obtinguda pels bioreactors va ser pràcticament del 0%. Un comportament similar a aquest es va poder observar també per Van der Heyden et al. (2016), que van observar una RE del 85% i del 4% per l'amoníac i el metà, respectivament, utilitzant un BS pel tractament de les emissions d'una granja de porcs amb una concentració d'amoníac de 9 ppm_v i 72 ppm_v de metà. Resultats similars, en quan a eliminació d'amoníac, es van obtenir en un BTF utilitzat pel tractament de l'amoníac i compostos olorosos. La RE obtinguda pels compostos odorífers i l'amoníac van ser de 49% i 79%, respectivament (Melse and Mol 2004).

El compostatge és una altra font coneguda d'emissions d'amoníac amb altres contaminants. En aquest cas, Dorado et al. (2015) van utilitzar un BTF amb un EBRT entre 2-10 s pel tractament simultani d'amoníac (fins a 89 ppm_v) i COVs (fins a 133 ppm_v), amb unes eficiències d'eliminació del 82% i del 45% per a l'amoníac i els COVs, respectivament. Yasuda et al. (2009) van operar un biofiltre a escala industrial pel tractament conjunt d'amoníac, metà i N₂O, aconseguint l'eliminació completa de l'amoníac (concentracions d'entrada fins a 140 ppm_v). No obstant, es considera que el biofiltre va ser inapropiat pel tractament del metà i del N₂O. També s'han utilitzat biofiltres pel tractament dels gasos procedents de plantes de compostatge amb una mescla d'amoníac i COVs. Hort et al. (2009), van observar una RE del 94% per l'amoníac per a concentracions entre 10 i 70 ppm_v. Una RE del 100% es va observar per l'etanotiol, el dimetilsulfur i el dimetil disulfur. No obstant, van fer falta concentracions de 30 ppm_v per aconseguir la correcta biodegradació del H₂S i el metanotiol (Hort et al. 2009). El metil mercaptà, el dimetilsulfur i el dimetil disulfur, es poden trobar en les emissions d'un digestor aeròbic termofílic (ATAD de les seves sigles en anglès *Autothermal Thermophilic Aerobic Digestion*) conjuntament amb NH₃ i H₂S, amb una temperatura

dels gasos de fins a 59 °C. En aquest cas, es va aconseguir una RE del 86% (50 ppm_v) per a l'amoníac i unes RE superiors al 90% per a tots els compostos de sulfur (Shanchayan et al. 2006).

També és possible trobar alguns estudis centrats en el co-tractament d'amoníac i altres compostos volàtils nitrogenats. Ho et al. (2008) van utilitzar un BF pel tractament dels gasos produïts pels purins, els quals contenien una mescla d'amoníac (fins a 8 ppm_v) i trimetilamina (fins a 5 ppm_v) amb una RE de 97% pels dos contaminants. Resultats similars es van observar en un BS que s'operava pel tractament dels gasos (amb una temperatura compresa entre els 45-50°C) procedents d'una planta d'elaboració de conserves marines. En aquest cas es va aconseguir una RE del 100% per ambdós contaminants, amb una concentració de 5 i 0.5 ppm_v, per a l'amoníac i la trimetilamina, respectivament (Hansen and Rindel 1992).

L'estudi en l'àmbit industrial del tractament de l'amoníac com a únic contaminant present en el corrent gasós també ha estat analitzat i estudiat. En aquest cas, Melse et al. (2012) van reportar una gran varietat en les RE d'un BTF pel tractament dels gasos d'una granja de porcs amb 14 ppm_v d'amoníac. Així, les RE observades van variar des del 42% fins al 92% amb una RE mitja del 82%. Van der Heyden et al. (2019b) van comparar el funcionament de dos biofiltres percoladors, un inoculat i l'altre sense inocular, pel tractament d'un corrent contaminat amb 10 ppm_v. RE de 50 i 70% es van obtenir pel BTF no inoculat i el inoculat, respectivament. Wu et al. (2011a,b) van reportar una RE pròxima al 100% quan una concentració d'entrada de 42.5 ppm_v d'amoníac (procedents d'una planta de compostatge) eren tractats en un BTF, amb una temperatura dels gasos entre 50 i 65 °C. RE similars es van observar en un altre BTF pel tractament de les emissions d'una planta de compostatge. En aquest cas, es va aconseguir una RE de 95% en el tractament d'aire amb una concentració d'amoníac entre 4 i 40 ppm_v (Xue et al. 2010a).

2.3.5 Limitacions del sistema: inhibicions

Un dels majors problemes a l'hora d'implementar el tractament biològic de l'amoníac són l'acumulació de FA i de FNA en la fase líquida. Si la concentració d'aquestes espècies és suficientment alta en el medi líquid, es poden produir algunes inhibicions. És per aquesta raó que la correcta gestió d'aquests compostos esdevé crucial per aconseguir el correcte desenvolupament de la biomassa amonio-oxidant.

Com que l'amoníac és eliminat primerament per absorció i adsorció en el bioreactor, el material de rebliment juga un paper clau en l'acumulació de FA i FNA. Pagans et al. (2006) van estudiar la inhibició per FA de dos materials de rebliment, restes de poda i torba. En el cas de les restes de poda, es va poder establir una relació directe entre la concentració de FA i l'activitat de la biomassa entre el rang de 0-250 mg FA·L⁻¹, amb una EC màxima de 0.34 g NH₃·m⁻³·h⁻¹. Per a concentracions de FA superiors a 250 mg FA·L⁻¹, la EC màxima va caure fins a 0.14 g NH₃·m⁻³·h⁻¹. Per altra banda, quan s'utilitza torba com a material de rebliment, és possible treballar a concentracions de FA més altes (500 mg FA·L⁻¹) sense problemes d'inhibició, aconseguint una EC de 0.71 g NH₃·m⁻³·h⁻¹. Per a concentracions superiors de FA l'EC va decaure fins a 0.33 g NH₃·m⁻³·h⁻¹ (Pagans et al. 2006). Resultats similars s'han reportat quan la fibra de coco es va utilitzar com a material de rebliment. Així, les inhibicions per FA es van observar a partir de concentracions superiors a 261 mg FA·L⁻¹ (Baquerizo et al. 2009).

Amb la finalitat de reduir l'acumulació de FA i FNA i la consegüent inhibició, s'han utilitzat una gran varietat d'estratègies. Per exemple, es pot ruixar aigua per la part superior del BF, d'aquesta manera es pot reduir l'acumulació de subproductes tòxics, a més a més de garantir el correcte grau d'humitat en el material de rebliment (Smet et al. 2000). Si un compost orgànic és introduït en el biofiltre, la biomassa heterotròfica pot utilitzar l'acumulació d'amoni, nitrit i nitrat com a font de nitrogen. En aquesta direcció, Demeestere et al. (2002) van aconseguir la regeneració d'un biofiltre completament inhibit. Un cop el BF va quedar inhibit, es va introduir una càrrega d'entrada de metanol de 505 g·m⁻³·h⁻¹, aconseguint una RE del 91% en pocs dies. Aquesta RE es va mantenir mentre en el material de rebliment quedaven suficients compostos nitrogenats. En el moment en que la concentració d'aquestes espècies va decaure fins a valors pròxims a 0 g N en el material de rebliment, es va tornar a introduir de nou amoníac en el biofiltre, aconseguint una EC de 16.5 g NH₃·m⁻³·h⁻¹.

Quan en el BTF s'han de tractar altes càrregues d'amoníac (125-140 g NH₃·m⁻³·h⁻¹), s'observen relativament baixes concentracions de FA (4.87 i 7.91 mg FA·L⁻¹) i altes concentracions de FNA (0.49 i 1 mg FNA·L⁻¹). En aquestes condicions es pot observar l'acumulació d'amoni i nitrit, conjuntament amb una reducció del nitrat. Aquest fenomen pot indicar que la biomassa es trobava parcialment inhibida per la presència de FA i FNA en la fase líquida (Tsang et al. 2015a). Dorado et al. (2015) van observar que concentracions pròximes a 2 mg FA·L⁻¹ poden inhibir la fase de nitratació. Els autors

també conclouen que una correcta gestió de l'aigua de refresc és crucial per a mantenir l'operativa del biofiltre percolador a llarg termini (Dorado et al. 2015). Conclusions similars s'han reportat quan un BTF es va utilitzar pel tractament dels gasos d'una explotació ramadera intensiva (Melse and Mol 2004). La concentració de FA i FNA en la fase líquida era de 17-55 mg·L⁻¹ i 0.2-0.4 mg·L⁻¹, respectivament. Sota aquestes condicions d'operació, no es va detectar nitrat en la fase líquida, el que indica que la fase de nitració estava completament inhibida. Amb la finalitat d'evitar l'acumulació de FA i FNA es va augmentar el cabal d'aigua de refresc. Blázquez et al. (2017) van reportar els paràmetres cinètics obtinguts directament a partir de les dades d'operació d'un BTF en comptes de biomassa en suspensió (la tècnica típicament utilitzada per a la determinació dels paràmetres d'inhibició). En aquestes condicions, el biofiltre percolador va mostrar el millor rendiment quan la concentració de FA es trobava pròxima als 5 mg FA·L⁻¹. Treballant a aquesta concentració es van obtenir unes velocitats de nitrificació i nitratació de 70 i 7 g N·m⁻³·h⁻¹, respectivament. Però quan la concentració de FA va augmentar fins a 35 mg FA·L⁻¹, es va observar una reducció en el rendiment global del reactor.

Alguns autors també han observat inhibicions degudes a la fluctuació del pH durant l'operació del bioreactor. En aquest sentit, es van poder observar inhibicions de la nitrificació en un BF quan el sistema treballava a un pH de 9 (Hartikainen et al. 1996). Resultats similars es poden observar en un BS, el qual va ser operat a valors de pH de 8.5 (Hansen and Rindel 1992). En aquest sentit, Kanagawa et al. (2004) suggereix que per a obtenir una correcta operació del bioreactor aquest ha de ser operat a valors de pH pròxims a 7 o inclús operar-lo a pH més baixos, arribant a pH d'operació de 6.5. Tot i això, cal tenir precaució al treballar a pH baixos, ja que en aquestes condicions (pH 4.5-6) poden resultar en un augment de la producció de N₂O. A més a més, quan el BF va operar a pH pròxims a 4.5 es van produir inhibicions per FNA. Per l'altra banda, quan el sistema treballava a pH de 9.5 es van produir inhibicions per FA. Per aquesta raó, per tal d'aconseguir una correcta operació del bioreactor és aconsellable treballar a pH pròxims a la neutralitat (Yang et al. 2014b).

Per tal d'aconseguir la millora del rendiment dels bioreactors pel tractament de les emissions d'amoníac, s'han detectat les necessitats de la realització de futures investigacions. Degut a que l'acumulació de FA i FNA són una de les principals causes de la fallada dels sistemes, cal més recerca relacionada amb les estratègies de control (principalment en el BTF) que involucrin variables com el pH i el temps de retenció

hidràulic, amb la finalitat d'evitar l'acumulació d'aquests productes i la subseqüents inhibicions del sistema. També caldria incrementar el coneixement en quant a l'operació de bioreactors pel tractament d'altres càrregues d'amoniac, ja que la càrrega d'entrada d'aquest contaminant és un paràmetre important per aconseguir un correcte escalat industrial, ja que aquests estudis són molt escassos. De manera similar, també caldria estudiar el funcionament de sistemes com bioentadors, ja que aquesta configuració ha demostrat ser una bona alternativa pel tractament de compostos hidrofílics (com l'amoniac), però la seva aplicació pel tractament de l'amoniac ha estat poc explorada. Així, cal una recerca exhaustiva per a la comprovació de la robustesa i estabilitat d'aquestes configuracions pel tractament biològic de l'amoniac.

Capítol 3: Objectius

3.1 Objectius generals i específics

L'objectiu principal d'aquesta tesi és **la millora del coneixement i l'optimització de les tècniques biològiques pel tractament d'altres càrregues d'amoníac** com a alternativa a les tècniques fisicoquímiques utilitzades actualment. Així, es pretén avaluar les limitacions operatives i d'aplicabilitat d'aquestes tecnologies.

Per a poder assolir l'objectiu general, és necessari considerar un seguit d'objectius específics, els quals es defineixen a continuació:

- Dissenyar i construir una planta pilot que pugui operar com a biofiltre percolador i com a bioentador per avaluar el comportament d'aquestes configuracions en el tractament d'efluents reals amb altres càrregues d'amoníac.
- Avaluar el rendiment del procés d'absorció d'altres càrregues d'amoníac en presència de COVs d'efluents reals, com a primera etapa de la tecnologia de bioentador.
- Caracteritzar els límits d'operació d'un biofiltre percolador pel tractament d'efluents reals procedents d'una planta de compostatge.
- Avaluar l'operació d'un bioentador pel tractament d'efluents reals d'altres càrregues d'amoníac procedents d'una planta de compostatge, amb la finalitat de substituir els processos fisicoquímics actuals per a processos biològics.
- Avaluar i caracteritzar un procés d'emissions zero de nitrogen per a un bioentador utilitzat pel tractament de les emissions d'alta càrrega d'amoníac utilitzant glicerol com a font externa de carboni.
- Proposar noves configuracions de bioentador per a poder aconseguir equips més compactes, així com avaluar els límits d'operació d'aquestes noves configuracions.
- Avaluar un reactor de membranes (MBR) per a la desnitrificació del corrent líquid generat en un bioentador, utilitzant com a font de carboni un corrent gasós contaminat amb un compost orgànic volàtil.

**Capítol 4: Disseny d'equips i del sistema de control d'una
planta pilot per al tractament d'emissions d'alta càrrega
d'amoníac**

Resum

En aquest capítol es detallen els càlculs realitzats pel dimensionat de la planta pilot per al tractament de les emissions industrials amb alta càrrega d'amoníac. Per a realitzar el tractament d'aquestes emissions es planteja la utilització de dues configuracions de bioreactors. La primera d'elles correspon a la configuració de biofiltre percolador. Els biofiltres percoladors han estat àmpliament estudiats per al tractament de l'amoníac, no obstant els estudis d'altres càrregues d'amoníac a nivell industrial continuant sent escassos. La segona configuració que es vol dissenyar és la d'un bioorientador. A diferència dels biofiltres percoladors, els bioorientadors han estat poc estudiats per al tractament de l'amoníac. Per a la configuració de bioorientador també es desenvolupa un mòdul de desnitrificació per a avaluar la possibilitat de tenir un procés d'emissió zero de nitrogen.

4.1 Introducció

En aquest capítol es presenta el disseny i les maniobres de control previstes per a la construcció d'una planta pilot que pugui operar tant en configuració tipus bioorientador com en configuració tipus biofiltre percolador pel tractament biològic d'un corrent de gas contaminat amb amoníac a alta càrrega.

Pel disseny d'aquesta planta s'han utilitzat valors bibliogràfics relacionats amb el tractament d'efluents d'alta càrrega d'amoníac. Com ja s'ha comentat en el capítol 2, a causa de l'àmplia varietat de fonts d'emissió d'amoníac i de concentracions estudiades s'ha fet necessari buscar una font d'emissió representativa a les condicions més habituals i desenvolupar el disseny de la planta acord a les seves característiques.

En aquest cas es va optar per assimilar les emissions a tractar a les pròpies d'una planta de compostatge per a les següents raons:

- Són fonts d'alta càrrega d'amoníac (250-700 ppm_v).
- Són processos industrials àmpliament establerts en els països desenvolupats.

4.2 Determinació dels paràmetres de disseny

Per tal de realitzar el disseny de la planta s'han realitzat les següents consideracions, en base a les característiques pròpies de les emissions típiques d'una planta de compostatge de la fracció orgànica de residus sòlids municipals:

- Una concentració d'entrada d'amoníac mitjana de 300 ppm_v.
- S'opera a EBRT inferiors a 10 s per tal de garantir dissenys plausibles en quan al volum dels equips.
- Els cabals a tractar es troben dins del rang de 0-500 m³·h⁻¹ amb una pressió positiva de 5 mm H₂O.
- La temperatura del gas a tractar és de 30 °C.
- La construcció és modular i fàcilment transportable.

Tot i que la planta pilot està destinada al tractament de cabals procedents de plantes de compostatge, el seu disseny ha de ser prou flexible per a poder-se adaptar a qualsevol altre font d'emissions. Per aquest motiu la planta ha de ser fàcil de transportar d'una instal·lació a una altra. L'EBRT és un factor determinant a l'hora de construir plantes de tractament de gasos a escala industrial. Quan el sistema opera a EBRT baixos, es poden produir limitacions en la transferència de matèria de la fase gas a la fase líquida, degudes

al poc temps de contacte de les dues fases, el que pot acabar derivant en una reducció del rendiment global del sistema (Blázquez et al. 2017). No obstant, el principal avantatge de treballar en aquests rangs d'EBRT és la possibilitat de construir equips més compactes. Per altra banda, operar a EBRT alts pot millorar la transferència de matèria però implica haver de construir reactors de grans dimensions amb el cost de material i espai que això comporta. Els equips compactes sempre presenten un major atractiu a nivell industrial, per aquesta raó en aquesta tesi es va voler avaluar el funcionament dels reactors per a temps de contacte inferiors a 10 s, en el cas dels cabals fixats representaria tenir un volum de reactor de 1,4 a 0,14 m³, per a treballar amb EBRT de 10 a 1 s, respectivament. Finalment, es va establir una concentració d'entrada d'amoníac de 300 ppm_v, ja que aquesta concentració es pot trobar fàcilment en plantes de compostatge (Blázquez et al., 2017; Dorado et al., 2015). Un cop fixades les condicions inicials pel disseny de la planta pilot, es desglossen tots els càlculs realitzats per al dimensionat d'aquesta.

4.3 Desenvolupament del dimensionat de la planta pilot

A continuació es mostra el desenvolupament dels càlculs pel dimensionat de la planta pilot. La planta pilot ha de poder treballar tant com a biofiltre percolador i com a biorentador. S'inicia el dimensionat a partir de la configuració de biofiltre percolador, ja que els equips utilitzats pel biofiltre percolador són emprats en les dues configuracions. En l'apartat de la configuració de biorentador, es dimensionen els equips exclusius d'aquesta configuració.

4.3.1 Configuració de biofiltre percolador

En aquest apartat es mostren tots els càlculs referents al disseny del biofiltre percolador. Com ja s'ha comentat anteriorment, la instal·lació que es vol dissenyar ha de ser capaç d'operar tant com a biofiltre percolador i com a bioentador. Per aquesta raó, en alguns apartats es tenen en consideració les característiques de funcionament d'ambdós sistemes per a realitzar el disseny definitiu. La figura 4-1 mostra un esquema de la configuració d'un biofiltre percolador amb els seus elements principals.

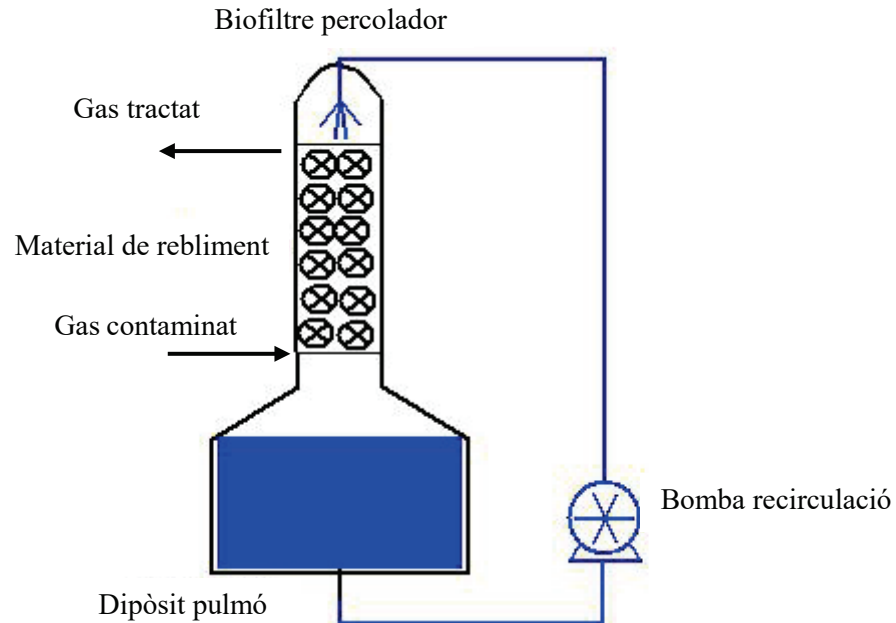


Figura 4-1 Esquema d'un biofiltre percolador

4.3.1.1 Torre d'absorció/Biofiltre percolador

Un dels paràmetres importants a l'hora del disseny de plantes de tractament de gasos és el correcte dimensionat de la torre d'absorció (en el cas de la configuració de bioentador) o del llit empacat on es fixarà i creixerà la biomassa (biofiltre percolador). Amb la finalitat d'evitar la creació de zones mortes on no es produiria una correcta àrea d'intercanvi entre les diferents fases (líquida i gas), reduint el rendiment global d'eliminació del sistema, es decideix utilitzar una geometria cilíndrica.

Per a dur a terme aquests càlculs és important tenir presents els materials de rebliment que s'utilitzaran en cada una de les configuracions. Així, en el cas de la configuració de bioentador s'utilitzarà material de rebliment desordenat, ja que el material desordenat és el més utilitzat en aquest tipus de bioreactors (Kennes and Veiga 2001), mentre que en el cas del biofiltre percolador s'utilitzarà material ordenat comercial, donat que ja s'ha demostrat la seva eficiència en el tractament de l'amoniac a concentracions moderades

(Dorado et al. 2015). En la taula 4-1 es poden veure les propietats dels diferents materials de rebliment utilitzats. En la figura 4-2 es pot veure una imatge dels dos materials de rebliment utilitzats.

Taula 4-1: Propietats dels materials de rebliment

	Material Ordenat	Material desordenat
Àrea específica ($\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$)	150	215
Material	Polipropilè	Polipropilè
Densitat ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	25	84
Diàmetre (mm)	---	25
Temperatura màx. operació ($^{\circ}\text{C}$)	80	85



Figura 4-2: Detalls dels materials de rebliment ordenat (esquerra) desordenat (dreta)

Quan els gasos són tractats en columnes de rebliment és aconsellable mantenir una relació entre els diàmetres de la torre i del material de rebliment de com a mínim 15 (Kennes and Veiga 2001; Shareefdeen and Singh 2005). En aquest cas, com a material desordenat s'han escollit anells Pall d'1" (25 mm). Així doncs, es pot veure com per a mantenir aquesta relació caldria una canonada amb un diàmetre intern de [REDACTED]. Com que aquesta mida no es troba de manera comercial s'utilitza una canonada de diàmetre [REDACTED].

Un cop definit el diàmetre de la torre, cal veure l'alçada del rebliment, el que marcarà el volum final del llit empaquetat.

Com que la columna s'operarà amb dos materials de rebliment diferents es fa necessari calcular el dimensionat de la mateixa pels dos materials i veure si el volum que cal emprar per a cada un del material és comparable i, així, trobar un volum que es pugui utilitzar pels dos casos. En la figura 4-3 es mostren les composicions dels corrents a tractar en la columna. A la esquerra els corrents amb les característiques a estudiar. A la dreta es mostren els corrents molars i la fracció molar de l'amoniac en cada un d'ells. Com que l'amoniac és un compost altament soluble s'ha suposat una eficiència d'eliminació del 95%.

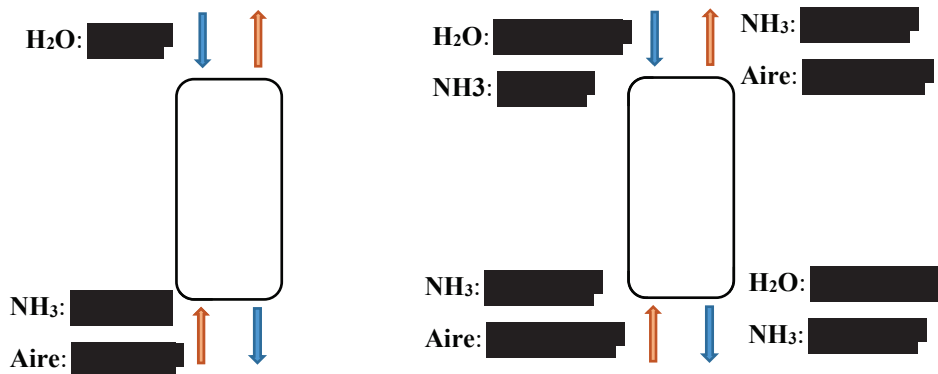


Figura 4-3: Característiques dels corrents utilitzats en la columna d'absorció.

Per a fer el dimensionat del volum necessari d'anells Pall s'utilitza el mètode de número d'unitats de transferència (Treybal 1988). Aquesta metodologia permet realitzar un dimensionat de manera senzilla a partir de dades bibliogràfiques. Així, a partir de les dades d'equilibri es pot calcular que l'equilibri entre l'amoniac i l'aigua es pot descriure per la recta $y = m \cdot x$ on y és la fracció molar d'amoniac en la fase gasosa i x és la fracció molar d'amoniac en la fase líquida. A partir d'aquesta equació i un cop conegudes les fraccions molars de la fase líquida es pot calcular la fracció molar d'equilibri de la fase gas, y^* . La fracció molar al fons de la columna es pot calcular com:

$$y_1 = m \cdot x_1 \quad (4-1)$$

on y_1 és la fracció molar d'amoniac en la fase gasosa al fons de la columna i x_1 és la fracció molar d'amoniac en la fase líquida al fons de la columna.

$$y_1 = m \cdot x_1 \quad (4-2)$$

[REDACTED]

$$\overline{\Delta y_L} = \frac{(y_b - y^*) - y_a}{\ln\left(\frac{(y_b - y^*)}{y_a}\right)} \quad (4-3)$$

En les condicions estudiades el valor [REDACTED] correspon a [REDACTED]. D'aquesta manera aplicant el valor a l'equació (4-2) s'obté un nombre d'unitats equivalents de [REDACTED]. Per a poder calcular l'altura total del sistema primer és necessari establir l'altura d'una unitat de transferència. Aquesta alçada es pot calcular a partir de la equació (4-4) (McCabe et al. 2007).

$$H_{oy} = \frac{G_m/A_c}{K_G A} \quad (4-4)$$

[REDACTED]

[REDACTED]. Per aquest valor s'ha utilitzat un valor bibliogràfic corresponent [REDACTED]. En aquestes condicions el valor de [REDACTED] obtingut és de [REDACTED]. Finalment l'alçada necessària del llit empaquet es pot calcular a partir del nombre d'unitats de transferència i de l'alçada d'una unitat de transferència com mostra la equació (4-5).

$$\text{Alçada} = H_{oy} \cdot N_{oy} \quad (4-5)$$

En el cas d'utilitzar anells Pall com a material de rebliment és necessari tenir un llit empaquet de [REDACTED] d'alçada. Amb la finalitat d'assegurar el correcte funcionament de la columna s'aplica un factor de seguretat del [REDACTED]. D'aquesta manera s'obté que el volum final de disseny de la columna en el cas de treballar amb anells Pall ha de ser de [REDACTED].

En el cas del dimensionat del material de rebliment ordenat, i en tractar-se d'un material comercial, no es disposa d'una gran quantitat d'informació bibliogràfica. En aquest cas s'ha utilitzat un software proporcionat pel fabricant del material de rebliment [REDACTED]. Per a poder determinar l'alçada de rebliment cal tenir en consideració el material ordenat que es vol utilitzar, ja que aquest ve en forma de

planxes amb un gruix de [REDACTED]. Per tant, l'alçada final del material de rebliment ha de ser un múltiple d'aquesta alçada. Per a les condicions de treball fixades (300 ppm_v) el programa reporta una alçada de [REDACTED].

Els valors obtinguts per als dos materials són molt inferiors als 5 m d'alçada màxima que s'acostuma a aconsellar per a les torres amb material de rebliment plàstic per evitar la compactació d'aquest, degut al pes del propi material de rebliment (Shareefdeen and Singh 2005), per això no comporta cap limitació. Com que la planta ha de poder treballar tant com a biofiltre percolador i com a bioentador, cal homogeneïtzar el volum de la columna per ambdós sistemes. D'aquesta manera els dos sistemes poden operar en condicions idèntiques en quant a volum de material de rebliment. Per tal de garantir que el sistema és capaç de tractar la màxima quantitat possible de contaminant s'utilitza l'alçada més desfavorable ([REDACTED]) com a volum de disseny. Un cop definit el diàmetre i l'alçada del material de rebliment, ja es pot calcular el volum de llit, que és de [REDACTED].

Amb el volum de material de rebliment ja es pot calcular els cabals de gas que corresponen al rang d'EBRT que es vol estudiar. Com ja s'ha mencionat a la introducció, es vol estudiar l'efecte d'EBRT inferiors a 10 s. Així doncs es van definir que els EBRT que s'estudiarien en el transcurs d'aquesta tesi estarien compresos dins del rang de 2-8 s. Els cabals de gas a tractar s'han calculat a partir de l'equació (4-6). Per els EBRT que es volen estudiar es necessitaran uns cabals de [REDACTED], per a 8 i 2 segons, respectivament:

$$G = \frac{V}{EBRT} \quad (4-6)$$

On G és el cabal de gas (m³·h⁻¹), V és el volum de rebliment (m³) i EBRT és el temps de residència del gas (h). Així el rang de cabal de gas que haurà de tractar la planta serà de [REDACTED]. Un cop es coneixen els cabals a tractar i la concentració d'amoniac a eliminar (300 ppm_v) és possible calcular la càrregues que el sistema haurà de tractar. La concentració d'amoniac expressada en g·m⁻³ és:

$$\frac{300 \text{ cm}^3}{\text{m}^3} \cdot \frac{1 \text{ l}}{1000 \text{ cm}^3} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{22.4 \text{ l}} \cdot \frac{17 \text{ g NH}_3}{1 \text{ mol NH}_3} = 0.23 \text{ g NH}_3 \cdot \text{m}^{-3} \quad (4-7)$$

Al llarg de tot el procés de nitrificació el nitrogen es pot trobar formant part de diferents espècies químiques (oxidant-se a nitrit i/o nitrat). Per aquesta raó, és preferible expressar la concentració de contaminant (amoniac) com a grams de nitrogen per volum de gas, ja

que aquests es mantenen constants independent de l'espècie química en la que es trobi, facilitant d'aquesta manera els càlculs dels balanços de matèria. D'aquesta manera la concentració de nitrogen en forma d'amoníac és:

$$\frac{0.23 \text{ g } NH_3}{m^3} \cdot \frac{1 \text{ mol } NH_3}{17 \text{ g } NH_3} \cdot \frac{1 \text{ mol } N}{1 \text{ mol } NH_3} \cdot \frac{14 \text{ g } N}{1 \text{ mol } N} \quad (4-8)$$

$$= 0.19 \text{ g } N - NH_3 \cdot m^{-3}$$

Si la concentració d'entrada de contaminant es manté sempre constant, independentment del cabal que s'utilitzi, la massa de nitrogen a tractar pel sistema estarà lligada únicament al cabal de gas. El cabal màssic de l'amoníac es calcula amb l'equació (4-9); així els cabals màssics a tractar seran de [REDACTED], per a EBRT [REDACTED], respectivament.

$$G_{N-NH_3} = \frac{G \cdot [N - NH_3]}{1000} \quad (4-9)$$

Per tal de facilitar l'escalat de les plantes, així com la comparativa de funcionament entre diferents configuracions és necessari buscar un paràmetre que incorpori tant el volum de material de rebliment, el cabal de gas, així com la concentració de contaminat a tractar. El paràmetre definit com a càrrega d'entrada, LR (de les seves sigles en anglès *Loading Rate*), permet establir una relació entre la càrrega del contaminant i el volum del reactor (Devanny et al. 1998). D'aquesta manera, el rang de LR que ha de tractar el sistema està comprès entre [REDACTED].

$$LR = \frac{[N - NH_3] \cdot G}{V} \quad (4-10)$$

Les càrregues màximes que es poden observar en les diferents configuracions de bioreactors pel tractament biològic d'amoníac trobades en la bibliografia és molt variada i està molt lligada a les condicions d'operació. Degut a la gran varietat de fonts d'emissió, les concentracions d'amoníac reportades són molt variades. Tot i això es pot establir un sostre en el seu tractament compres en el rang de 110-140 g N-NH₃·m⁻³·h⁻¹ (Tsang et al., 2015, Jiang et al., 2009, Sakuma et al., 2008). No obstant, alguns autors han aconseguit tractar càrregues fina a 270 g N-NH₃·m⁻³·h⁻¹ de manera satisfactòria, utilitzant un biofiltre percolador amb un EBRT de 11s i utilitzant EPU com a material de rebliment, aconseguint un a RE del 100% (Ramírez et al., 2009). D'aquesta manera el rang operatiu de la planta compren tot l'espectre de capacitats de tractament d'alta càrrega trobades en

la bibliografia i permet, a més a més, treballar amb càrregues superiors a les reportades per a poder conèixer els límits d'operació de les diferents configuracions (bioentador i biofiltre percolador) en condicions extremes d'operació.

4.3.1.2 Dimensionat del dipòsit pulmó

La finalitat d'aquest dipòsit (figura 4-1) és la de tenir un reservori d'aigua que permeti el correcte funcionament de la bomba de recirculació assegurant que sempre té un nivell mínim d'aigua i evitar així que operi en sec (el que provocaria el seu deteriorament i avaria). La segona funció d'aquest tanc també és la d'actuar com a un petit reservori en cas que es produeixi una parada de l'entrada d'aigua de renovació. En el cas que es produís un tall en el subministrament de l'aigua podria comportar l'acumulació d'amoni en el líquid, així com productes de la degradació biològica del mateix. Aquestes acumulacions podrien arribar a produir la inhibició de la biomassa reduint dràsticament l'eficiència del sistema. Per aquesta raó, és important que el dipòsit tingui una capacitat d'acumulació suficient d'aquestes espècies químiques sense que es produeixin la inhibició de la biomassa.

És conegut que les espècies nitrogenades que majoritàriament inhibeixen la nitrificació són les espècies no ionitzades de l'amoni i el nitrat, l'amoniac lliure (FA) i l'àcid nítric (FNA), respectivament (Jubany et al. 2008). Per aquest motiu és important mantenir la concentració d'aquestes espècies per sota dels nivells inhibitoris. Està reportat que concentracions compreses entre 10-150 ppm de FA provoquen la inhibició dels bacteris amoni-oxidants (Anthonisen et al., 1976). Com que l'oxidació de l'amoni a nitrit és el primer pas del tractament biològic de l'amoniac és important garantir que aquest pas no queda inhibit a causa d'una alta concentració de FA. Així amb el dimensionat del tanc es vol evitar que s'assoleixin concentracions inhibitoris de FA en el líquid. Les consideracions de disseny que es van emprar en aquest apartat són les següents:

- La concentració d'amoniac a la fase gas és de 300 ppm_v.
- La concentració inicial en el líquid de NH_4^+ és zero.
- No hi ha biomassa en el tanc que oxidi l'amoni.
- La concentració màxima de FA que es pot assolir és de 10 ppm.
- El volum de líquid és constant.
- El tall de subministrament d'aigua no s'allarga més de 12 h.
- El pH i la temperatura es mantenen constants a 7.5 i 20 °C, respectivament.

- El cabal màxim de gas és de [REDACTED]
- L'eficiència d'eliminació d'amoniac del sistema és del 95%.

Per tal de garantir que el sistema es pugui recuperar satisfactòriament després d'una tallada puntual del subministrament d'aigua, cal realitzar el càlcul amb les condicions de treball més desfavorables, és a dir, quan el cabal d'entrada de gas és el més gran ([REDACTED] [REDACTED]). Aquest cas és el més desfavorable ja que sota aquestes condicions la càrrega d'entrada de contaminant és màxima. Paral·lelament, també cal fixar un període de temps en el qual la planta pot estar sense subministrament d'aigua. En aquest cas s'ha suposat un període de 12 h, ja que es considera que una jornada laboral i mitja s'estima com a temps suficient per què en el cas que es produís una avaria en el subministrament d'aigua, aquesta es pugui localitzar i reparar. Per tal de facilitar els càlculs s'ha suposat que la concentració inicial de NH_4^+ és zero i que no es produeix cap consum d'aquesta espècie ja que no hi ha presència de biomassa en el tanc pulmó. El pH d'operació és igual a 7.5, ja que és el pH generalment reportat com a òptim per a l'operació d'un biofiltre percolador pel tractament d'amoniac a alta càrrega (Ramírez et al. 2009).

Un cop definits els valors màxims de FA en la fase líquida, es determina la quantitat d'amoni a la que correspon. La següent equació (4-11) ens permet establir una relació entre la quantitat de FA i el nitrogen amoniacal total (TAN) en funció del pH i de la temperatura d'operació (Torà et al., 2014). Per a les condicions fixades, la concentració de nitrogen serà de $667 \text{ mg N}\cdot\text{L}^{-1}$.

$$FA = \frac{TAN \cdot 10^{pH}}{e^{\frac{6344}{273+T}} + 10^{pH}} \cdot \frac{17}{14} \quad (4-11)$$

Un cop determinada la concentració màxima de nitrogen que pot contenir la fase líquida, cal fer un balanç de matèria en tot el reactor per calcular el volum del dipòsit. En la figura 4-4 es pot veure un esquema del balanç de matèria plantejat.

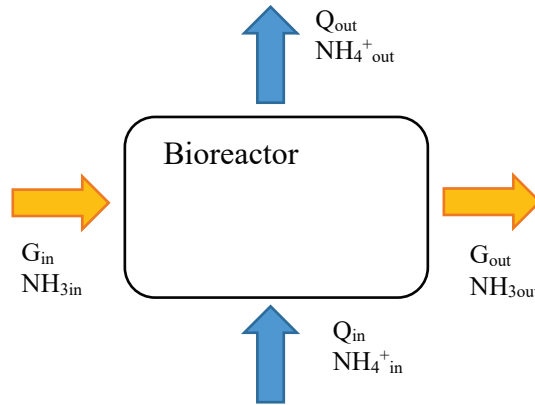


Figura 4-4: Balanç de matèria en el bioreactor

Com que la purga del reactor es fa per sobreiximent, en cas de tall del subministrament d'aigua, tant l'entrada de líquid com la sortida són zero. Per tant, en el balanç de matèria només es té en consideració el corrent de gas. D'aquesta manera tenim:

$$A = E - S \quad (4-12)$$

$$A = G_{in} \cdot [NH_3]_{in} - G_{out} \cdot [NH_3]_{out} \quad (4-13)$$

Com que l'eficiència d'eliminació suposada pel sistema és del 95% i el cabal d'entrada i sortida són el mateix, tenim:

$$A = G_{in} \cdot 0.95[NH_3]_{in}$$

$$A = \text{[redacted]} m^3 \text{[redacted]} \text{[redacted]} m^3 \quad (4-14)$$

$$A = \text{[redacted]}$$

La quantitat de nitrogen absorbit pel sistema després de 12 h de funcionament és de:

$$\text{Nitrogen absorbit} = \text{[redacted]} \quad (4-15)$$

$$\text{Nitrogen absorbit} = \text{[redacted]}$$

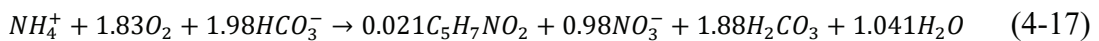
Un cop coneguts tant la concentració màxima que pot tenir la fase líquida com la quantitat de nitrogen absorbit durant el període de tall del subministrament s'obté el volum del dipòsit que compleixi aquestes dues condicions.

$$V = \frac{C_{max} \cdot V_{max}}{C_{abs}} \quad (4-16)$$

$$V = \frac{C_{max} \cdot V_{max}}{C_{abs}}$$

4.3.1.3 Font externa d'alcalinitat

L'oxidació biològica de l'amoni porta associat un consum d'alcalinitat. Com que normalment les aigües industrials no aporten l'alcalinitat suficient pel tractament biològic de l'amoni a alta càrrega, cal buscar una font externa d'alcalinitat. La manca d'aquesta alcalinitat té dos efectes negatius sobre el sistema. El primer d'ells és la disminució del pH fins a valors inferiors a 6, el que comportaria la reducció de l'activitat microbiana (Van der Heyden et al. 2020). Per l'altra banda, la font d'alcalinitat també es pot utilitzar per aportar la font de carboni inorgànic. La falta de carboni inorgànic pot evitar el correcte desenvolupament de la biomassa, degut a la limitació per carboni, d'acord amb la següent equació (Hasan et al. 2021):



Segons l'equació anterior es pot veure que per a cada mol d'amoni oxidat a nitrat es consumeixen aproximadament 2 mols de bicarbonat. Per tant, cal escollir una base que pugui aportar tota l'alcalinitat necessària per a suplir la demanda produïda per a la degradació de l'amoni. L'elecció de la base a utilitzar cal fer-la basant-se en els equivalents aportats per aquesta, així com pel preu de la mateixa. La taula 4-2 mostra els equivalents i preus per tona de les bases més utilitzades (els preus han estat proporcionats per Barcelonesa SA el gener del 2019).

Taula 4-2: Propietats de les fons externes d'alcalinitat

	Equivalents·mol⁻¹	Kg·equivalent⁻¹	Preu (€·Tona⁻¹)
Bicarbonat sòdic	1	84	470
Carbonat càlcic	2	50	510
Hidròxid de sodi	1	40	243

De les tres espècies proposades es pot veure que l'hidròxid de sodi és la que té un preu més baix (amb diferència). És per aquesta raó, que en aquest cas es va decidir utilitzar NaOH com a base pel control de pH. A partir de la reacció anterior (4-17) i tenint en consideració la quantitat màxima de nitrogen que entra en el sistema es pot calcular la quantitat de carboni (en forma de bicarbonat) que cal aportar al sistema. En aquest punt s'utilitza una càrrega d'entrada de [REDACTED] la qual correspon a la càrrega màxima que tractarà el sistema. D'aquesta manera es pot calcular el consum màxim de bicarbonat que caldrà aplicar al sistema per evitar que es produeixi la limitació per a carboni inorgànic.

$$\begin{aligned}
 & \frac{[REDACTED] \text{ g N} - \text{NH}_3}{h} \cdot \frac{1 \text{ mol NH}_4^+}{14 \text{ g N}} \cdot \frac{0.021 \text{ mol C}_5\text{H}_7\text{NO}_2}{1 \text{ mol NH}_4^-} \\
 & \cdot \frac{5 \text{ mol C}}{1 \text{ mol C}_5\text{H}_7\text{NO}_2} \cdot \frac{1 \text{ mol NaHCO}_3}{1 \text{ mol C}} \cdot \frac{84 \text{ g}}{1 \text{ mol NaHCO}_3} \quad (4-18) \\
 & = [REDACTED] \text{ g NaHCO}_3 \cdot h^{-1}
 \end{aligned}$$

El resultat obtingut en l'equació anterior (4-18), es la quantitat estequiomètrica de carboni en forma de bicarbonat de sodi que cal aportar al sistema per a suplir la demanda d'aquest quan es tracta la màxima càrrega d'amoniac. Donat que l'aportació de bicarbonat es durà a terme a través del medi mineral i aquest serà el component amb major quantitat, podem utilitzar-lo per a fer el dimensionat del tanc de nutrients. A 25°C una solució saturada de bicarbonat conte 100 g·L⁻¹, no obstant, per tal de tenir un marge de seguretat i sobredimensionar lleugerament el tanc de nutrients, s'utilitzarà una concentració màxima de 90 g·L⁻¹. Al ser una planta pilot en la qual es prima la facilitat de transport, es va decidir fixar que el tanc de nutrients sigui capaç d'alimentar el sistema durant una setmana de manera ininterrompuda. Així doncs, el tanc de nutrients ha de ser capaç de contenir tot el bicarbonat necessari per a subministrar el carboni necessari durant 7 dies.

$$7 \text{ dies} \cdot \frac{24 \text{ h}}{1 \text{ dia}} \cdot \frac{[REDACTED] \text{ g NaHCO}_3}{h} \cdot \frac{1 \text{ L}}{90 \text{ g}} = [REDACTED] \text{ L} \approx [REDACTED] \text{ L} \quad (4-19)$$

4.3.2 Configuració biorentador

La columna d'absorció del biorentador és compartida amb la configuració del biofiltre percolador, per tant en aquest apartat només cal dimensionar els equips que pertanyen únicament a la configuració del biorentador. Aquests elements diferencials són el reactor biològic i el sedimentador. La figura 4-5 mostra un esquema d'un biorentador amb els seus principals equips.

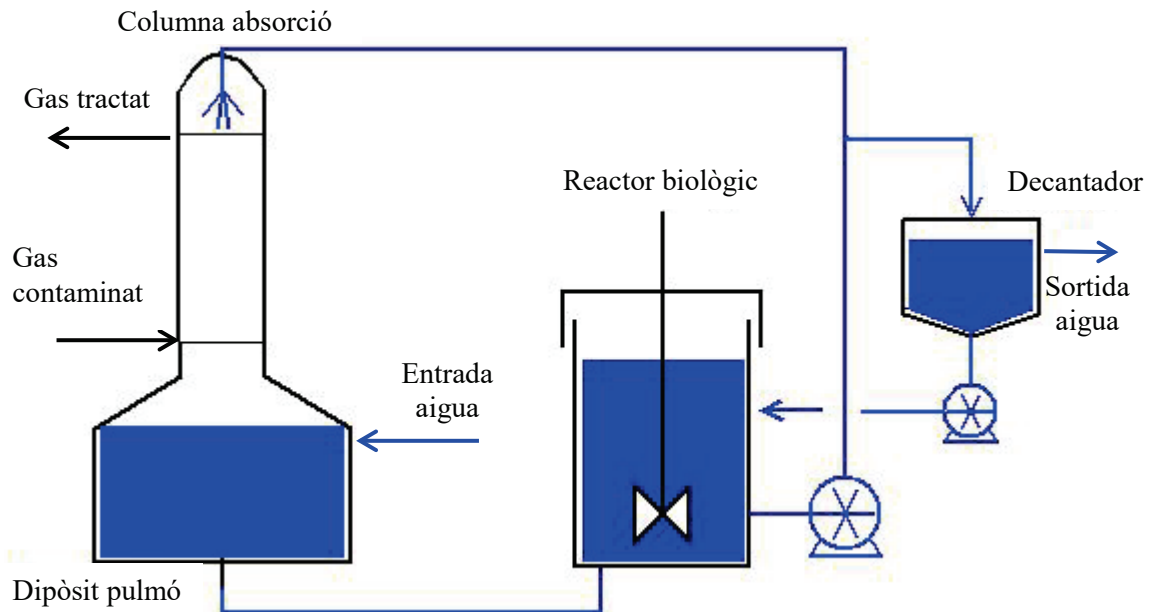


Figura 4-5: Esquema d'un bioscrubber amb els seus equips principals

4.3.2.1 Reactor biològic

El volum del reactor biològic està estretament lligat amb dos paràmetres fonamentals com són la concentració de biomassa en el seu interior, així com amb la velocitat de nitrificació d'aquesta. La taula 4-3 mostra les velocitats de nitrificació trobades en la bibliografia per a corrents amb alta càrrega d'amoni. Com que la bibliografia pel tractament biològic d'amoniac (en biorentadors), tant a alta com a baixa càrrega, és pràcticament inexistent, s'ha agafat com a referència els valors obtinguts pel tractament biològic d'aigües amb alta càrrega d'amoniac.

Capítol 4: Disseny d'equips i del sistema de control d'una planta pilot per al tractament d'emissions d'alta càrrega d'amoniac

Taula 4-3: Velocitats de nitrificació per a fangs nitrificants

Sistema	T (°C)	pH	Velocitat Nitrificació		Treball
			kg N·Kg ⁻¹ SSV·d ⁻¹	kg N·m ⁻³ ·d ⁻¹	
Biomassa granular	28	7-7.5	0.14-0.33	-	(Bassin et al. 2019)
Fangs nitrificants	36	7.5	0.69	-	(Bhattacharya and Mazumder 2020)
Reactor de llit fixa	25	7.5	-	0.7	(Ramaswami et al. 2019)
Biomassa granular	20	>6.5	0.16	1.3	(Ren et al. 2017)
Nitrificació parcial	31	6.5-8.1	0.1	1.1	(Soliman and Eldyasti 2016)
Nitrificació parcial	24-30	6.8-7.5	0.2-2.7	-	(Torà et al. 2014)

Com es pot veure en la taula 4-3, les velocitats de nitrificació es troben entre els valors de 0.1-2.7 kg N·kg⁻¹ SSV·d⁻¹. També cal mencionar que les velocitats de nitrificació es poden donar tant per volum de reactor com per kg de biomassa, expressat com a kg de sòlid en suspensió volàtils (SSV). Per tal de poder fer el dimensionat del reactor s'han utilitzat els següents paràmetres, considerant valors conservadors observats en la taula 4-3:

- La velocitat de nitrificació és de ■ kg N·kg⁻¹ SSV·d⁻¹.
- La concentració de fangs en el reactor és de ■ kg SSV·m⁻³.
- La quantitat de nitrogen a tractar és de ■ kg N-NH₃·h⁻¹.
- L'alçada mínima del reactor serà ■ m.

Un cop fixats els paràmetres operacionals del tanc biològic es pot calcular el seu volum (equació (4-20)).

$$\frac{\blacksquare \text{ kg N} - \text{NH}_3}{h} \cdot \frac{\text{kg SSV} \cdot d}{\blacksquare \text{ kg} - \text{N}} \cdot \frac{24 h}{1 \text{ dia}} \cdot \frac{1 \text{ m}^3}{\blacksquare \text{ kg SSV}} = \blacksquare \text{ m}^3 \quad (4-20)$$

El volum de reactor és un paràmetre clau per a poder definir el cabal d'aire que cal aportar-hi per tal de poder garantir que el sistema no operi amb limitacions d'oxigen, el que comportaria una disminució del rendiment global del sistema. Segons l'estequiometria de la reacció (equació (4-17)) per a cada mol d'amoni oxidat calen dos mols d'oxigen. Així la quantitat d'oxigen que cal aportar al sistema per a garantir que aquest no es troba limitat és:

$$\frac{\blacksquare \text{ kg N} - \text{NH}_3}{h} \cdot \frac{1 \text{ kmol N}}{14 \text{ kg N}} \cdot \frac{1 \text{ kmol NH}_4^+}{1 \text{ kmol N}} \cdot \frac{2 \text{ kmol O}_2}{1 \text{ kmol NH}_4^+} \cdot \frac{32 \text{ kg}}{1 \text{ kmol O}_2} = \blacksquare \text{ kg O}_2 \cdot h^{-1} \quad (4-21)$$

Com que s'utilitzarà aire en lloc d'oxigen pur, cal tenir la concentració d'aquest en l'aire i l'eficiència de transferència dels difusors que es volen utilitzar (SSI AFD270, USA). A partir de les especificacions de l'equip reportades en la fitxa tècnica del fabricant, el SOTE% (*Standard Oxygen Transfer Efficiency*) és de \blacksquare per cada metre de columna d'aigua.

$$\frac{\blacksquare \text{ Kg O}_2}{h} \cdot \frac{100 \text{ kg subministrats}}{\blacksquare \text{ kg O}_2 \text{ dissolt}} \cdot \frac{100 \text{ kg aire}}{21 \text{ kg O}_2} \cdot \frac{1 \text{ m}^3}{1.12 \text{ kg aire}} = \blacksquare \text{ m}^3 \cdot h^{-1} \quad (4-22)$$

Com que el cabal màxim dels difusors és de $\blacksquare \text{ m}^3 \cdot h^{-1}$ es decideix col·locar tres difusors, aconseguint així un cabal màxim de treball de $\blacksquare \text{ m}^3 \cdot h^{-1}$.

4.3.2.2 Sedimentador

Per tal de dimensionar el sedimentador s'han utilitzat els següents paràmetres (ECOTEC, Comunicació interna):

- La velocitat ascensional de la biomassa és de $\blacksquare \text{ m} \cdot h^{-1}$.
- Es treballa amb un temps de residència hidràulic (HRT) de \blacksquare dies.
- La recirculació del sedimentador és de \blacksquare .
- La concentració de fangs en el reactor és de $\blacksquare \text{ kg SSV} \cdot \text{m}^{-3}$.
- La concentració de fangs en la recirculació és de $\blacksquare \text{ kg SSV} \cdot \text{m}^{-3}$.
- L'edat de fangs (TRC) és de \blacksquare dies.

La recirculació del sedimentador, representa la fracció del cabal d'entrada al sedimentador que es retorna de nou cap al bioreactor. L'edat de fangs representa el temps mitjà que la biomassa està en el reactor. Per tal de conèixer el cabal que ha de tractar el sedimentador primer de tot cal realitzar un balanç de matèria per a tot el sistema, figura 4-6.

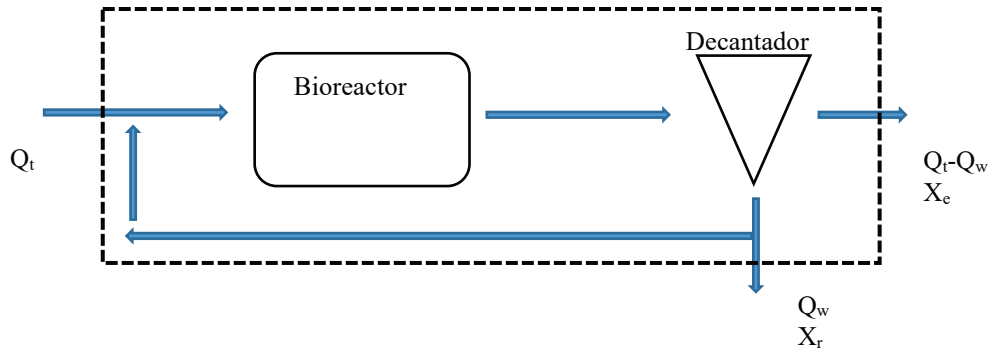


Figura 4-6: Representació de la composició (biomassa) dels corrents en el bioreactor. La línia discontinua mostra els límits en que s'ha aplicat el balanç de biomassa pel bioreactor

Realitzant el balanç de matèria per a la biomassa tenim:

$$TRC = \frac{V_N \cdot X}{(Q_t - Q_w) \cdot X_e + Q_w \cdot X_r} \quad (4-23)$$

On TRC és el temps de residència cel·lular (dies), V_N és el volum del tanc de nitrificació (m^3), X és la concentració de biomassa en el sistema ($kg\ SSV \cdot m^{-3}$), Q_t és el cabal total d'aigua que entra en el sistema ($m^3 \cdot dia^{-1}$), Q_w és el cabal de purga de fangs ($m^3 \cdot dia^{-1}$), X_e i X_r són la concentració de la biomassa a la sortida i al cabal de purga ($kg\ SSV \cdot m^{-3}$), respectivament. Com que tant en l'aigua d'entrada al sistema com al sobrenedant del sedimentador es considera que no hi ha biomassa l'equació anterior queda com:

$$TRC = \frac{V_N \cdot X}{Q_w \cdot X_r} \quad (4-24)$$

Si s'aïlla el cabal de la purga de fangs de l'equació anterior s'obté:

$$Q_w = \frac{V_N \cdot x}{TRC \cdot X_r} \quad (4-25)$$

$$Q_w = \frac{\blacksquare m^3 \cdot \blacksquare kg \cdot m^{-3}}{\blacksquare dies \cdot \blacksquare kg \cdot m^{-3}} = \blacksquare m^3 dia^{-1}$$

$$\frac{\blacksquare m^3}{dia} \cdot \frac{1 dia}{24 h} \cdot \frac{1000 L}{1 m^3} = \blacksquare L \cdot h^{-1}$$

El tractament biològic de l'amoniac pot comportar un augment de la conductivitat (produït per l'acumulació d'amoni, nitrit, nitrat i de les sals del medi mineral), que podria provocar la inhibició de la biomassa. Per aquest motiu cal introduir a més a més un cabal d'aigua que impedeixi l'acumulació d'aquestes espècies i que garanteixi una renovació adequada del medi líquid. En la bibliografia es poden trobar sistemes de tractament d'aigües amb alta càrrega d'amoniac treballant amb HRT entre 1-3 dies (Yang et al., 2020, Zhang et al., 2020, Van Hulle et al., 2010). En el dimensionat del decantador es va decidir utilitzar un valor mig: Així, es va fixar un HRT de \blacksquare dies per assegurar que no es produeix una acumulació d'espècies inhibidores. El cabal corresponent a aquest HRT és:

$$Q = \frac{\blacksquare m^3}{\blacksquare dies} \cdot \frac{1 dia}{24 h} \cdot \frac{1000 L}{1 m^3} = \blacksquare L \cdot h^{-1} \quad (4-26)$$

Amb la finalitat de sobredimensionar el decantador, i d'aquesta manera tenir un marge de seguretat, es va decidir utilitzar com a cabal d'entrada d'aigua de refresc (Q_t) la suma del cabal de purga (Q_w) més la suma del cabal corresponent a un HRT de 2 dies. D'aquesta manera el cabal total que entrarà a la planta serà:

$$Q_t = Q_w + Q$$

$$Q_t = \blacksquare + \blacksquare \quad (4-27)$$

$$Q_t = \blacksquare L \cdot h^{-1} \approx \blacksquare L \cdot h^{-1}$$

4.3.2.3 Sistema de calefacció

Amb la intenció de poder incrementar la temperatura de funcionament del bioreactor (en cas que sigui necessari durant els mesos més freds), s'instal·larà una resistència elèctrica en l'interior del tanc de nitrificació. Per a calcular la potència de la resistència s'utilitzen les següents condicions:

- L'aigua d'entrada està a 15 °C.
- La temperatura de funcionament del tanc és de 35 °C.
- El cabal d'aigua d'entrada és de 50 L·h⁻¹.

També s'han realitzat les següents consideracions:

- La calor específica del líquid és d'1 kcal·kg⁻¹·°C⁻¹.

- La densitat de l'aigua és d'1 kg·L⁻¹.

En aquestes condicions d'operació la potència de la resistència serà:

$$Q_q = Q_f \cdot C_e \cdot \Delta T$$

$$Q_q = \blacksquare \frac{kg}{h} \cdot 1 \frac{kcal}{kg \cdot ^\circ C} \cdot (35^\circ C - 15^\circ C) \tag{4-28}$$

$$Q_q = \blacksquare \frac{kcal}{h}$$

$$Q_q = \blacksquare kW$$

On Q_q és la potència calorífica de la resistència (kcal·h⁻¹), Q_f és el cabal màssic de l'aigua a escalfar (kg·h⁻¹), C_e és la calor específica de l'aigua (kcal·h⁻¹) i ΔT (°C) és l'increment de temperatura de l'aigua. Tenint en compte una eficiència de transferència de calor de com a màxim un \blacksquare , la resistència necessària és de \blacksquare kW.

4.4 Sistema de control

Per a poder garantir que la planta opera de manera correcta i autònoma cal definir la lògica del sistema de control, encarregat de governar l'operació del sistema. Un dels paràmetres claus a l'hora de tractar amoniac en altes càrregues és el correcte control de la concentració d'aquest en el medi líquid, així com la concentració d'àcid nítrós, causants ambdós de la inhibició de la biomassa. La taula 4-4 mostra el rang de concentracions que causen inhibició tant de l'activitat de la biomassa amoni-oxidant com de la nitrit-oxidant.

Taula 4-4: Concentracions d'inhibició per FA i FNA. Adaptat de Anthonisen et al., 1976

	FA [mg·L ⁻¹]	FNA [mg·L ⁻¹]
Amoni-oxidants (AOB)	10-150	0.16-5.4
Nitrit-oxidants (NOB)	0.1-1	0.22-2.8

Per tal de mantenir les concentracions d'aquestes espècies en els rangs òptims de funcionament es pot actuar sobre diferents paràmetres. Com que les substàncies inhibidores de la nitrificació són les formes no ionitzades dels substrats (FA (*Free Amonia*) de l'amoni i FNA (*Free Nitrus Acid*) del nitrit), es pot variar el pH del medi líquid per evitar que s'acumulin aquestes espècies fins a concentracions inhibidores. La figura 4-7 mostra la representació gràfica de la fracció molar en funció del pH per FA i FNA. Així, si es produeix una acumulació d'amoni es pot baixar el pH per evitar la formació de FA, per altra banda si es produeix una acumulació de nitrit es pot pujar el pH per a reduir la formació de FNA.

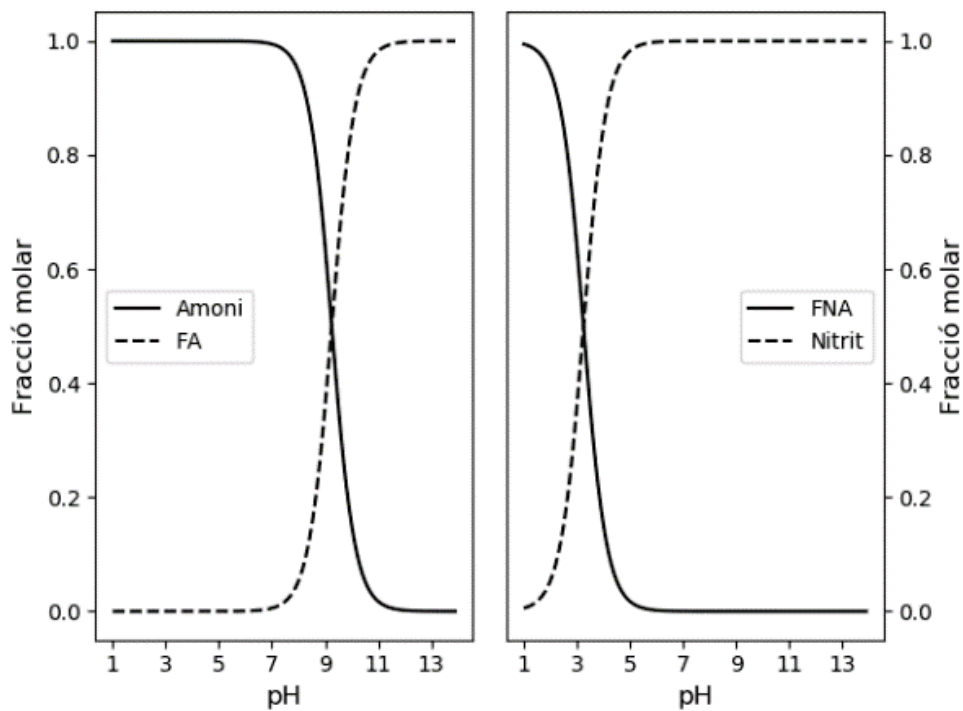


Figura 4-7 Fracció molar de FA i FNA en funció del pH

Un altre dels paràmetres sobre el que es pot actuar per tal de mantenir les concentracions de FA i FNA per sota dels valors crítics (taula 4-4), és el cabal d'entrada d'aigua de renovació. Per tal d'automatitzar aquesta entrada d'aigua, alguns autors han observat una correlació directa entre la concentració de les espècies involucrades en la nitrificació i la conductivitat elèctrica del medi líquid (Melse et al. 2012). La relació establerta per aquests autors es mostra en l'equació (4-29).

$$CE = 4.6011N_t + 1.8345 \quad (4-29)$$

On CE és la conductivitat elèctrica del medi líquid ($\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$) i N_t és la suma de la concentració de totes les espècies nitrogenades presents en el líquid ($\text{g N}\cdot\text{L}^{-1}$).

Per tal de poder operar amb diferents volums de reactor i poder estudiar el sistema utilitzant diferents velocitats de nitrificació, es va desenvolupar un sistema de control de nivell que permetés variar el volum del tanc de nitrificació des d'1 m³ fins a 1.5 m³ (segons especificacions de disseny). D'aquesta manera es pot estudiar l'efecte del volum del tanc de nitrificació en el rendiment global del sistema. Així, es pot intentar reduir el volum del tanc de nitrificació per aconseguir equips més compactes sense que es vegi afectada negativament la seva capacitat de tractament. També es va preveure que la planta pogués operar com un sistema de nitrificació parcial. Aquesta tècnica de tractament consisteix en evitar que un cop l'amoni és oxidat a nitrit, aquest sigui oxidat a nitrat, produint una acumulació de nitrit en el medi líquid. Els principals avantatges d'aquesta tecnologia enfront de la nitrificació complerta (tot l'amoni és oxidat a nitrat) són la reducció de la demanada d'oxigen (fins a un 25%) i la reducció dels llots generats (Rahimi et al. 2020). La figura 4-8 mostra l'esquema de control de la planta pilot preparat per a operar tant com a bioentador com per a biofiltre percolador. A continuació es presentarà per cada variable controlada una descripció detallada del procés de control i dels equips involucrats.



Capítol 4: Disseny d'equips i del sistema de control d'una planta pilot per al tractament d'emissions d'alta càrrega d'amoniac

columna. En el cas de treballar en la configuració de biofiltre percolador, aquest és l'únic punt de mostreig de la fase líquida. El punt D està situat a la impulsió de la bomba que transporta el líquid des del tanc de nitrificació als aspersors de la columna d'absorció. Amb la utilització d'aquest dos punts es poden mostrejar tant el corrent d'entrada del reactor biològic com el corrent de sortida. La taula 4-8 mostra el llistat dels diferents paràmetres que s'analitzaran de la fase líquida així com la seva freqüència de mostrejos en les diferents etapes d'operació.

Taula 4-8: Freqüència de mostreigs de la fase líquida

Paràmetre	Posada en marxa	Estacionari	Exp. Puntuals	Punts Mostreigs
Temperatura	1 / dia	2 / setmana	1 / dia	C y D
Oxigen dissolt	1 / dia	2 / setmana	1 / dia	C y D
Concentració de amoni	1 / dia	2 / setmana	1 / dia	C y D
Concentració de nitrat	1 / dia	2 / setmana	1 / dia	C y D
Concentració de nitrit	1 / dia	2 / setmana	1 / dia	C y D
pH	1 / dia	2 / setmana	1 / dia	C y D

També es disposa de punts de mostreig en el decantador (E i F) que permeten realitzar la caracterització del corrent de sortida del decantador i del corrent de recirculació, respectivament. La figura 4-14, mostra una visió tant frontal com posterior de la planta pilot on s'han identificat els principals equips i els punts de mostreig, descrits anteriorment.

Capítol 4: Disseny d'equips i del sistema de control d'una planta pilot per al tractament d'emissions d'alta càrrega d'amoniac

Taula 4-9: Velocitats de desnitrificació per a diferents sistemes

Sistema	T (°C)	Velocitat kg N·Kg ⁻¹ SSV·d ⁻¹	Desnitrificació kg N·m ⁻³ ·d ⁻¹	Treball
Biomassa en suspensió	20	0.18	---	(Hasselblad and Hallin 1998)
Biomassa en suspensió	---	---	0.13	(Von Ahnen et al. 2021)
Biomassa immobilitzada	35	---	2.1	(Dong et al. 2017)
MBR	25	---	0.7	(Zhang et al. 2013)
SBR	23	0.13-0.25	---	(Torà et al. 2011)
SBR	28	0.4	---	(How et al. 2021a)

Com es pot observar en la taula 4-9 les velocitats de desnitrificació trobades en la bibliografia són molt amples, amb un rang que va de 0.18 a 0.4 kg N·Kg⁻¹ SSV·d⁻¹ i de 0.13 a 2.1 en cas de referenciar-se al volum del reactor. Per a poder realitzar el dimensionat del tanc de desnitrificació s'han realitzat les següents suposicions (utilitzant valors conservadors de la taula 4-9).

- La velocitat de nitrificació és igual a \blacksquare kg N·kg⁻¹ SSV·d⁻¹.
- La concentració de fangs en el reactor és de \blacksquare kg SSV·m⁻³.
- La quantitat de nitrogen a tractar és de \blacksquare kg N-NH₄·h⁻¹.

D'aquesta manera s'obté que el volum del reactor desnitrificant és (equació (4-33)):

$$\frac{\blacksquare \text{ kg N} - \text{NH}_4}{h} \cdot \frac{\text{kg SSV} \cdot d}{\blacksquare \text{ kg} - \text{N}} \cdot \frac{24 \text{ h}}{1 \text{ dia}} \cdot \frac{1 \text{ m}^3}{\blacksquare \text{ kg SSV}} = \blacksquare \text{ m}^3 \quad (4-33)$$

Metropolitana de Barcelona en el tractament de la fracció resta i 7 municipis en el cas de la FORM (Fracció Orgànica dels Residus Municipals), de l'àrea metropolitana de Barcelona. La planta entrà en funcionament el novembre del 2011 i ocupa una superfície de 11.46 hectàrees.

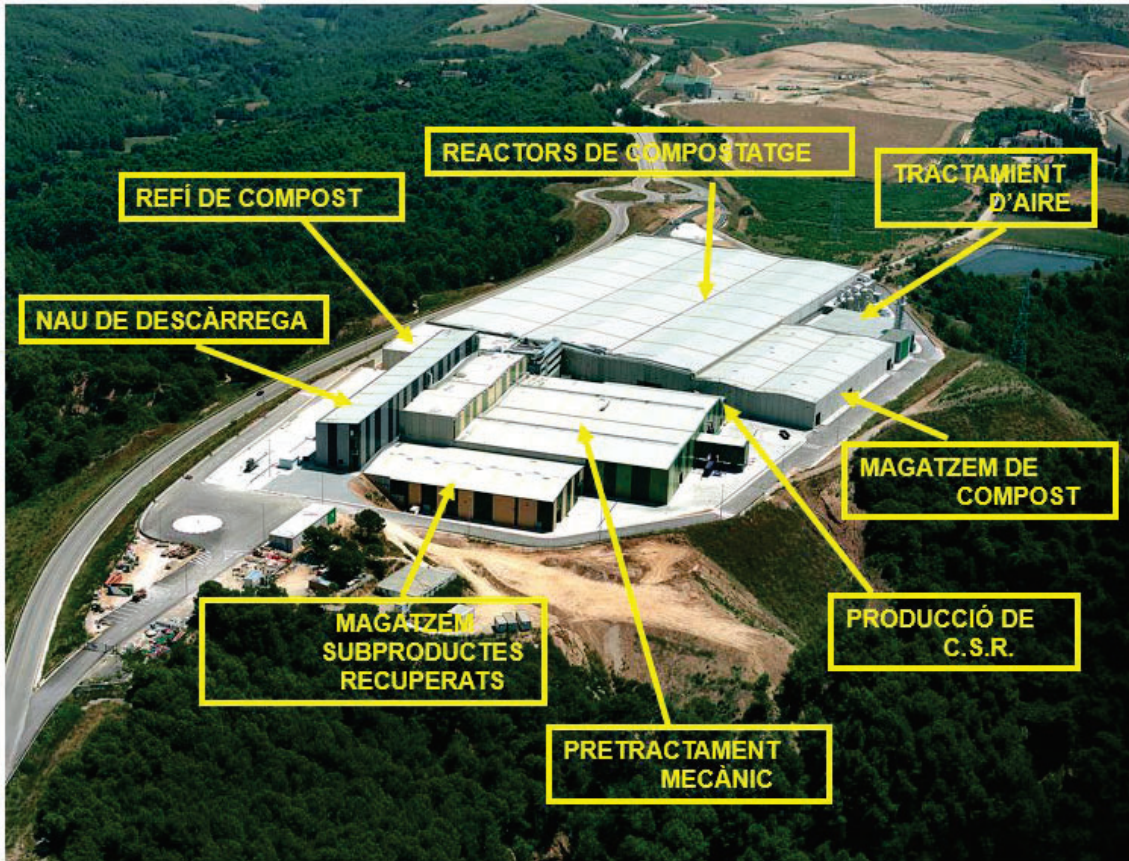


Figura 4-17: Vista aèria de l'Ecoparc 4 (font: Consorci Ecoparc)

La planta té una capacitat de tractament de residus de $400000 \text{ Tn} \cdot \text{any}^{-1}$. En l'any 2020 es varen tractar 75000 Tn de fracció FORM i 280000 Tn de la fracció resta. A partir del tractament d'ambdues fraccions es produeixen unes $16500 \text{ Tn} \cdot \text{any}^{-1}$ de compost i $50000 \text{ Tn} \cdot \text{any}^{-1}$ de material bioestabilitzat. A part de la valorització de la fracció orgànica a la planta també es fa el triatge i valorització de materials plàstics, paper, metalls i vidre. La recuperació i valorització de materials representa un 54% del total d'entrades de la planta. La figura 4-18 mostra un esquema de les diferents parts que conformen l'Ecoparc, així com la ruta que segueixen les diferents fraccions un cop són rebudes en les instal·lacions.

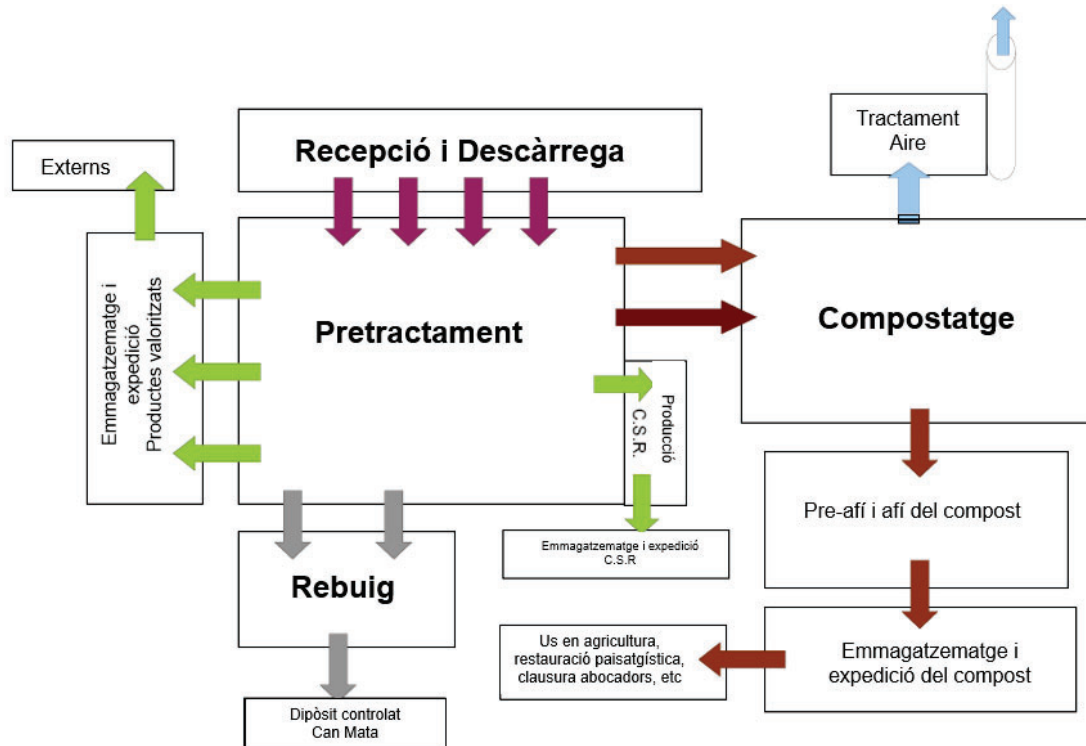


Figura 4-18: Esquema de les instal·lacions de l'Ecoparc 4 (font: Consorci Ecoparc)

El procés de compostatge a l'Ecoparc 4 es duu a terme en continu, en una nau que conté tres reactors de 168x28x2 m. Dos d'ells s'utilitzen per a fer el tractament biològic de la matèria orgànica procedent de la fracció resta, mentre que el tercer s'utilitza pel tractament biològic de la FORM. A la part inferior del reactor es poden trobar els tubs d'aspiració d'aire, que permeten l'aeració de la biomassa i els tubs de recollida de lixiviats. El volteig de la biomassa es fa mitjançant cargols d'Arquímedes, situats en un pont grua.

El reactor 1 és l'encarregat de realitzar la fermentació de la matèria orgànica procedent de la fracció resta. El temps de residència mínim en aquest reactor és de 2 setmanes. El material sortint d'aquest reactor es porta al reactor 2 on es produeix la maduració del material bioestabilitzat. El material estarà en aquest reactor un mínim de 4 setmanes. El compostatge de la matèria orgànica procedent de la fracció FORM es realitza en el reactor 3, el qual té un temps de residència mínim de 6 setmanes. Tot el material sortint dels reactors 2 i 3 es fa passar per un *trommel* i un cicló, per a eliminar les impureses, abans de ser transportat a la zona d'expedició.

Capítol 4: Disseny d'equips i del sistema de control d'una planta pilot per al tractament d'emissions d'alta càrrega d'amoniac

Amb la finalitat de reduir les emissions de contaminants gasosos produïdes durant el procés de compostatge, la instal·lació compta amb un sistema de tractament i depuració de gasos amb una capacitat de $400000 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ($250000 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ d'aire ambiental de la nau de compostatge, $100000 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ d'aire procedent de l'aspiració dels reactors i $50000 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ d'aire ambiental dels magatzems de compost i material bioestabilitzat). El sistema està format per una primera sitja d'humidificació on es mesclen tots els corrents d'aire mencionats anteriorment i on s'eliminen una part dels sòlids en suspensió. A continuació l'aire es fa passar pels rentadors àcids, per a l'eliminació de l'amoniac. A continuació es fa passar el gas per un rentador bàsic per a l'eliminació de sulfur d'hidrogen (tot i que actualment aquest equip està en desús per no detectar aquest contaminant en el gas a tractar). Finalment el gas es fa passar per un biofiltre de torba de 4000 m^3 per a l'eliminació de COVs.

Per tal de poder connectar la planta pilot a un corrent de gasos industrials i estudiar el seu funcionament sota condicions reals, es va utilitzar un dels conductes de ventilació de l'aspiració dels túnels de compostatge. La connexió es va realitzar just abans de l'entrada a la sitja d'homogeneïtzació. La taula 4-10 mostra les principals característiques del gas a tractar.

Taula 4-10: Caracterització del gas a tractar

Paràmetre	Valor
[NH ₃] ppm _v	250-330
[COVs] ppm _v	95-130
Humitat%	99
Temperatura °C	42-50

Capítol 5: Estudi i optimització del procés d'absorció de l'amoniac en un biorentador

Resum

En aquest capítol s'avalua una columna d'absorció pel tractament d'altres càrregues d'amoníac, com a primera etapa del tractament biològic mitjançant un bioentador. El sistema es va testejar entre un pH de 6 i 8, degut a que aquest és el rang òptim pel desenvolupament de la biomassa nitrificant. S'ha estudiat l'efecte de la concentració de l'amoníac i els cabals de la fase gas i la fase líquida en l'eficiència d'eliminació. També s'ha estudiat el possible efecte de la presència de nitrit i nitrat en la capacitat d'absorció del sistema, ja que aquestes espècies són produïdes durant l'oxidació biològica de l'amoníac.

A banda dels experiments descrits anteriorment, els quals es van desenvolupar a escala laboratori, també s'ha realitzat un estudi de la capacitat d'absorció d'una columna pel tractament de les emissions procedents d'una planta de compostatge de residus urbans a una escala industrial. En aquesta configuració es va estudiar el co-tractament de l'amoníac i COVs. En aquest cas la capacitat d'absorció es va avaluar en funció de l'EBRT i de la càrrega hidràulica.

5.1 Introducció

Tradicionalment, s'han utilitzat mètodes fisicoquímics pel tractament de les emissions gasoses procedents de les instal·lacions industrials. Entre les tecnologies més habituals pel tractament de les emissions gasoses, destaquen els filtres de carbó actiu, els rentadors o la incineració. Tanmateix, aquests tractaments porten associat un alt cost operatiu així com la generació de corrents contaminants secundaris, que calen ser tractats i eliminats (Dorado et al. 2015). Degut a les seves altes eficiències en el tractament de l'amoníac, els rentadors o *scrubbers* són una de les tecnologies més àmpliament utilitzades pel tractament de les emissions industrials. No obstant, per aconseguir aquesta altes eficiències és necessari operar la columna d'absorció a pH moderadament àcids (Majd et al. 2015). Per aquesta raó, aquest tipus d'instal·lacions tenen associat un alt consum d'àcid (per exemple sulfúric), amb el cost econòmic i ambiental que això representa i la perillositat que comporta (Dimitriou et al. 2016). Per aquesta raó, en les últimes dècades, el tractament biològic de corrents d'aire amb altes càrregues d'amoníac ha vist incrementat el seu interès. La reducció o eliminació del corrent secundari a tractar i la reducció del costos operacionals són els principals avantatges dels tractament biològics en vers els tractaments fisicoquímics.

Els tractaments biològics han demostrat ser efectius en aplicacions comercials o industrials, oferint una alternativa econòmicament viable, pel tractament de cabals elevats amb baixa o moderada concentració d'amoníac (Yasuda et al. 2009). No obstant, a diferència dels processos fisicoquímics, que operen a pH baixos (donades les característiques bàsiques de l'amoníac). En el cas de la utilització de tècniques biològiques s'ha de treballar a pH propers a la neutralitat. Així es pot evitar la inactivació de la biomassa encarregada de l'oxidació del contaminant. Aquesta diferència en el pH d'operació comporta que la informació existent a la literatura pel tractament de l'amoníac mitjançant rentadors, no es pot adaptar fàcilment a les condicions d'operació de les tècniques biològiques.

Tot i que en la bibliografia es poden trobar alguns treballs que estudien el comportament dels rentadors operats a pH lleugerament àcids (pH 2), la informació en aquest àmbit continua sent escassa i pràcticament sempre són estudis fets a escala laboratori i amb efluents sintètics. D'altra banda, les concentracions d'amoníac estudiades sempre es troben en el rang de les emissions habituals en instal·lacions ramaderes, és a dir, concentracions compreses entre 30-60 ppm_v (Ashtari et al. 2016). Per contra no hi ha

estudis per a altes concentracions d'amoniac, com podrien ser les emissions de les plantes de compostatge (fins a 300 ppm_v) i amb la presència d'altres compostos, com podrien ser els COVs.

Malgrat que en les tècniques biològiques les rutes metabòliques que porten a l'oxidació de l'amoniac (o amoni un cop es troba en la fase líquida) a nitrit i nitrat són diferents de les reaccions químiques que tenen lloc en els processos fisicoquímics, en ambdós casos la primera etapa consisteix en la transferència del contaminant de la fase gas a una fase líquida (Pagans et al. 2006). Per aquest motiu és important tenir correctament caracteritzada aquesta fase en les condicions de treball típiques dels sistemes biològics (pH neutre), que disten molt de les condicions de treball de les tècniques fisicoquímiques (pH àcid). També és important tenir caracteritzat l'efecte que poden tenir els productes de l'oxidació biològica (fonamentalment nitrat i/o nitrit) de l'amoniac (Melse and Mol 2004) en l'absorció d'aquest. Com que en moltes ocasions, les emissions d'amoniac vénen acompanyades d'altres contaminants, com per exemple els COVs, com es pot observar habitualment en les emissions procedents de plantes de compostatge (Dhamodharan et al. 2019), també cal avaluar els possibles efectes adversos que tenen aquests compostos en la capacitat d'absorció de l'amoniac.

L'objectiu d'aquest capítol és el d'avaluar la capacitat d'absorció de la columna de tractament d'amoniac d'un bioentador. Amb la finalitat d'optimitzar el procés d'absorció s'ha avaluat els efectes de diferents paràmetres claus en el tractament de l'aire com són l'EBRT, la concentració d'entrada d'amoniac, el pH i el cabal de líquid sobre la capacitat de tractament de la columna. També s'han estudiat els possibles efectes sobre la capacitat d'absorció de la columna deguts a la presència de nitrit i nitrat. Per altra banda, amb la finalitat d'avaluar l'efecte d'una mescla de gasos (emissions conjuntes d'amoniac i COVs) en l'etapa d'absorció d'un bioentador s'ha operat una planta pilot pel tractament d'efluents reals precedents d'una planta de compostatge de residus urbans.

5.2 Materials i mètodes

5.2.1 Descripció de la planta d'absorció d'amoníac a escala laboratori

La figura 5-1 mostra una representació esquemàtica de la planta utilitzada per a la realització dels experiments d'absorció. El volum de la columna és de 0.8 L, la columna està construïda amb un tub de PVC transparent amb un diàmetre de 6.3 cm i una alçada de 27 cm. El volum del tanc reservori és de 3 L. A la sortida del reservori es va disposar una vàlvula (6) per a mantenir el nivell del líquid a l'interior del tanc constant durant tota la fase d'experimentació, el nivell de líquid es va mantenir constant a 1 L. El gas sintètic a tractar es va preparar mesclant aire comprimit amb amoníac pur (procedent d'una bombona de gas líquat) (amoníac TT 98%, Linde, Espanya) i controlats per dos cabalímetres massics (El-Flow Select, Bronkhorst, Holanda) El cabalímetre massic encarregat de controlar el cabal d'aire (5) té un rang de 0-50 L·min⁻¹. El cabalímetre encarregat de controlar el cabal d'amoníac (4) té un rang de 0-0.5 L·min⁻¹. La concentració d'amoníac es va monitoritzar utilitzant un sensor electroquímic (NH₃) (NH₃ 3E1000SE, Euro Gas, UK). El sensor es va instal·lar en el corrent de gas de sortida. La fase líquida ajustada als diferents pH estudiats (6-8) es va preparar en un tanc (1) apart (25 L) i es va connectar a la columna d'absorció utilitzant una bomba peristàltica (2) (Masterflex L/S, Code Palmer). La conductivitat elèctrica (CE) (Multi 3420, WTW, Alemanya) de la fase líquida es va mesurar en línia en el corrent de sortida, un cop la fase líquida ha passat per la columna.

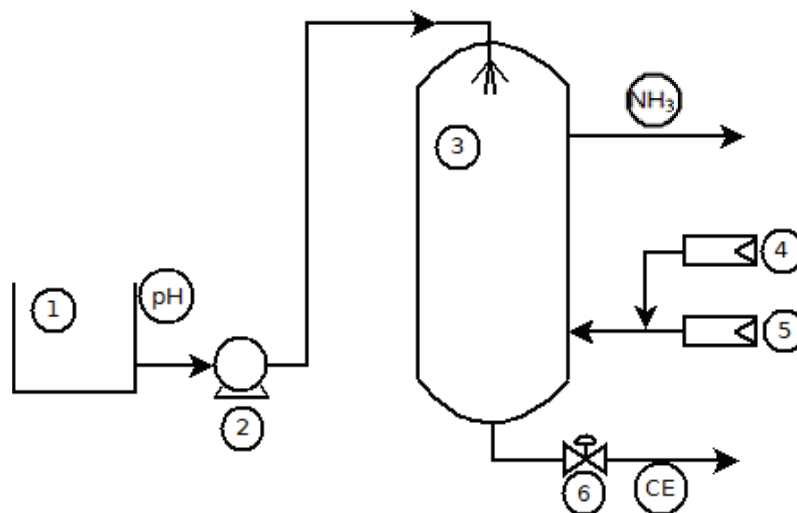


Figura 5-1: Planta d'absorció. 1: Tanc de 25 L; 2: Bomba peristàltica; 3: Columna; 4: Cabalímetre massic NH₃; 5: Cabalímetre massic aire; 6: Electrovàlvula

Per a estudiar les capacitats de la columna es van realitzar dues sèries d'experiments. En la primera fase, es van estudiar l'eficiència d'eliminació de la columna d'absorció a diferents cabals de líquid i de gas, diferents concentracions de NH_3 d'entrada i diferents pH. Com a medi absorbent es va utilitzar aigua destil·lada, ajustant-ne el pH utilitzant HCl i NaOH. La taula 5-1 mostra un resum dels rangs dels diferents paràmetres utilitzats en aquests experiments. El rang de cabals de gas utilitzat permet treballar a un EBRT entre 1-5 s corresponent als EBRT típics dels rentadors i als EBRT més petits observats en els processos de biofiltració (Majd et al. 2015; Melse and Hol 2017). El cabal de líquid es va escollir per a operar amb una relació L/G (la relació L/G es defineix com la relació que hi ha entre el cabal de la fase líquida i la fase gas) entre 0.001-0.06, valors que es troben dintre del rang d'operació dels rentadors químics i dels biofiltres percoladors pel tractament d'amoníac (Jafari et al. 2018; Morral et al. 2021). Com que el nitrit i nitrat són produïts com a productes durant la degradació biològica de l'amoníac, és important conèixer els efectes que aquestes espècies poden tenir en el procés d'absorció, ja que en un biorentador es poden trobar altes concentracions d'aquests compostos, així és possible trobar biofiltres percoladors operats amb concentracions superiors a 1000 ppm N-NO_2^- (Blázquez et al. 2017). Per a la realització d'aquesta sèrie d'experiments es va utilitzar la concentració de nitrogen en forma de nitrit a la qual es produeix inhibició de biomassa, ja que en un biorentador sempre cal operar a concentracions inferiors a aquest llindar. En la segona sèrie d'experiments la concentració de NH_3 es va fixar en un valor d'entrada de 250 ppm_v, i un EBRT d'1.7 s. El rang del cabal del líquid utilitzat estava entre el rang de 0.06 i 0.6 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$, el que correspon a una relació L/G de 0.002 i 0.02 respectivament.

Taula 5-1: Resum dels paràmetres operacionals en els experiments d'absorció

Paràmetre	Rang
Cabal de gas ($\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$)	10-50
Cabal de líquid ($\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$)	0.1-0.6
pH	6-8
Concentració de nitrit ($\text{mg N}\cdot\text{L}^{-1}$)	470
Concentració de nitrat ($\text{mg N}\cdot\text{L}^{-1}$)	470
L/G	0.001-0.06
EBRT (s)	1-8

Quan hi ha un gran nombre de paràmetres a analitzar a través d'experimentació, es fa necessari trobar una metodologia que permeti optimitzar el nombre d'experiments a realitzar, aconseguint d'aquesta manera reduir el temps d'investigació i millorant la qualitat de la informació generada amb el conseqüent estalvi econòmic (Rappaport et al. 1998). Així, cal establir un bon disseny d'experiments, el qual permet comprovar l'efecte de la variació dels diferents factors en el comportament del sistema. Com a factor s'entén tota aquella variable independent del sistema.

En el present estudi els factors definits per tal de realitzar el disseny d'experiments són:

- La concentració d'entrada del contaminant a tractar (NH₃) en ppm_v.
- El cabal de la fase líquida en L·min⁻¹.
- El cabal de la fase gas en L·min⁻¹.

Malgrat que es podrien haver definit diferents variables per incloure en el model, com ara la temperatura de treball, el material de rebliment, l'efecte de diferents espècies dissoltes en la fase líquida, entre d'altres, es va decidir utilitzar únicament tres factors (els que es consideren més rellevants), ja que d'aquesta manera es facilita la seva representació gràfica i la discussió dels resultats. Com a variable de sortida o resposta s'ha utilitzat la capacitat d'absorció del contaminant. Els experiments es van repetir per als diferents pH que componen el rang d'estudi (6, 7 i 8). S'han estudiat aquest valor de pH degut a que en el cas dels tractament biològic de l'amoníac és aconsellable treballar a pH pròxims a la neutralitat (Kanagawa et al. 2004; Yang et al. 2014b).

El model estadístic de resposta de segon ordre o quadràtica completa va ser l'escollit per a l'ajust de les dades experimentals. Aquest model està definit com (Montgomery 1991):

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^K \beta_i X_i + \sum_{i=1}^K \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^{K-1} \sum_{j=1+i}^K \beta_{ij} X_i X_j \quad (5-1)$$

On y és la variable dependent (percentatge d'absorció), β són els coeficients del model, X són les variables independents del model o factors (en aquest cas són la concentració de NH₃, el cabal de gas i el cabal de líquid), l'identificador dels índex està establert per i i j , K és el nombre de variables independents, en aquest cas 3. Aquesta expressió permet la localització de màxims i mínims del domini avaluat, d'aquesta manera es poden localitzar fàcilment la combinació de factors que resulten en el millor rendiment del sistema. Malauradament, per a la determinació dels coeficients del model no va ser possible la

utilització d'un disseny factorial de dos nivells (2^K), ja que aquests no permeten observar els efectes de curvatura, es a dir, canvis en la tendència del pla. Una possible solució a aquesta limitació és la d'ampliar els plans dels factors a 3^K . Malgrat això, aquest augment en el nombre de nivells, intrínsecament comporta un augment del nombre d'experiments que cal realitzar.

Una possible solució a aquesta problemàtica pot ser la utilització de plans compostos (Box and Wilson 1951). La figura 5-2 mostra una representació esquemàtica del disseny d'experiments de plans compostos. El principal avantatge d'aquest disseny d'experiments és que són rotables, és a dir, la variabilitat de les respostes predites està influenciada per la distància del punt al centre del rang i no pas a la direcció d'aquest. El que indica que la precisió del model serà constant en totes les direccions.

En contrapartida, aquest disseny d'experiments no presenta ortogonalitat, o dit d'una altra manera, es pot observar que es produeix una col·linealitat entre els coeficients del model. Aquestes limitacions es poden superar amb la correcta elecció del nombre d'experiments, en el cas d'un disseny multifactorial de tres factors el nombre d'experiments a realitzar és de 20. La taula 5-2 i la taula 5-3 mostren el disseny d'experiments per a la metodologia escollida i la codificació per a les condicions de pH 6, respectivament. Els valors de $\pm\alpha$ representen els valors extrems de cada una de les variables utilitzades.

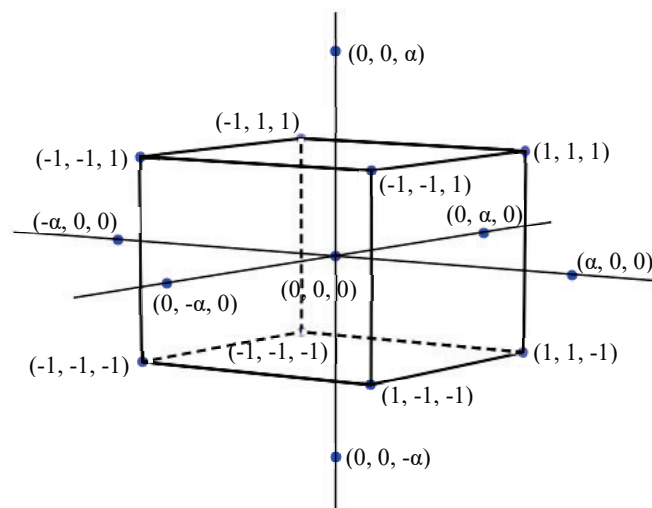


Figura 5-2: Representació esquemàtica dels plans compostos

Les dades obtingudes dels experiments es van ajustar a una superfície de resposta (malla 3D). Per a realitzar l'ajust del model es va utilitzar un anàlisi de regressió lineal multivariable. La rellevància de cada coeficient del model es va avaluar utilitzant un programa estadístic (Minitab 16). Tots els coeficients no rellevants pel model foren eliminats i es tornà a ajustar el model. Per a valorar la rellevància dels factors es va realitzar una anàlisi de variàncies i es van descartar aquells valors que tinguin un valor p superior a 0.05 (interval de confiança del 95%). Aquest procés es va repetir fins que tots els coeficients en el model eren rellevants. Un cop ajustat el model, es van realitzar els gràfics utilitzant la llibreria Matplotlib 3.0.2 (Python 3.7). Els paràmetres utilitzats per a la representació del model van ser l'EBRT, la concentració d'amoníac i la velocitat del líquid. El model es va ajustar per a diferents valors de pH, en aquest cas es va ajustar a 6, 7 i 8.

Capítol 5: Estudi i optimització del procés d'absorció de l'amoníac en un bioreactor

Taula 5-2 Taula resum del disseny d'experiments

	[NH ₃] (ppm _v)	G (L·min ⁻¹)	L (L·min ⁻¹)
Nº experiment	X_1	X_2	X_3
1	+1	+1	+1
2	+1	+1	-1
3	+1	-1	+1
4	+1	-1	-1
5	-1	+1	+1
6	-1	+1	-1
7	-1	-1	+1
8	-1	-1	-1
9	+ α	0	0
10	- α	0	0
11	0	+ α	0
12	0	- α	0
13	0	0	+ α
14	0	0	- α
15	0	0	0
16	0	0	0
17	0	0	0
18	0	0	0
19	0	0	0
20	0	0	0

Capítol 5: Estudi i optimització del procés d'absorció de l'amoníac en un biorentador

Taula 5-3 Codificació dels valors dels experiments

	[NH ₃] (ppm _v)	G (L·min ⁻¹)	L (L·min ⁻¹)
Nº experiment	X_1	X_2	X_3
1	325	16.5	0.49
2	325	16.5	0.21
3	325	37.5	0.49
4	325	37.5	0.21
5	175	16.5	0.49
6	175	16.5	0.21
7	175	37.5	0.49
8	175	37.5	0.21
9	400	27	0.35
10	100	27	0.35
11	250	8	0.35
12	250	48	0.35
13	250	27	0.63
14	250	27	0.065
15	250	27	0.35
16	250	27	0.35
17	250	27	0.35
18	250	27	0.35
19	250	27	0.35
20	250	27	0.35

5.2.2 Estudis d'absorció amb efluent reals

A part dels experiments d'absorció que es van realitzar a escala laboratori, també es va voler estudiar l'absorció d'amoníac amb efluent reals, procedents d'una planta de compostatge de residus urbans (Ecoparc 4, Hostalets de Pierola). En aquesta ocasió a part de l'amoníac (300-400 ppm_v), en el corrent gasós també hi havia presència de COVs (100-175 ppm_v) així com partícules en suspensió. La taula 5-4 mostra el rang de valors utilitzats per aquests experiments, tant del cabal de gas com del cabal de la fase líquida. Els experiments s'han realitzat tant per a pH 6 com a 8, ja que són els dos extrems del rang de pH en que es pot operar de manera òptima el bioreactor.

Taula 5-4: Condicions d'operació dels experiments d'absorció d'efluent reals

Paràmetre	Rang
Cabal de gas (m ³ ·h ⁻¹)	■
EBRT (s)	■
Cabal de líquid (m ³ ·h ⁻¹)	■
Càrrega hidràulica (m ³ ·m ⁻² ·h ⁻¹)	■
pH	6-8

La columna utilitzada en aquests experiments és la mateixa que la descrita en el capítol 4. El pH de la fase líquida es regulà mitjançant una sonda de pH (CRI5333, Crison, Espanya). Com a líquid absorbent es va utilitzar aigua de xarxa de la pròpia planta de compostatge ajustant-ne el pH. Com a solució àcida es va utilitzar àcid sulfúric al 45% (Barcelonesa, Espanya) i com a solució alcalina es va utilitzar hidròxid de sodi al 25% (Barcelonesa, Espanya). La concentració d'amoníac es va determinar mitjançant un sensor electroquímic (GasAlertMicro 5, Honeywell, USA). La concentració de COVs en la fase gas es va mesurar mitjançant un sensor portàtil de fotoionització PID (Tiger, Ion, UK).

5.3 Resultats i discussió

5.3.1 Absorció a escala laboratori

Com que l'objectiu final del procés estudiat en aquesta tesi és l'oxidació biològica de l'amoníac, el pH d'operació juga un paper important tant en la fase d'absorció com en l'operació del bioreactor, ja que afecta directament tant en les cinètiques de degradació com en la transferència de matèria. Per aquesta raó, és important mantenir el pH global del sistema a valors pròxima a 7, ja que aquest és el rang òptim (de 6 a 8) pel correcte desenvolupament de la biomassa. La figura 5-3 mostra la representació en 3D del model comentat anteriorment en els diferents pH d'operació.

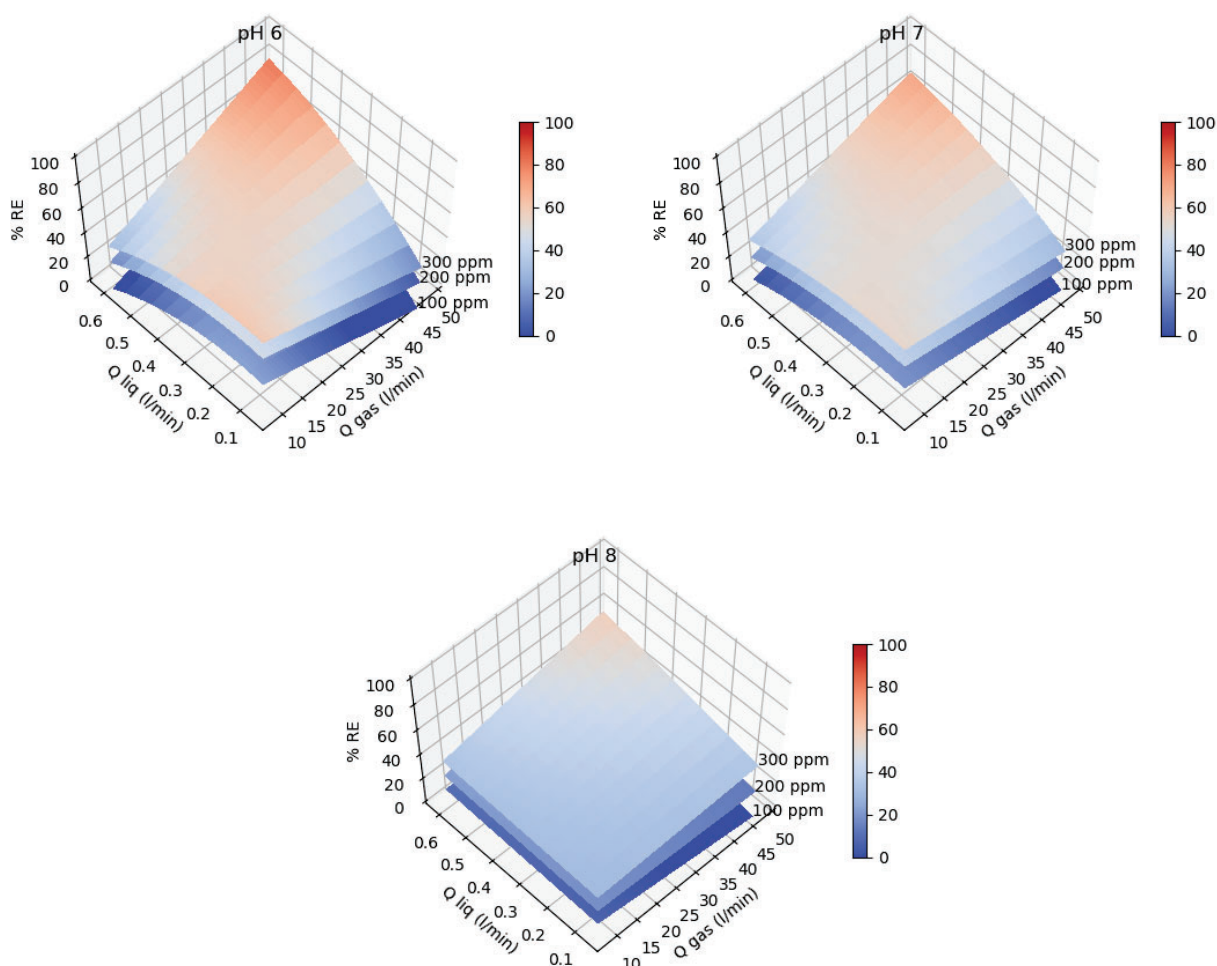


Figura 5-3: Representació de la RE del sistema en funció del cabal de gas, cabal de líquid, pH i concentració d'amoníac

En la figura anterior es pot veure com un increment del pH representa una disminució en el rendiment general (RE) del sistema. Quan s'estudia el comportament del sistema treballant a la màxima concentració d'entrada d'amoníac (300 ppm_v) l'eficiència més baixa s'obté en treballar a un pH de 8 amb un corrent de gas de 10 L·min⁻¹ i un corrent

de líquid de $0.1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ (L/G 0.01), arribant a una RE del 35%. Per altra banda, a mesura que es va disminuint el pH es pot observar un augment de la capacitat d'eliminació del sistema, per a les mateixes condicions. Així es poden observar com les eficiències augmenten fins al 50% i el 60%, per a pH de 7 i 6 respectivament.

No obstant això, tot i mantenir la mateixa relació de L/G , però augmentant els cabals a $0.6 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ i a $50 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ per la fase líquida i gas respectivament (L/G pròxima al 0.01), es pot observar que l'eficiència del sistema augmenta considerablement. Així es poden aconseguir eficàcies del 80%, 70% i 55%, per a pH de 6, 7 i 8, respectivament. Cal destacar que aquests valors són els màxims observats per a cada un dels pH estudiats i per a les diferents configuracions possibles. Aquest fenomen indica que el cabal de líquid absorbent juga un paper clau en l'augment de l'eficiència del sistema, i que operant a relacions de L/G pròximes al 0.01 s'obtenen els millors resultats. Això podria indicar que un augment dels cabals tant de la fase gas i líquida mantenint una relació L/G de 0.01, la transferència del contaminant de la fase gas a la fase líquida es veu afavorida per una millor mescla de les dues fases, afavorint així la transferència de matèria del contaminant. Les dades també mostren que el pH del líquid absorbent és el paràmetre més important per a millorar el rendiment del sistema, ja que una disminució de dos punts de pH representa un increment en l'eficiència d'eliminació entre el 40-45%, per a les condicions de treball comentades anteriorment.

En operar dintre d'un mateix pH també es poden observar diferències significatives en termes d'eliminació d'amoníac amb les diferents concentracions de contaminant estudiades. D'aquesta manera, en el cas d'operar amb un pH de 6 es pot observar que per a concentracions d'amoníac de 100 ppm_v les eficiències obtingudes es troben en un rang comprès entre el 5-25%, depenent de les condicions de treball. En contrapartida quan la concentració d'amoníac augmenta fins a 300 ppm_v, la capacitat d'eliminació del sistema augmenta fins a valors del 50-80%. Aquest augment de l'eficiència del sistema amb l'increment de la concentració a tractar també s'observa amb els altres pH estudiats. Aquest fenomen pot ser explicat pel fet que la força impulsora del contaminant de la fase gas a la fase líquida és el gradient de concentració (McCabe et al. 2007).

Cal destacar que a mesura que augmenta el pH, les diferències en el percentatge d'eliminació, depenent de la concentració d'entrada del contaminant es va reduint i l'eficiència global del sistema va disminuint. Aquest fenomen pot indicar que a mesura que el pH va augmentant, els paràmetres operacionals del sistema (per exemple la

concentració de contaminant, cabals de gas o líquid), esdevenen menys importants i el factor limitant passa a ser l'equilibri iònic entre l'amoníac i l'amoní. Aquestes observacions concorden amb les fetes per Hirai et al. (2001), els quals van estudiar el comportament de 4 biofiltres percoladors amb diferents materials de rebliment amb pH diferents. En aquest cas van observar que els materials de rebliment amb pH lleugerament àcids mostraven la millor capacitat d'absorció.

El nitrit i el nitrat són subproductes de la degradació biològica de l'amoníac. Sense cap tractament posterior (per exemple desnitrificació) aquests compostos es poden acumular en la fase líquida. Així, es possible trobar concentracions entre $300\text{-}500\text{ mg N-NO}_2\cdot\text{L}^{-1}$ ($0.08\text{-}0.1\text{ mg d'àcid nitrós lliure FAN}\cdot\text{L}^{-1}$) en biofiltres percoladors pel tractament de l'amoníac, les quals poden tenir un efecte inhibitori sobre el procés de nitrificació (Dorado et al. 2015). És per aquesta raó que conèixer els possibles efectes que poden tenir aquestes espècies en la capacitat d'absorció del líquid absorbent esdevé un paràmetre clau pel correcte funcionament de la columna d'absorció d'un bioentador. Com que a partir de les concentracions mencionades anteriorment es comença a produir la inhibició del procés, aquestes seran les concentracions que es consideren màximes en aquest treball per al procés de tractament d'amoníac. Amb la finalitat d'estudiar els possibles efectes d'aquestes espècies es va preparar una solució de $470\text{ mg N}\cdot\text{L}^{-1}$, tant pel nitrit (NO_2^-) com pel nitrat (NO_3^-). En aquest cas el pH de la solució es va ajustar a 6, degut a que va ser el pH que millors resultats va mostrar en els experiments anteriors. La figura 5-4 mostra la relació entre la capacitat d'absorció i la relació L/G per a les diferents solucions estudiades. Tot i que en els experiments previs d'absorció es van realitzar amb una concentració d'amoníac de fins a 400 ppm_v en aquests experiments es va utilitzar una concentració de 250 ppm_v , ja que aquesta és la concentració que representa el valor mig del rang estudiat.

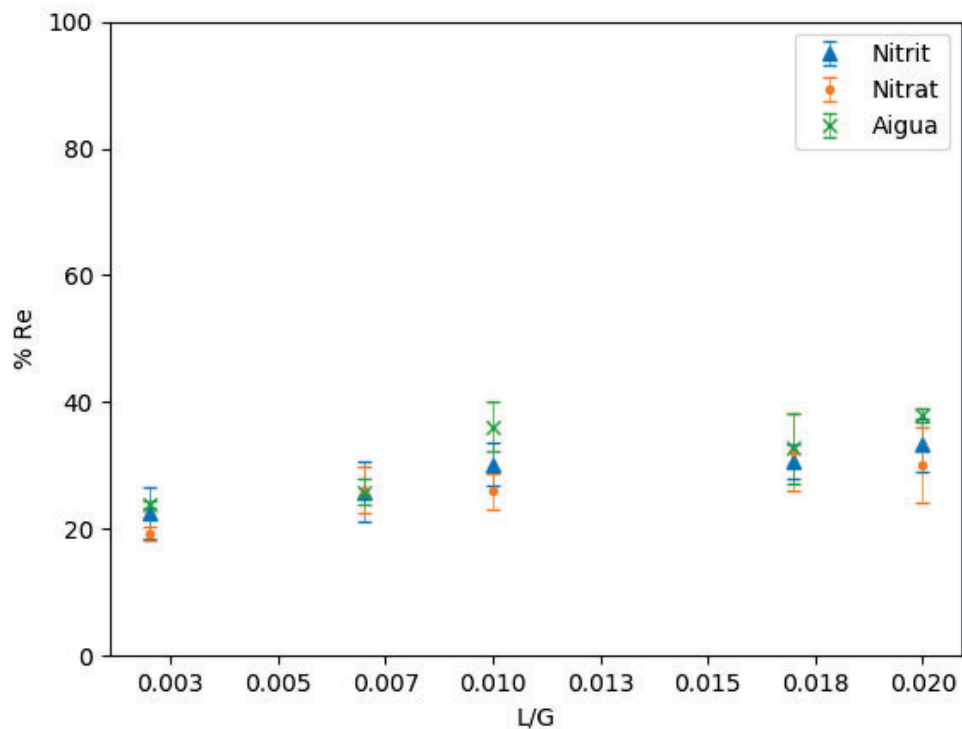


Figura 5-4: Efectes del nitrit i nitrat en la capacitat d'absorció a pH 6

En aquest cas la màxima RE obtinguda correspon al 30%, quan s'utilitza una relació L/G del 0.01. Per a relacions de L/G superiors a aquestes (fins a una L/G de 0.02), no s'observa cap augment significatiu de la RE en augmentar la L/G. Per altra banda, al reduir la L/G de 0.01 fins al 0.001 es pot observar com la RE decau fins a valors del 20%. D'aquesta manera la tendència global del sistema es podria separar en dos rangs, en el primer d'ells, comprès entre les L/G de 0.001 i 0.01, es pot establir una relació directe entre la L/G i la RE. En el segon rang, comprès entre una L/G de 0.01 i 0.02, on no s'aprecia cap augment en la RE en augmentar la L/G.

Com es pot veure en la figura anterior, en el cas de tenir presència de nitrit i nitrat, es pot apreciar una mínima disminució en la capacitat d'absorció de l'amoníac. No obstant aquesta reducció es pot considerar pràcticament irrellevant. Així, per a L/G superiors a 0.01 les RE mitjanes del sistema es troben al voltant del 35% quan s'utilitza aigua pura com a líquid absorbent, mentre que quan hi ha presència de nitrit o nitrat la RE del sistema és del 32%. Aquest fenomen podria indicar que quan l'amoníac és tractat en un biorentador, els possibles efectes en la reducció de l'eficiència del sistema estan més lligats a les possibles inhibicions de la biomassa per altes concentracions de nitrit o amoni

(Anthonisen et al. 1976) i no pas per la reducció de la transferència de matèria en el procés d'absorció.

5.3.2 Estudi d'absorció d'amoníac a escala semi industrial

[Redacted text block]

[Redacted text block]

[REDACTED]

[REDACTED]

5.4 Conclusions

S'ha observat com en el cas del tractament de l'amoníac a alta càrrega la millor relació L/G és de 0.01. Operant amb aquesta relació es poden aconseguir eficiències d'eliminació del 80%, 70% i 55%, per a pH de 6, 7 i 8 respectivament. També s'ha observat com els productes de la degradació de l'amoníac (nitrit i nitrat) no tenen un efecte negatiu en la capacitat d'absorció de l'amoníac, fins a una concentració de 470 mg N·L⁻¹ per ambdós compostos.

En el cas del co-tractament d'amoniac a altes càrregues i COVs amb afluents reals, el pH juga un paper important en la capacitat d'eliminació de l'amoniac, però no té una influència significativa en el cas del COVs. També s'ha observat una relació directa entre la capacitat de tractament de la torre d'absorció i la càrrega hidràulica de la mateixa, a major càrrega hidràulica major és la capacitat d'eliminació d'ambdós contaminants. En el cas concret de l'amoniac aquesta és molt més pronunciada en el cas de treballar a pH 8. Passant d'una absorció mitjana del [REDACTED] per a càrregues hidràuliques de [REDACTED] [REDACTED] respectivament.

Per ambdós compostos quan el EBRT es redueix a valors inferiors [REDACTED] la capacitat de tractament decau de manera considerable. En el cas dels COVs (pH 8 i [REDACTED] [REDACTED]) s'observa com la capacitat d'absorció cau de valors propers al [REDACTED] [REDACTED] En el cas de l'amoniac, per a les mateixes condicions, s'observa com la capacitat d'absorció cau de valors propers al [REDACTED] [REDACTED] fins a valors del [REDACTED]

Capítol 6: Operació d'una planta pilot pel tractament d'altres càrregues d'amoniac a escala semi-industrial

Resum

En aquest capítol es mostren els resultats de l'operació de la planta a escala pilot descrita en el capítol 4 pel tractament de les emissions d'efluents reals d'alta càrrega d'amoníac amb presència de COVs, procedents d'una planta de compostatge, per un període de 16 mesos. L'equip ha estat operat tant com a biofiltre percolador i com a bioentador. Amb la finalitat de poder crear un tractament que comporti zero emissions de nitrogen, també s'ha estudiat la incorporació d'un procés de desnitrificació. Durant aquesta operació es va determinar quin efecte tenien paràmetres claus sobre l'operació, tals com l'EBRT, el pH, la càrrega de contaminant o la relació de C/N sobre el rendiment del sistema. D'aquesta manera es poden establir els límits d'operació per ambdues configuracions (biofiltre percolador i bioentador) en el tractament d'altres càrregues d'amoníac amb presència de COVs.

6.1 Introducció

Les emissions d'amoníac en l'àmbit industrial poden ser molt variades, tant en fonts d'emissió com en rangs de concentracions. Així, es poden trobar emissions d'amoníac en indústries com la metal·lúrgica, plantes de compostatge, petroquímica o alimentària (Ramírez et al. 2009). És per aquest motiu que en les últimes dècades ha augmentat l'interès de les tècniques biològiques pel tractament d'aquestes emissions (Copelli et al. 2017). Per altra banda, les plantes de compostatge han esdevingut la tecnologia més àmpliament utilitzada pel tractament de residus sòlids urbans degut a la seva efectivitat i robustesa (Wu et al. 2011a). Durant el procés de compostatge, les proteïnes, la urea i els àcids grassos són degradats biològicament a amoníac, entre altres compostos. Per altra banda, la matèria orgànica present a les piles de compostatge és degradada en una àmplia varietat de compostos orgànics volàtils (COVs) (Dorado et al. 2015). En aquest sentit, és possible arribar a detectar fins a 500 espècies diferents de COVs en les emissions procedents de les piles de compostatge (Dorado et al. 2014). La composició i quantia de les espècies contaminants procedents de les plantes de compostatge és molt variable i està estretament lligat a les condicions en les que es duu a terme el procés de compostatge. No obstant, és possible establir una concentració mitjana d'amoníac de 300 ppm_v amb pics de concentració que poden arribar a les 1000 ppm_v (Blázquez et al. 2017). Per la seva part, les concentracions de COVs poden arribar fins a valors de 3000 mg C·m⁻³ amb una concentració mitjana de 200 mg C·m⁻³ (Dorado et al. 2015).

En el cas del tractament de les emissions provinents de les plantes de compostatges, s'ha demostrat que les tècniques biològiques poden mostrar rendiments majors a les tècniques fisicoquímiques convencionals (Mao et al. 2006). Les configuracions més àmpliament utilitzades pel tractament d'aquestes emissions són els biofiltres i els biofiltres percoladors. La principal problemàtica a l'utilitzar els biofiltres són els elevats temps de residència de la fase gas requerits (20-180 s) i l'acumulació de subproductes tòxics en el material de rebliment (Jiang and Tay 2010), els quals poden provocar la inhibició de la biomassa amb la consegüent caiguda del rendiment del sistema.

A causa de la seva configuració, els biofiltres percoladors han demostrat ser una bona alternativa per a superar les limitacions observades en els biofiltres i al mateix temps aconseguir millors capacitats de tractament, motiu pel qual han anat guanyant interès pel tractament d'aquestes emissions (Moussavi et al. 2011). Aquesta millora de rendiment és deguda al fet de tenir una fase líquida en constant contacte amb la fase gas afavoreix

l'absorció dels compostos solubles de baix pes molecular, com es el cas de l'amoníac (Chung et al. 2005; Van der Heyden et al. 2016). No obstant, la tecnologia dels biofiltres percoladors és relativament nova en comparació amb els biofiltres convencionals, de manera que encara cal aprofundir en el seu coneixement per a poder demostrar la seva robustesa i efectivitat a l'hora de tractar altres càrregues de contaminant, com pot ser en el cas de les emissions procedents de les plantes de compostatge (Kawase et al. 2014). Així, per a poder accelerar la implementació d'aquesta tecnologia cal millorar-ne el coneixement referent al tractament d'altres càrregues d'amoníac en efluent reals.

Tot i les millores de rendiments respecte als biofiltres, els biofiltres percoladors tampoc estan absents de la possibilitat d'acumulació de productes tòxics que poden acabar produint la inhibició de la biomassa. Per tant es fa necessari buscar tractaments que permetin reduir la concentració d'aquests productes en la fase líquida. Així, amb l'objectiu de reduir les emissions d'espècies nitrogenades, alguns autors han estudiat la possibilitat d'incorporar un procés de desnitrificació. D'aquesta manera s'aconsegueix per una banda evitar l'acumulació dels productes de la degradació biològica de l'amoníac fins a nivells tòxics i per l'altra banda evitar l'emissió de nitrat i/o nitrit en la fase líquida, els quals continuen sent contaminants del medi (Sakuma et al. 2008; Moussavi et al. 2011). També és important remarcar que gran part dels estudis que s'han realitzat en el tractament de les emissions d'amoníac estan fets a escala laboratori i que la informació d'estudis a escala industrial és escassa (Dorado et al. 2015). La principal diferència entre els dos escalats resideix en que a nivell industrial es poden produir fluctuacions en les emissions de contaminant entre el dia i la nit o variar depenent dels torns horaris de les indústries, entre d'altres. Aquestes fluctuacions poden provocar períodes d'escassetat de substrat per a la biomassa, dificultant la possibilitat de sostenir una correcta densitat de biomassa en el reactor (Wu et al. 2011a). A més de la dificultat de tractar les emissions a nivell industrial mencionades anteriorment, també cal tenir present que les emissions procedents de les plantes de compostatge tenen la dificultat afegida de ser una mescla de gasos, com ja s'ha comentat anteriorment, el que afegeix la complexitat de tenir que tractar més d'un contaminant en el mateix reactor (Xue et al. 2010b). Degut a la gran varietat de COVs que es poden trobar en el corrent gasós, el tractament d'aquestes espècies mitjançant tècniques biològiques ha mostrat un rendiment irregular (Juhler et al. 2009). Això posa de manifest que al tractar una mescla de gasos a nivell industrial la

correcta elecció dels paràmetres operacionals juga un paper fonamental en el rendiment del sistema (Van der Heyden et al. 2020).

Com s'ha mostrat anteriorment, i degut a les propietats de l'amoníac, els biofiltres percoladors són una millor elecció pel tractament d'aquest compost en vers als biofiltres convencionals. Tanmateix, en cas de realitzar el co-tractament de l'amoníac i COVs es pot produir una competència per l'oxigen disponible en la biopel·lícula per a realitzar l'oxidació dels compostos a tractar, evitant el tractament complet d'algun d'ells. És per aquesta raó que una configuració tipus bioentador podria ser una bona alternativa en el cas de tractar les emissions procedents de les plantes de compostatge. A diferència del biofiltre percolador, on la biomassa creix sobre el material de rebliment formant una biopel·lícula, en un bioentador la biomassa creix en suspensió en un tanc airejat, evitant així possibles limitacions d'oxigen en el biofilm. Tot i haver demostrat la viabilitat d'aquesta tecnologia per a la dessulfuració del biogàs (San-Valero et al. 2019) en el cas del tractament de l'amoníac la informació al respecte és pràcticament inexistent (Morrall et al. 2021). A les referències existents es tracten baixes concentracions d'amoníac (Hansen and Rindel 1992; Van der Heyden et al. 2016) i no les concentracions que es pot esperar en les emissions de les plantes de compostatge (300 ppm_v).

L'objectiu d'aquest capítol és avaluar tant la configuració de biofiltre percolador com la de bioentador pel tractament de les emissions reals d'alta càrrega d'amoníac amb presència de COVs procedents d'una planta de compostatge en una instal·lació a escala pilot. Així, s'avaluaran els diferents paràmetres operacionals que permetin establir una operació robusta a llarg termini. També s'avalua l'efecte que pot tenir incorporar un mòdul de desnitrificació en el procés global de tractament, així com en la reducció d'espècies nitrogenades (nitrit i nitrat) que es produeixen en la fase líquida.

6.2 Materials i mètodes

La planta pilot utilitzada es descriu en el capítol de disseny i dimensionat (capítol 4). La figura 6-1 mostra un esquema de la planta amb els punts de mostreig tant de la fase gas (A i B) com de la fase líquida (C i D). Els equips marcats en un requadre vermell indiquen els equips que es van utilitzar en l'operació de biofiltre percolador. En el cas de l'operació de bioentador es van utilitzar tots els equips.

WTW, Alemanya). Amb la finalitat d'eliminar les partícules en suspensió es va filtrar la mostra amb filtre de 0.22 µm (Millex Syringe Units PTFE 25 mm, Millipore, Alemanya). Les anàlisis es van dur a terme injectant 2 mL de mostra, utilitzant carbonat de sodi 9 mM com eluent (sodium carbonate anhydrous, ACS, Fisher Scientific, USA), la mescla d'eluent i la mostra es va fer passar a través de la columna amb un cabal d'1 mL·min⁻¹.

En el cas de l'amoni es van utilitzar kits Hach LCK 303 per a la quantificació entre 0-42 mg N-NH₄·L⁻¹ i els kits LCK 302 per a la determinació a un rang de concentracions entre 42-162 mg N-NH₄·L⁻¹. Puntualment també es va utilitzar kits Hach per a la determinació del nitrit (Nitriver 2) i nitrat (Nitriver 5). Els mètodes mencionats anteriorment són mètodes colorimètrics, la lectura d'aquests kits es va dur a terme amb l'espectrofotòmetre DR2800 (Hach, USA) amb una longitud d'ona de 500 i 585 nm, per a la determinació del nitrat i el nitrit, respectivament i a 694 nm per l'amoni.

6.3 Resultats

6.3.1 Operació del biofiltre percolador

6.3.1.1 Determinació de l'efecte del pH

El pH és un paràmetre que influeix de manera significativa en el correcte funcionament dels processos biològics de la degradació de l'amoníac, ja que pot provocar la inhibició de la biomassa (Hartikainen et al. 1996). Aquest paràmetre ha estat àmpliament estudiat a escala laboratori (Ramírez et al. 2009; Kawase et al. 2014). No obstant, només es poden trobar alguns treballs que estudiïn l'efecte d'aquest paràmetre a escala industrial (Wu et al. 2011a; Dorado et al. 2015), tot i que aquests estudis sempre han estat duts a terme durant el tractament de baixes càrregues d'amoníac. Estudis previs han demostrat que per aconseguir la correcta oxidació de l'amoníac és necessari operar a pH pròxims a la neutralitat (Yang et al. 2014b). Per a poder estudiar l'efecte que el pH pot tenir en el tractament de l'amoníac a alta càrrega es va variar el pH d'operació entre el rang 7.5-8.5. També es va avaluar el funcionament de la planta sense control de pH, per a poder veure quina era la tendència natural del sistema. Durant el transcurs dels experiments de pH es va operar el sistema a un EBRT de 5 s. En la figura 6-2 es mostren les concentracions de

Durant aquesta nova etapa l'aigua de subministrament va començar a tenir una quantitat de fang i sòlids importants ($>0.75 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$). A conseqüència d'aquest canvi en la qualitat de l'aigua subministrada el material de rebliment va quedar ràpidament cobert de llots, el que va dificultar la correcta proliferació de la biopel·lícula i el conseqüent tractament dels contaminants. En la figura 6-4 es mostra una imatge del material de rebliment cobert de llots procedent de l'aigua de subministrament que va impedir la correcta proliferació de la biomassa.



Figura 6-4: Material desordenat net (esquerra) i cobert de llots (dreta) després de 40 dies

[Redacted content]

Capítol 7: Estudi d'un MBBR a escala laboratorí pel tractament de l'amoniac

Resum

Degut a la seva configuració els biorentadors poden ser una bona alternativa pel tractament de compostos altament solubles (com l'amoníac). Tanmateix, tot i haver demostrat la seva eficàcia en altres compostos (H_2S), en el cas de l'amoníac la utilització d'aquest sistema segueix estant poc explorada. La finalitat d'aquest capítol és la d'avaluar la robustesa d'aquests sistemes pel tractament de l'amoníac a elevades càrregues. Així com la de comprovar els límits del sistema amb una configuració de biorentador, en que el seu tanc biològic ha estat modificat per a treballar com a MBBR. D'aquesta manera es pot evitar la utilització d'un decantador. Així, s'han determinat la càrrega màxima d'amoníac que pot assolir el sistema i les velocitats màximes de nitritació i nitratació. També s'ha comprovat si és possible utilitzar la conductivitat elèctrica del medi líquid com a un indicador de la concentració de les espècies nitrogenades en el bioreactor de nitrificació.

7.1 Introducció

Tot i que en les passades dècades els tractaments biològics, principalment basats en l'ús de biofiltres i biofiltres percoladors, han demostrat la seva robustesa i fiabilitat a l'hora de tractar les emissions gasoses procedents de diferents fonts industrials, aquestes tècniques segueixen tenint certes limitacions a l'hora de tractar alguns contaminants. En alguns casos es pot produir la inhibició de la biomassa degut al tractament d'altres càrregues de contaminant. Aquest és un fenomen que pot donar-se en el cas del tractament de l'amoníac (Blázquez et al. 2017). Aquest fenomen fa que per a poder tractar aquestes altes concentracions calgui augmentar el volum dels reactors, el que pot comportar que no siguin econòmicament viables. En el cas de tractar compostos altament solubles (com l'amoníac), i degut a la seva configuració en dos etapes (columna d'absorció i bioreactor), els bioreactor, poden ser una potencial tecnologia de tractament (Morrall et al. 2021). No obstant això, en la configuració típica de bioreactor, aquest està format per una torre d'absorció, un tanc biològic i un decantador. La finalitat del decantador és doble; per una banda s'utilitza per a clarificar l'aigua de sortida del sistema i, per l'altre, s'utilitza per a mantenir la concentració de biomassa en el tanc de nitrificació (mitjançant la recirculació interna des del decantador cap al tanc de nitrificació). Per aquest motiu, es requereixen grans àrees per a poder tractar els corrents gasosos amb altes càrregues de contaminant. És per això que es fa necessari buscar noves configuracions que permetin reduir la quantitat d'espai (i equips) necessari pel tractament de les emissions, sense disminuir-ne l'eficiència global.

La problemàtica del volum dels sistemes de tractament també ha estat estudiada en el cas del tractament d'aigües residuals, on en els últims anys han aparegut noves configuracions, amb la finalitat de reduir l'espai necessari pel tractament d'aquestes. Els MBBR (de les seves sigles en anglès *Moving Bed Biofilm Reactor*), són una nova configuració que en els darrers anys han demostrat la seva solidesa a l'hora de tractar una ampla gamma de contaminants de les aigües residuals (benzè, xilè, fenol, amoni, entre altres) mitjançant sistemes compactes (Qaderi et al. 2018; Sonwani et al. 2019). A diferència dels tractaments d'aigües tradicionals on la biomassa es troba en suspensió a l'interior del tanc, en un MBBR la biomassa creix a la superfície del material de reblliment que es troba en constant moviment a l'interior del tanc. Així, aquest tipus de tecnologies combinen els avantatges dels reactors amb biomassa en suspensió i dels reactors de biopel·lícula, ja que el material de reblliment on creix la biopel·lícula es troba en suspensió

i en constant moviment dintre del reactor (Yang et al. 2021). El material de rebliment utilitzat cal que tingui una elevada àrea específica, ja que d'aquesta manera la biopel·lícula pot desenvolupar-se en les zones internes del material de rebliment, com per exemple anells Pall o EPU (Patel et al. 2021; Swain et al. 2020). Amb això s'evita que es pugui produir el desprendiments de la biopel·lícula degut a xocs entre les diferents peces del material de rebliment (Morgan-Sagastume 2018).

Les elevades àrees específiques dels materials de rebliment utilitzats en els MBBR, la qual pot variar des de 200 fins a 2500 m²·m⁻³ (Lariyah et al. 2016), fan que en l'interior dels reactors es pugui aconseguir una alta concentració de biomassa sense la necessitat d'utilitzar un sedimentador, reduint així l'espai ocupat per les plantes de tractament així com el cost inicial d'inversió en equips (Barwal and Chaudhary 2014). Un altre avantatge dels MBBR és que permeten operar amb elevats temps de retenció cel·lular: Això fa que aquests sistemes siguin atractius per a la utilització de microorganismes de baixa velocitat de creixement (Young et al. 2017), com podrien ser els microorganismes implicats en l'oxidació biològica de l'amoniac. De fet, els MBBR són considerats una bona alternativa al procés de nitrificació de les aigües residuals convencionals (Chaali et al. 2018).

De tot el volum de reactor utilitzat, una part d'aquest és omplert amb el material de rebliment. Generalment el percentatge de volum ocupat pel rebliment pot variar entre del 30 a un 70% (Lariyah et al. 2016). Aquest valor correspon al percentatge del volum del reactor buit el qual s'omple amb el material de rebliment. Per a garantir una bona mescla del material de rebliment i evitar que aquest s'acumuli ens les arestes del reactor s'acostuma a treballar amb una relació pròxima al 50% (Zhang et al. 2021a). En alguns casos, amb la finalitat de millorar les característiques mecàniques d'aquests sistemes, es pot ubicar el material de rebliment a l'interior d'una gàbia o cistell giratori (Spennati et al. 2020). D'aquesta manera s'aconsegueix mantenir un líquid perfectament mesclat i al mateix temps es redueixen els xocs entre el material de rebliment, el que pot comportar una reducció de la biomassa que es desprèn del material de rebliment (Chen et al. 2015). D'aquesta manera s'aconsegueix un líquid amb menys biomassa en suspensió, el que comporta una reducció de la biomassa que surt del sistema a través del cabal de sortida de la fase líquida.

Tot i que els MBBR han demostrat la seva robustesa i viabilitat en el tractament biològic d'aigües residuals, la seva possible implementació o adaptació en el tractament de gasos contaminants es troba poc explorada. Aquestes configuracions de bioreactor podrien ser

una bona alternativa de tractament de compostos altament solubles com podria ser l'amoníac. De les diferents configuracions biològiques disponibles pel tractament de gasos, la que mostra millor flexibilitat per a poder incorporar una etapa basada en les característiques dels MBBR són els bioentadors, ja que després de l'etapa d'absorció aquests sistemes compten amb un tanc biològic que pot ser fàcilment assimilable a un procés de tractament d'aigües residuals. La incorporació d'aquestes noves tecnologies en el tractament de gasos podria ajudar a millorar la implementació dels bioentadors pel tractament de gasos, ja que en evitar la necessitat de decantadors ajuda a reduir l'espai ocupat per les plantes de tractament i a reduir els costos inicials d'instal·lació d'aquestes plantes, esdevenint econòmicament més atractives. Independentment del tipus de bioreactor que s'utilitza pel tractament de l'amoníac, cal realitzar un correcte seguiment de les condicions d'operació del reactor per a garantir el correcte funcionament del mateix. Malgrat que paràmetres com l'oxigen dissolt en la fase líquida, el pH o la concentració d'amoni, nitrit o nitrat permeten obtenir una bona caracterització de l'estat del sistema, no sempre es possible disposar de mesures en línia i en continu d'aquest paràmetres, com podrien ser la concentració d'espècies nitrogenades. És per aquesta raó que cal buscar paràmetres alternatius que permetin tenir una idea global de l'estat del sistema de menor complexitat tècnica (Dumont et al. 2020a). En els darrers anys alguns autors han observat com en els biofiltres percoladors és possible establir una relació directe entre la conductivitat elèctrica del líquid i la concentració d'espècies nitrogenades (Melse et al. 2012). Això fa pensar que aquest paràmetre podria ser un indicador ràpid i fiable de l'estat del bioreactor. No obstant això, en el cas del tractament d'altas càrregues d'amoníac mitjançant bioentador segueix estant inexplorada.

L'objectiu d'aquest capítol és el de caracteritzar el comportament d'un bioentador on el seu reactor biològic ha estat dissenyat com un MBBR pel tractament d'altas càrregues d'amoníac. Per a avaluar el comportament del bioentador s'analitzaran paràmetres com la capacitat d'eliminació de l'amoníac, la velocitat de nitrificació o la càrrega màxima assumible pel sistema. També s'avaluarà si es pot establir una relació entre la conductivitat elèctrica del líquid amb la concentració d'espècies nitrogenades en el bioreactor de nitrificació.

7.2 Materials i mètodes

7.2.1 Planta pilot

En la figura 7-1 es mostra una representació esquemàtica del bioentador amb la configuració de MBBR utilitzat en aquests experiments. El sistema consta d'una columna d'absorció amb anells Pall com a material de rebliment i d'un reactor biològic que opera com a MBBR amb cubs EPU, amb una àrea específica de $150 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$, com a material de rebliment.

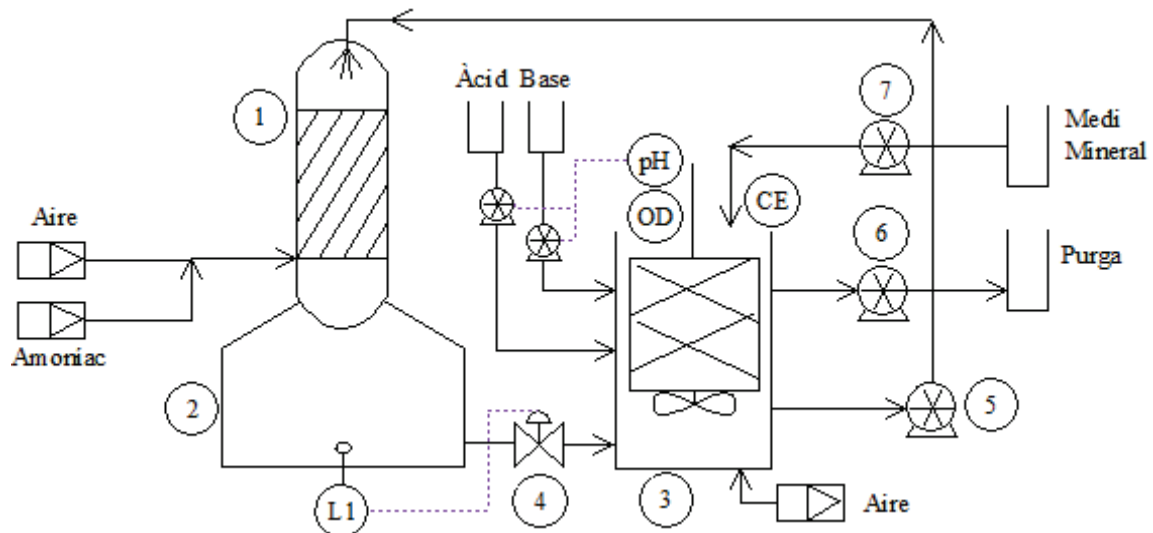


Figura 7-1: Esquema del bioreactor MBBR. 1:Columna; 2:Reservori de la columna; 3:Reactor biològic; 4: Electrovàlvula; 5:Bomba recirculació; 6:Bomba purga; 7:Bomba medi mineral

La columna (1) està construïda amb PVC transparent amb un diàmetre de 63 mm i una longitud de 27 cm amb un volum de material de rebliment de 0.8 L. Com a material de rebliment es van utilitzar anells Pall de polipropilè de 16 mm. El reservori de la columna (2) té un volum de 4 L (15x15x19 cm). Per a garantir que sempre hi havia líquid en el reservori i evitar que el gas es bombollegi directament en el tanc de nitrificació, es va instal·lar un control de nivell en el reservori. L'aire introduït en la columna procedia de la línia d'aire comprimit i el cabal ($11 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, EBRT 4 s) es regulat amb un cabalímetre màssic (El-Flow Select, Bronkhorst, Holanda). Per a crear la concentració d'amoniac necessària (0-600 ppm_v) es va utilitzar amoniac pur procedent d'una bombona (amoniac TT 98%, Linde, Espanya). El cabal d'amoniac també es va regular mitjançant un cabalímetre màssic (El-Flow Select, Bronkhorst, Holanda). La concentració d'amoniac en la fase gas es va mesurar mitjançant un sensor electroquímic amb un rang de 0-1000 ppm_v (GasAlertMicro 5, Honeywell, USA).

El reactor biològic (3) (MBBR) té un volum de 15 L (diàmetre de 31 cm i una alçada de 21 cm), i es va omplir amb cubs de EPU de 1.5-2 cm, ocupant un 50% del volum del

reactor de nitrificació. Amb la finalitat d'evitar que es produïssin zones mortes on es produís una acumulació de cubs i en dificultés la seva correcta circulació es va optar per introduir un cistell giratori per a contenir tots els cubs d'espuma, el qual també actuava com agitador per a garantir la correcta homogeneïtzació de la fase líquida. El cistell està fet de material plàstic reixat amb un pas de llum de 5 mm. Per a realitzar el moviment del cistell que contenia els cubs es va utilitzar un rotor de baixes revolucions (2.5 rpm) (50 Ktyz, Walfront, Xina), el qual estava en constant moviment durant tot el transcurs de l'experimentació. La recirculació de la fase líquida des del tanc biològic fins a la columna d'absorció es va dur a terme mitjançant una bomba peristàltica de 0-0.5 L·min⁻¹ (5)(Masterflex L/S, Cole Palmer, USA).

Per evitar una acumulació de productes de l'oxidació biològica de l'amoniac i que la conductivitat elèctrica (Multi 3420, WTW, Alemanya) del medi líquid augmentés degut a l'acumulació de sals, es va fixar una aportació d'aigua que podia variar de 0.2 a 0.7 L·dia⁻¹, el que correspon a un HRT de 30 a 9 dies, respectivament (referenciat al volum de líquid). Amb la finalitat de poder fer un seguiment de l'amoni i el nitrat en la fase líquida es va instal·lar una sonda específica (An-ise, Hach, USA).

El control de nivell de la columna estava format per un sensor de flotador amb dues posicions (alta i baixa). Quan el nivell arribava a la part alta del sensor aquest enviava el senyal per obrir l'electrovàlvula (4) (US Solid, USS2-00069, USA). Aquesta es mantenia oberta fins que es detectava el senyal de nivell baix, moment en què s'enviava el senyal de tancar l'electrovàlvula. El control de pH de la fase líquida està controlat per un microcontrolador (Arduino uno, Arduino, Italia), el qual en funció de la lectura obtinguda de la sonda de pH (Multi 3420, WTW, Alemanya), addiciona àcid (HCl 0.5 M) o base (NaHCO₃ 0.8M) per a mantenir el pH dins de la consigna desitjada (pH 7.5±0.3). El medi mineral s'aportà mitjançant una bomba peristàltica de 0-8 mL·min⁻¹ (7) (Minipuls 3, Gilson, USA). La taula 7-1 mostra la composició del medi mineral utilitzat. La quantitat d'oxigen dissolt en la fase líquida del tanc biològic fou mesurada en continu mitjançant una sonda específica (OxiCell, WTW, Alemanya). L'aportació d'aire en el bombollejador del reactor es va regular manualment mitjançant un cabalímetre màssic 0-0.5 L·min⁻¹ (El-Flow Select, Bronkhorst, Holanda).

Taula 7-1: Composició medi mineral

Nutrient	Concentració g·L ⁻¹	Nutrient	Concentració g·L ⁻¹
K ₂ HPO ₄	0.04	KH ₂ PO ₄	0.02
MgSO ₄	0.04	CaCl ₂ ·2H ₂ O	0.07
KCl	0.02	NaHCO ₃	7.00

7.2.2 Mètodes analítics

A part de l'anàlisi en línia mitjançant sondes, també es van realitzar anàlisis off-line del nitrit, el nitrat i l'amoni. El nitrit i nitrat es van analitzar mitjançant cromatografia iònica (Ion Pac AS9-HC, Dionex, USA). Les mostres es van preparar per a diluir la conductivitat (Multi 3420, WTW, Alemanya) de la mostra per sota d'1 mS·cm⁻¹. Amb la finalitat d'eliminar les partícules en suspensió, es va filtrar la mostra amb filtre de PTFE de 0.22 µm (Millex syringe units PTFE 25 mm, Millipore, Alemanya). Les anàlisis es van dur a terme injectant 2 mL de mostra, utilitzant carbonat de sodi 9 mM com eluent (sodium carbonate anhydrous, ACS, Fisher Scientific, USA). La mescla d'eluent més la mostra es va fer passar a través de la columna amb un cabal d'1 mL·min⁻¹.

En el cas de l'amoni, es van utilitzar els kits Hach LCK 303 (Hach, USA) per a la seva quantificació i entre 0-42 mg N-NH₄·L⁻¹ i els kits LCK 302 per a la determinació de l'amoni per a un rang de concentracions entre 42-162 mg N-NH₄·L⁻¹. També es van utilitzar kits Hach per a la determinació del nitrit (Nitriver 2) i nitrat (Nitraver 5). Els mètodes mencionats anteriorment són mètodes colorimètrics, la lectura d'aquest kits es va dur a terme amb l'espectrofotòmetre DR2800 (Hach, USA) amb una longitud d'ona de 500 i 585 nm, per a la determinació del nitrat i el nitrit, respectivament i a 694 nm per l'amoni

7.2.3 Inoculació

La inoculació de la planta es va dur a terme amb fangs de la recirculació interna de la depuradora (EDAR) de Manresa. Es van introduir 15 L de fangs amb una concentració de sòlids en suspensió volàtils de 4 g·L⁻¹. El sistema es va mantenir operant dos dies només amb l'agitació del tanc sense recirculació amb la torre d'absorció, per a potenciar la immobilització de la biomassa a la superfície del material de rebliment. A partir d'aquest moment es va començar a alimentar el tanc biològic amb medi mineral amb una concentració d'amoni de 40 ppm. Aquest període en que ja hi havia un cabal d'entrada i purga, va permetre per una banda eliminar part de la biomassa que quedava en suspensió

en el líquid i que no s'havia dipositat en el material de rebliment i per l'altre es volia seleccionar els microorganismes encarregats de l'oxidació biològica de l'amoniac. Transcorreguda una setmana, es va observar l'inici de l'acumulació de nitrat, el que indicava que s'estava produint l'oxidació de l'amoni introduït. A continuació es va connectar la columna d'absorció i es va iniciar l'operació del biorentador.

7.3 Resultats

7.3.1 Determinació de la càrrega màxima d'eliminació

L'operació del biorentador es va estendre per un període d'aproximadament 8 mesos (245 dies). Durant aquest període es va avaluar la capacitat màxima de tractament del sistema, tant en l'eliminació de l'amoniac com de la velocitat de nitrificació. La figura 7-2 mostra l'evolució de la concentració d'amoni, nitrit i nitrat en el medi líquid. Així com la capacitat d'absorció d'amoniac (RE) de la fase gas i la concentració d'entrada d'amoniac.

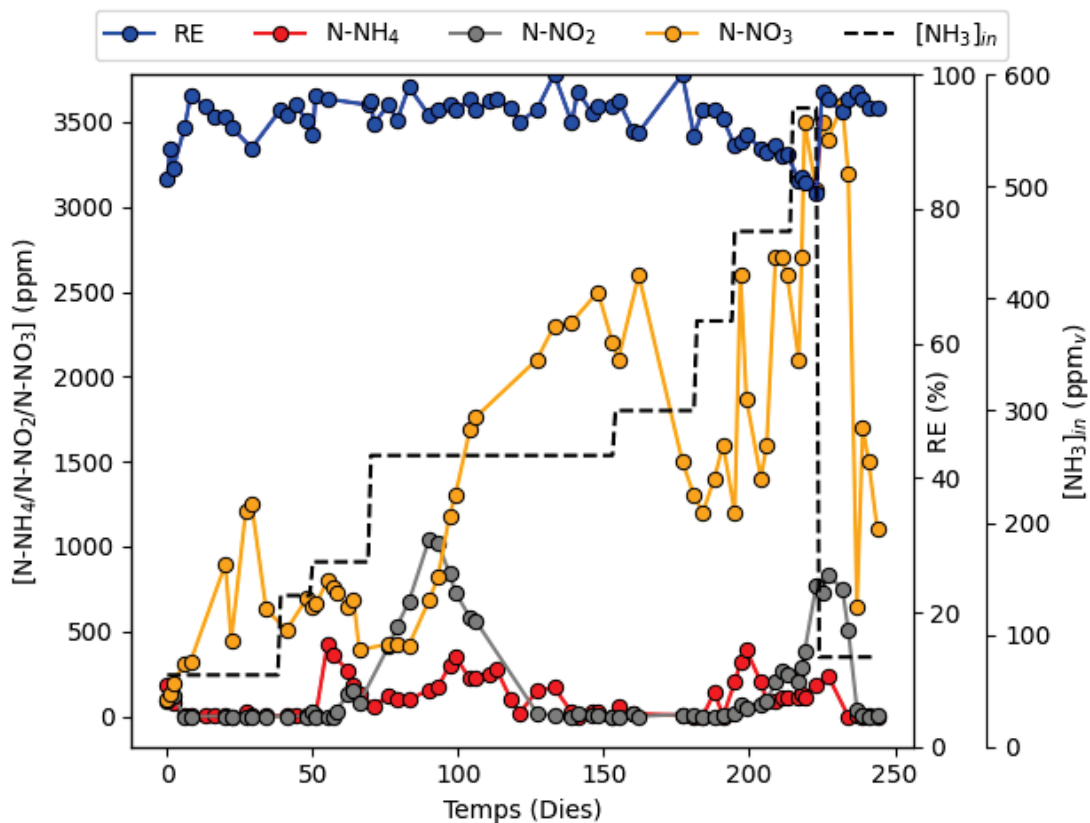


Figura 7-2: Seguiment de les espècies nitrogenades en la planta MBBR

En els primers 38 dies d'experimentació es va començar a operar amb una concentració d'entrada d'amoniac de 64 ppm_v (càrrega d'amoniac de 41 g NH₃·m⁻³·h⁻¹). En aquesta primera fase es pot observar com el sistema és capaç de nitrificar completament, sense produir-se acumulació d'amoni o nitrit. A partir del dia 38 d'experimentació es va

augmentar la concentració d'entrada a 135 ppm_v (càrrega d'amoniac de 86 g NH₃·m⁻³·h⁻¹). Durant aquest període tampoc es va observar que es produís cap acumulació de nitrit i amoni.

A continuació es va augmentar la concentració d'entrada d'amoniac fins a 165 ppm_v (105 g NH₃·m⁻³·h⁻¹), en aquesta nova fase es va poder observar un augment de la concentració de nitrogen en forma d'amoni en el líquid, arribant a 400 ppm N-NH₄. Un cop assolida aquesta concentració, es pot observar com la concentració d'amoni va disminuint fins a valors inferiors a 50 ppm N-NH₄. Aquest fenomen pot indicar que al principi la biomassa amoni-oxidant va quedar parcialment inhibida, però amb el transcurs dels dies es va anar adaptant a les noves condicions d'operació i va degradar per complet l'amoni acumulat (Ramaswami et al. 2019; Soliman et al 2016). Com el sistema es va recuperar de l'augment d'amoni observat, es va dur a terme un altre esglaió de concentració. En aquest cas es va augmentar la concentració d'entrada d'amoniac fins a valors de 260 ppm_v (163 g NH₃·m⁻³·h⁻¹).

En aquest esglaió es va observar com la concentració d'oxigen dissolt en el líquid va disminuir a valors al voltant d'1 ppm (figura 7-3). En aquestes condicions de treball és possible aconseguir la nitrificació parcial (Rahimi et al. 2020), és a dir, produir una acumulació de nitrit en el líquid evitant que aquest sigui subseqüentment oxidat a nitrat. Amb la finalitat d'estudiar la capacitat del sistema per a treballar sota la nitrificació parcial es va decidir continuar treballant a aquesta concentració d'oxigen. En aquestes condicions d'operació, en els primers dies (65-77) es va observar com s'acumulava nitrit en el medi líquid (500 ppm de nitrogen en forma de nitrit), mentre que la concentració de nitrat es mantenia constant. Aquesta acumulació de nitrit va fer pensar que podria ser possible aconseguir la nitrificació parcial de manera estable. No obstant, en els següents dies es va observar com la concentració de nitrat anava augmentant. Això podria indicar que el procés de nitrificació parcial no estava ben regulat i que a part de treballar en baixes concentracions d'oxigen, caldria considerar altres paràmetres com el pH o l'HRT (Paredes et al. 2007). Com que no es va poder mantenir de manera prolongada la nitrificació parcial es va augmentar l'aportació d'aire en el reactor per assolir una concentració d'oxigen dissolt superior a 3 ppm. A conseqüència d'aquest augment en la concentració d'oxigen en el medi líquid s'observa una disminució de la concentració de nitrit i amoni fins a valors propers a 0 ppm, indicant una nitrificació completa. Com es pot observar, un cop augmentada la concentració d'oxigen per sobre de les 3 ppm, el

El sistema és capaç de tractar tota la càrrega d'entrada ($163 \text{ g NH}_3 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$) i aconseguir la nitrificació completa. Aquesta càrrega es troba per sobre del rang de càrregues màximes normalment reportades per als biofiltres percoladors que es troba entre el rang de $120\text{-}140 \text{ g NH}_3 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$ (Sakuma et al. 2008; Tsang et al. 2015b). A més a més en el cas dels biofiltres percoladors és comú observar nitrificació parcial quan el sistema treballa en aquest rang (Blázquez et al. 2017). En la figura 7-3 es mostren les velocitats R_1 (equació (7-1)) i R_2 (equació (7-2)) al llarg de tota la fase d'experimentació, també es mostra la concentració d'oxigen dissolt en el líquid, així com la relació R_2/R_1 i la concentració d'entrada d'amoniac. La discussió referent a les velocitats (R_1 i R_2) es realitza en l'apartat 7.3.2

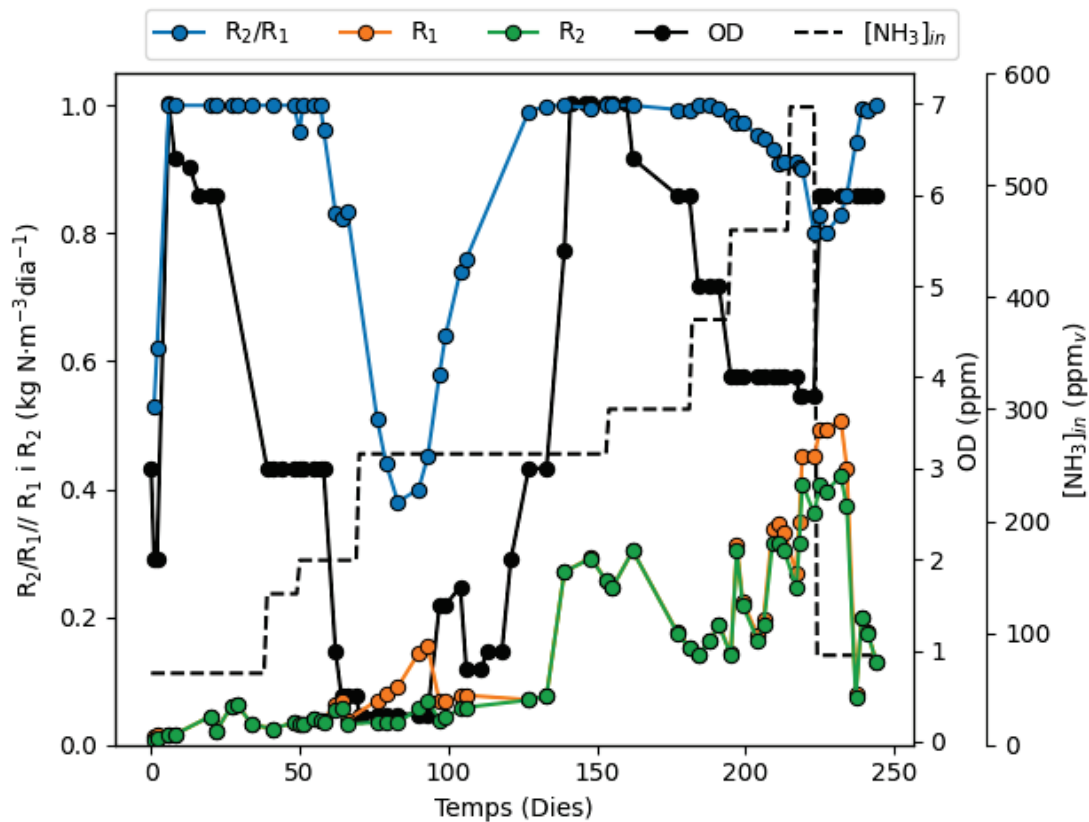


Figura 7-3: Velocitats de nitrificació al llarg de l'experimentació

$$R_1 = \frac{N - \text{NO}_2 \cdot Q_W}{V_c} + R_2 \quad (7-1)$$

$$R_2 = \frac{N - \text{NO}_3 \cdot Q_W}{V_c} \quad (7-2)$$

On R_1 i R_2 representen la velocitat de nitritació o nitratació en $\text{kg N}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{dia}^{-1}$, respectivament. N-NO_2 i N-NO_3 representa la concentració de nitrogen en forma de nitrit i nitrat en el medi líquid en $\text{kg N}\cdot\text{m}^{-3}$, respectivament. Q_w és el cabal de purga del sistema en $\text{m}^3\cdot\text{dia}^{-1}$. V_c és el volum del cistell que conté el material de rebliment del tanc de nitrificació.

Un cop assolida de nou la nitrificació completa, es van dur a terme un seguit d'experiments per a veure la capacitat de tractament màxima del sistema, aquesta nova fase es realitzà a partir del dia 150. En aquest cas, el sistema va ser capaç d'aconseguir la nitrificació completa fins a una concentració d'entrada d'amoníac de 380 ppm_v ($230 \text{ g NH}_3\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$). A partir d'aquesta concentració es pot veure com en la fase líquida es comença a acumular amoni, arribant a concentracions pròximes a 400 ppm N-NH_4 , moment en què la concentració va començar a decréixer, per a començar a acumular-se nitrit en el líquid. Aquest fenomen pot indicar que quan es produeix un augment en la concentració d'entrada del sistema la biomassa amoni-oxidant necessita un període d'aclimatació a les noves condicions de treball. Un cop aclimatada la biomassa amoni-oxidant, aquesta és capaç de treballar en les noves concentracions d'amoni i la concentració d'aquest comença a decréixer, indicant que la biomassa és capaç de treballar en les noves condicions. Tanmateix, en produir-se la disminució d'amoni es va començar a incrementar la concentració de nitrit, aquest fenomen pot indicar que la biomassa nitrit-oxidant està parcialment inhibida per la concentració d'amoni, ja que aquesta és més sensible a les concentracions d'amoni i a les condicions ambientals que la biomassa amoni-oxidant (Paredes et al. 2007; Van Hulle et al. 2010).

Quan en el sistema es va introduir una concentració d'amoníac de 570 ppm_v ($363 \text{ g NH}_3\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$) es va observar com la capacitat d'absorció del sistema va decaure fins a valors propers al 80% i s'observà l'acumulació de nitrit en el líquid. Aquests dos fenòmens indiquen que el sistema ja havia assolit la capacitat de tractament crítica, les velocitats de nitritació i nitratació màximes observades en aquest període corresponen a $0.4 \text{ kg N}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{dia}^{-1}$ i de $0.5 \text{ kg N}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{dia}^{-1}$, respectivament. En reduir la concentració (dia 224) d'amoníac a 80 ppm_v ($51 \text{ g NH}_3\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$) es pot observar com la capacitat d'absorció es recupera ràpidament fins a valors superiors al 95% i la concentració de nitrit comença a disminuir, indicant la recuperació del sistema. Així, i com es pot observar en la figura 7-2 la concentració o càrrega de contaminat en la fase gas juga un paper important en la correcta operació del sistema. La figura 7-4 mostra la representació de la capacitat de

tractament d'amoniac (referenciat al volum de la columna d'absorció) en funció de la càrrega introduïda. La línia representa una capacitat d'absorció del 100%, és a dir la capacitat de tractament és igual a la càrrega introduïda.

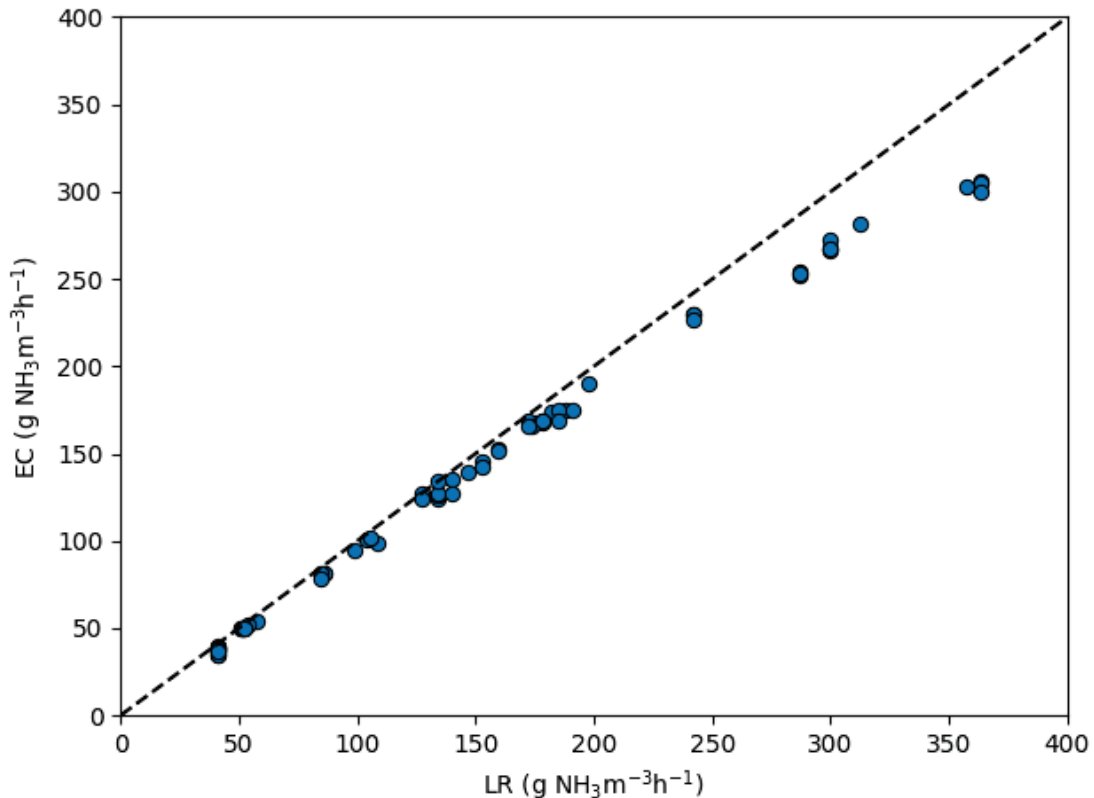


Figura 7-4: EC en funció de la càrrega d'entrada de la columna d'absorció

Com es pot observar a la figura 7-4, per a càrregues inferiors a 250 g NH₃·m⁻³·h⁻¹ la capacitat de tractament del sistema és del 100%, per a càrregues superiors el sistema comença a no ser capaç de tractar tota la càrrega. Així per a càrregues compreses entre 250 i 300 g NH₃·m⁻³·h⁻¹ la capacitat de tractament decau fins a valors del 90%. La capacitat de tractament màxima del sistema s'ha observat en valors propers a 300 g NH₃·m⁻³·h⁻¹. Això indica que per a càrregues superiors a aquest valor el sistema només podrà tractar 300 g NH₃·m⁻³·h⁻¹, el què comportarà una reducció en la capacitat d'absorció del sistema, com l'observada per a les càrregues de 350 g NH₃·m⁻³·h⁻¹ (RE 80%). La capacitat de tractament de la columna d'absorció juga un paper important a l'hora del tractament de gasos mitjançant un bioentador.

7.3.2 Velocitats de nitritació i nitratació

La capacitat d'absorció de la columna no és l'únic paràmetre que juga un paper important en el tractament dels gasos mitjançant les tècniques que combinen sistemes d'absorció i

reactors biològics. La càrrega que s'introdueix en el reactor biològic també té un paper crític en el rendiment del sistema, ja que la biomassa encarregada de nitrificar pot quedar inhibida per altres concentracions d'amoni o nitrit (Anthonisen et al. 1976). La relació entre les velocitats R_2 (velocitat de nitratació, equació (7-2)) i R_1 (velocitat de nitritació, equació (7-1)) permet obtenir una idea de quina és la tendència del sistema en termes de nitrificació. Valors propers a 1 indiquen que en el sistema s'aconsegueix la nitrificació completa (acumulació de nitrat), per altra banda, valors propers a 0 indiquen que el sistema està treballant en condicions de nitrificació parcial, és a dir, es produeix acumulació de nitrit en el medi líquid. La figura 7-5 mostra la relació entre la velocitat de nitritació (R_1) i la velocitat de nitratació (R_2).

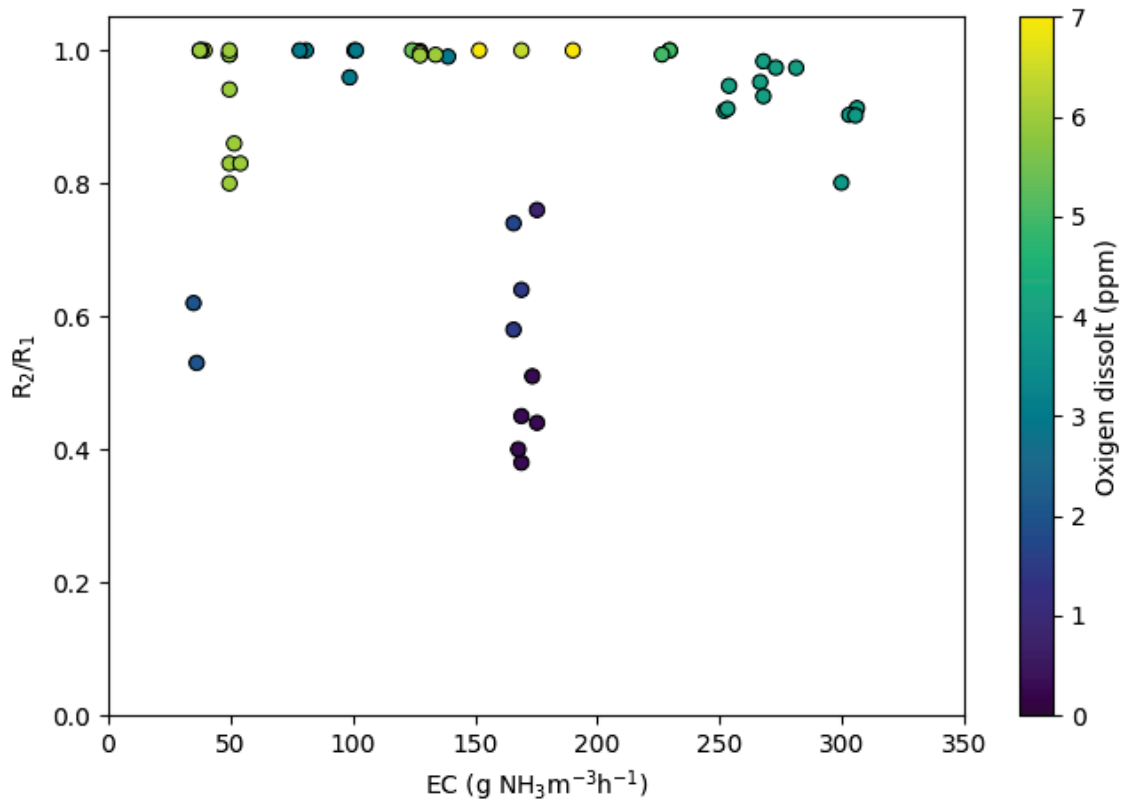


Figura 7-5: Relació de velocitats de nitritació i nitratació en funció de la EC de la columna

Com es pot observar en la figura 7-5, el sistema és capaç d'aconseguir la nitrificació completa (sempre que es mantingui una concentració d'oxigen dissolt superior a 3 ppm) per a valors de EC inferiors a $230 \text{ g NH}_3 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$, quant es supera aquest valor es pot observar com el sistema va disminuint la seva velocitat de nitritació (acumulant nitrit en el líquid) a mesura que s'augmenta la càrrega de contaminant absorbida en la columna. Així, es pot observar com en arribar a una capacitat de tractament de $300 \text{ g NH}_3 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$ la relació entre R_2/R_1 cau fins a valors inferiors al 0,9, tot i que la concentració d'oxigen

és superior a 3 ppm. Això pot indicar que aquesta reducció esta produïda per la inhibició de la biomassa per acumulació d'amoni i no per limitació d'oxigen.

També s'observa com per a valors inferiors a $230 \text{ g NH}_3 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$, i en el cas de voler assolir la nitrificació completa (R_2/R_1 d'1), és necessari mantenir una concentració d'oxigen dissolt superior a 2 ppm. Així es constata que en el cas d'operar en condicions de limitació d'oxigen la relació de R_2/R_1 es redueix fins a valors de 0.4-0.6, com es produeix per a les ECs de 50 i $160 \text{ g NH}_3 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$. Tanmateix, en augmentar la concentració d'oxigen dissolt per sobre de 3 ppm la relació R_2/R_1 augmenta fins a valors d'1. Aquest fenomen indica que la reducció de la capacitat de nitrificació estava produïda per una limitació d'oxigen. Per altra banda, també s'observa com per a una EC propera a $50 \text{ g NH}_3 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$ hi ha un conjunt de punts que mostren una relació R_2/R_1 propera a 0.8 tot i que la concentració d'oxigen és propera a 6 ppm. Aquest punts corresponen a la reducció de la concentració d'entrada d'amoniac (dia 224), degut a l'acumulació d'amoni i nitrit en el líquid. Aquesta acumulació indica que la reducció de la relació R_2/R_1 estava produïda per la inhibició de la biomassa per la presència de nitrit i amoni i no per a la limitació d'oxigen.

Com es pot observar en la figura 7-3 la relació entre R_2/R_1 s'ha mantingut pràcticament sempre a valors propers a 1. Només en dos moments es distancia d'aquest valor, el primer d'ells correspon quan es va produir la limitació d'oxigen en el sistema, els valors van ser inferiors a 1 ppm (dia 65-80). El fet de no tenir suficient oxigen en el medi líquid pot comportar que el sistema es trobi limitat i no pugui produir-se la nitrificació completa a nitrat (Van Hulle et al. 2010). Durant aquest període la velocitat de nitritació (R_1) va ser de $0.15 \text{ kg N} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{dia}^{-1}$, mentre que la velocitat de nitratació (R_2) va ser igual a $0.07 \text{ kg N} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{dia}^{-1}$, el que correspon a una relació R_2/R_1 del 0.4. En els següents dies la relació R_2/R_1 va anar augmentant fins a tornar a una relació d'1, aquest augment va venir propiciat per l'augment d'oxigen dissolt en el líquid. La velocitat màxima de nitritació observada en el sistema correspon a $0.5 \text{ kg N} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{dia}^{-1}$. No obstant, la velocitat màxima de nitratació observada correspon a $0.4 \text{ kg N} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{dia}^{-1}$. Ambdós valors van ser observats en les mateixes condicions d'operació (570 ppm_v , el que correspon a una càrrega de $350 \text{ g NH}_3 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$). En aquestes condicions la relació R_2/R_1 obtinguda va ser de 0.8. Aquesta possible reducció en la relació R_2/R_1 pot estar produïda per l'acumulació d'amoni en el líquid, ja que les bactèries nitrit-oxidants són més sensibles a les inhibicions per concentracions d'amoni que les bactèries amino-oxidants (Anthonisen et al. 1976).

Aquest fenomen indica que mentre la primera fase la nitrificació es pot desenvolupar a ple rendiment, la segona part queda parcialment inhibida reduint d'aquesta manera la velocitat de nitratació, el que comporta un augment de la concentració de nitrit en el líquid. Durant aquesta fase la concentració d'oxigen dissolt es va mantenir sempre a valors superiors a 3 ppm, així que el fenomen de la reducció en la velocitat de nitratació pot ser atribuït a la inhibició per amoni i no a la limitació per oxigen.

La velocitat màxima que permet tenir una conversió total del nitrogen a nitrat, és a dir una relació de R_2/R_1 d'1, és de $0.3 \text{ kg N}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{dia}^{-1}$. A partir d'aquesta velocitat s'observa com tot i que tant la velocitat de nitratació i nitratació augmenten en fer-ho la càrrega d'entrada, la velocitat de nitratació augmenta a major ritme amb el consegüent augment de la concentració de nitrit en el líquid. La taula 7-2 mostra les velocitats de nitrificació obtingudes per a diferents configuracions per a sistemes de tractament d'aigües contaminades amb amoni.

Taula 7-2: Velocitat de nitrificació per a diferents tecnologies de tractament d'aigües

Tecnologia	T (°C)	Velocitat nitrificació kg N·m⁻³·d⁻¹	Treball
Biomassa granular	20	1.3	(Ren et al. 2017)
Biomassa granular	25	2	(Wang et al. 2017)
Biomassa immobilitzada	30	0.16	(Benáková et al. 2018)
Fangs activats	25	0.12	(Ishimoto et al. 2020)
MBBR	15-30	0.25-0.5	(Piculell et al. 2016)
MBBR	15-20	0.13	(Gustavsson et al. 2020)
Reactor de llit fix	25	0.7	(Ramaswami et al. 2019)
MBBR	25	0.5	Aquest treball

Com es pot observar en la taula 7-2 les velocitats obtingudes en aquest treball es troben dintre del rang de velocitats reportades per altres autors. Les velocitats reportades són molt variades i estan influenciades en gran mesura per les condicions d'operació del sistema i també per a les característiques de l'efluent a tractar. Així, es poden trobar sistemes de biomassa granular capaços d'assolir una velocitat de $2 \text{ kg N}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{dia}^{-1}$. En el cas dels MBBR pel tractament d'amoniac s'observa com les velocitats de tractament oscil·len entre valors de 0.13 a $0.5 \text{ kg N}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{dia}^{-1}$.

Les velocitats obtingudes en aquest treball ($0.3 \text{ kg N}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{dia}^{-1}$ per a la nitrificació completa i $0.5 \text{ kg N}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{dia}^{-1}$ per a la nitrificació parcial) es troben dintre del rang observat per a altres sistemes MBBR, utilitzat pel tractament d'aigües residuals. Això fa pensar que el sistema estudiat en aquest treball, bioorientador amb un tanc biològic configurat com a MBBR, pot ser una bona alternativa pel tractament de les emissions gasoses amb alta càrrega d'amoníac.

7.3.3 Relació entre la conductivitat elèctrica i la concentració d'espècies nitrogenades

Malgrat que paràmetres com l'oxigen dissolt en la fase líquida, el pH o la concentració d'amoni, nitrit o nitrat permeten obtenir una correcta caracterització de l'estat del sistema, no sempre és possible disposar de mesures en línia i en continu d'aquests paràmetres (com és el cas de la concentració d'espècies nitrogenades). És per aquesta raó que cal buscar paràmetres alternatius que permetin tenir una idea global de l'estat del sistema de menor complexitat tècnica (Dumont et al. 2020a).

En els darrers anys alguns autors han observat que és possible utilitzar la conductivitat elèctrica del medi líquid per a predir o estimar la concentració d'espècies nitrogenades en el medi líquid en biofiltres percoladors utilitzats pel tractament de les emissions d'amoníac (Melse et al. 2012). Amb la finalitat de comprovar si aquesta metodologia es podia implementar en un bioorientador, en el present treball es va fer un seguiment de la conductivitat elèctrica en el tanc biològic. La figura 7-6 mostra la relació entre la concentració de les espècies nitrogenades en el líquid (expressada com la suma de nitrogen en forma d'amoni, nitrit i nitrat) i la conductivitat del medi líquid en el tanc biològic. Mitjançant un mapa de colors es mostra el valor de la relació R_2/R_1 pel rang de conductivitats estudiats. La línia discontinua representa la línia de tendència de les dades analitzades, així com l'equació de la línia de tendència.

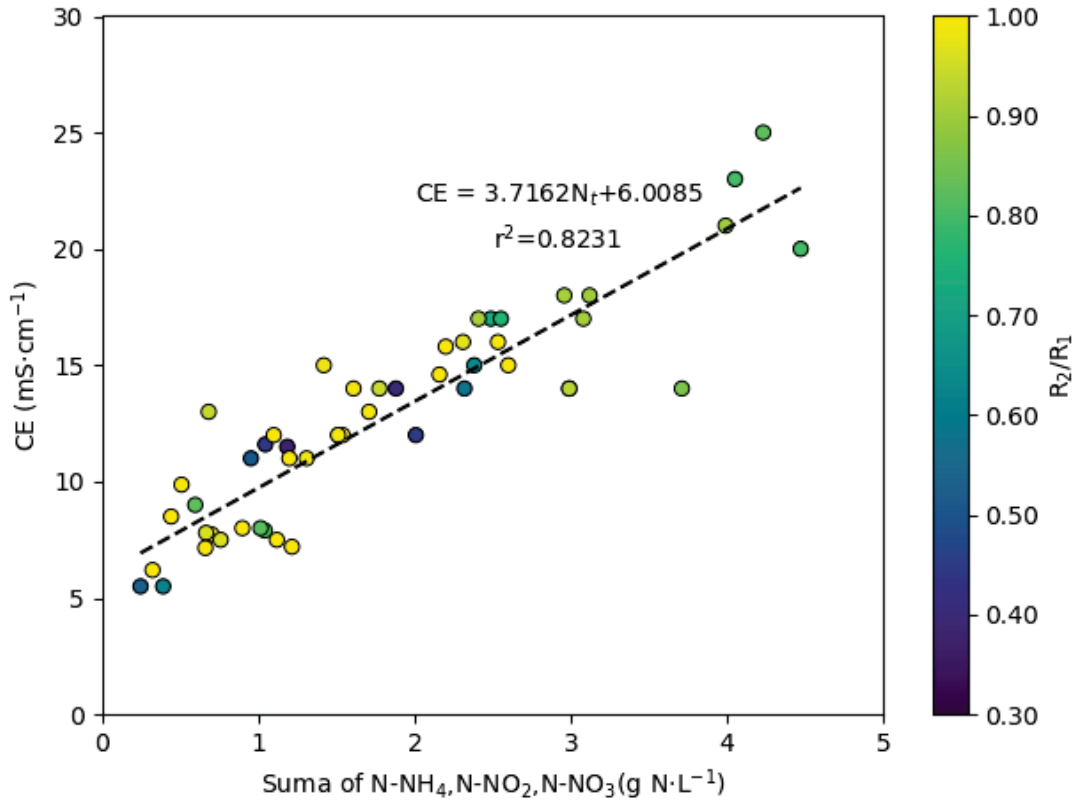


Figura 7-6: Relació de la conductivitat elèctrica i les espècies nitrogenades en el bioreactor

Com es pot observar en la figura anterior es pot establir una relació directa entre l'augment de la conductivitat i la concentració d'amoni, nitrit i nitrat en la fase líquida. Per a concentracions inferiors a $3 \text{ g N}\cdot\text{L}^{-1}$, la conductivitat elèctrica del medi es manté per sota de $20 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ i la relació R_2/R_1 es manté pròxima a valors d'1, indicant una nitrificació completa. Tanmateix, en sobrepassar una conductivitat de $20 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ (concentracions de nitrogen superiors a $3.5 \text{ g N}\cdot\text{L}^{-1}$) la relació R_2/R_1 cau fins a valors 0.8, indicant l'inici de l'acumulació de nitrit, produïda per la inhibició de la biomassa nitrit-oxidant. Aquestes observacions concorden amb les fetes per alguns autors (Liu et al. 2017), els quals van operar diferents biofiltres percoladors pel tractament de les emissions d'amoniac de granges de cria de bestiar, el qual es va fixar un valor de consigna $22 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ per a renovar la meitat del volum del tanc del biofiltre percolador, evitant així l'acumulació d'espècies nitrogenades en el medi líquid que poguessin produir la reducció del la capacitat de tractament del sistema. Cal remarcar que és possible observar alguns punts que presenten una relació R_2/R_1 inferior a 0.6 tot i que la concentració d'espècies de nitrogen és inferior a $3 \text{ g N}\cdot\text{L}^{-1}$. Aquesta disminució esta produïda per una reducció de

la concentració d'oxigen dissolt (figura 7-5) en el líquid i no a la inhibició de la biomassa per l'acumulació d'espècies nitrogenades.

Altres autors també relacionen l'augment de la salinitat del medi líquid amb una possible reducció de la capacitat d'absorció del contaminant gasós (Dumont et al. 2020b). No obstant, durant el transcurs d'aquests experiments no s'ha observat aquest efecte. En la figura 7-2 es pot observar una reducció de la capacitat d'absorció de la columna (fins a valors propers 80%) en sobrepassar la concentració de $3.5 \text{ g N}\cdot\text{L}^{-1}$. Aquesta caiguda està més relacionada amb la concentració d'entrada d'amoniac (transferència de matèria de la fase gas a la líquida). Així, en reduir la concentració d'entrada de contaminant, la capacitat d'absorció de la columna va tornar als valors observats anteriorment, tot i que la concentració de nitrogen en el medi líquid continuava sent superior a $3.5 \text{ g N}\cdot\text{L}^{-1}$. La disminució de la concentració d'amoniac en la fase gas introduïda en el sistema també va comportar una disminució de la concentració de nitrogen en la fase líquida. A mesura que la concentració de nitrogen en el líquid anava disminuint la relació R_2/R_1 es va recuperar, tornant a valor propers a 1.

7.4 Conclusions

S'ha demostrat la viabilitat d'utilitzar un MBBR com a reactor biològic en un bioreactor. Les velocitats de nitrificació màximes obtingudes en aquest sistema han sigut de $0.5 \text{ kg N}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{dia}^{-1}$. No obstant, quan es van assolir aquestes velocitats es va començar a observar l'acumulació de nitrit, indicant que s'estava produint la nitrificació parcial (velocitats de nitrificació de $0.4 \text{ kg N}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{dia}^{-1}$). Les velocitats màximes de nitrificació en les que s'ha aconseguit la nitrificació completa han estat de $0.3 \text{ kg N}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{dia}^{-1}$.

La càrrega màxima que és capaç de tractar la columna és de $300 \text{ g NH}_3\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$. La càrrega crítica (RE 100%) corresponent a $250 \text{ g NH}_3\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$. Per sota de la càrrega crítica s'observa que es pot aconseguir una nitrificació completa. Aquest fenomen és importat perquè indica que en un bioreactor es pot operar amb una càrrega de $250 \text{ g NH}_3\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$ amb nitrificació completa.

Les dades obtingudes demostren que els bioreactors són una bona alternativa dels tractaments biològics convencionals, com ara els biofiltres i els biofiltres percoladors. Demostrant tenir una millor capacitat de tractament que aquests evitant una de les principals problemàtiques com la colmatació produïda per un augment de la biomassa en el material de rebliment. La transformació del reactor biològic en un MBBR també ha

demonstrat ser una bona estratègia per a la reducció dels equips necessaris (eliminant la necessitat d'un decantador) per a l'operació del bioentador, reduint així el volum d'espai ocupat.

També s'ha avaluat la possibilitat d'utilitzar la conductivitat elèctrica del medi líquid com a un indicador de la concentració d'espècies nitrogenades en el líquid (amoni, nitrat i nitrit). Així es pot observar com per a conductivitats elèctriques superiors a $20 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ (concentració d'espècies nitrogenades de $3.5 \text{ g N} \cdot \text{L}^{-1}$) es produeix acumulació de nitrit i amoni. L'acumulació d'aquestes espècies pot causar la inhibició de la biomassa provocant una reducció de la capacitat de tractament del sistema.

**Capítol 8: Desnitrificació d'un efluent ric en nitrat mitjançant
un bioreactor de membrana (MBR) a escala laboratori**

Resum

Durant el tractament biològic d'altres càrregues d'amoniac es generen corrents líquids rics en nitrat. Degut a això, cal buscar processos que permetin reduir la concentració de nitrats en el líquid afluent procedent del procés de nitrificació de l'amoniac, generant així un procés de zero emissions de nitrogen. Els bioreactors de membrana han demostrat la seva robustesa tant pel tractament d'aigües residuals com pel tractament de contaminants gasosos. La finalitat d'aquest capítol és la d'avaluar un reactor de membrana per a la desnitrificació d'un corrent ric en nitrats procedent del tractament biològic de l'amoniac. A diferència de les configuracions convencionals, on la font de carboni s'aporta juntament en el líquid, en aquesta configuració s'utilitza un corrent de gas contaminat per COVs. Amb la finalitat d'avaluar el sistema es van caracteritzar els fenòmens fisicoquímics de transport, com el K_{La} de l'oxigen i la capacitat d'absorció del contaminant gasós. Un cop caracteritzats els paràmetres fisicoquímics es va avaluar la influència dels paràmetres operacionals com l'EBRT, l'HRT i la relació C/N en la capacitat de desnitrificació a fi de determinar les condicions més favorables d'operació i els límits del sistema.

8.1 Introducció

Com a norma general els tractament biològics de les emissions només oxiden biològicament l'amoníac a nitrit o nitrat, aconseguint així l'eliminació o reducció de les emissions del contaminant. Tanmateix, cal aplicar un tractament posterior a l'afluent líquid, ja que el nitrit i el nitrat continuen tenint efectes negatius en el medi ambient (Font Nájera et al. 2021). És per aquesta raó que es fa necessari trobar mètodes per a poder tractar aquests corrents líquids carregats de nitrit i nitrat. Així s'aconseguiria un tractament amb zero emissions de nitrogen.

En el cas del tractament dels compostos derivats de l'oxidació biològica de l'amoníac, la desnitrificació heteròtrofa és un procés a partir del qual el nitrit i nitrat són reduïts a nitrogen gas (compost no contaminant) en condicions anòxiques i en presència d'una font de carboni orgànic (Ouyang et al. 2021; Pang and Wang 2021). De fet, aquest és el procés més utilitzat per l'eliminació de compostos nitrogenats de les aigües residuals urbanes (Ishimoto et al. 2020). Tot i que normalment en el tractament de les aigües residuals, aquestes ja aporten la quantitat de carboni orgànic dissolt necessària perquè es pugui desenvolupar la desnitrificació de manera correcta sense l'aportació d'una font externa de carboni, en el cas del tractament de les emissions gasoses d'amoníac no sempre es disposa del carboni necessari per a poder desenvolupar la desnitrificació. Per aquesta raó, és necessari buscar fonts externes de carboni, amb el consegüent increment del cost d'operació del procés. Un exemple en el cas del tractament d'amoníac el trobem en el treball de Sakuma et al., (2008), els quals van incorporar un reactor de desnitrificació (alimentat amb glucosa com a font de carboni) junt amb un biofiltre percolador. Altres autors van observar que en el cas que la biopel·lícula (en el cas dels biofiltres o biofiltres percoladors) sigui suficientment gruixuda, es produeixen zones anòxiques en les parts més profundes, aconseguint així un procés de nitrificació-desnitrificació en el mateix reactor (De Clippeleir et al. 2012). No obstant, és difícil d'assegurar i mantenir les condicions que propicien el medi necessari per aconseguir les zones anòxiques, fent que a la pràctica no es pugui implementar de manera efectiva.

Una possible alternativa per a reduir els costos d'operació és la utilització de subproductes o residus d'altres processos productius, com podria ser la utilització de glicerol, el qual és un subproducte del biodièsel (Torà et al. 2011). Una altra alternativa, podria ser la d'utilitzar una font de carboni provinent d'un corrent de gas residual, és a dir un corrent amb presència de COVs. Tanmateix, per afavorir l'aparició de les condicions anòxiques

(en les que dur a terme la desnitrificació) es fa necessari buscar sistemes que permetin reduir la quantitat d'oxigen que difon del corrent gasós (generalment una mescla d'aire i el contaminant) a la fase líquida que conte la biomassa. Per aquesta raó, sistemes que tinguin una separació física entre les dues fases (líquida i gas) poden ser una bona alternativa per a la implementació d'aquesta tècnica de tractament.

Els reactors de membrana (figura 8-1), MBR (de les seves sigles en anglès *Membrane BioReactor*), poden ser una configuració que compleixin aquests requisits. Un MBR està format per una membrana de material polimèric (com podria ser el policarbonat (PC), polivinil de diflorur (PVDF) o poliamida (PA), entre altres) (Liu et al. 2021; Mazzei et al. 2021). La membrana serveix com a medi de separació entre la fase gas i la fase líquida. En el cas del tractament d'aigües residuals es poden trobar sistemes MBR tant en l'etapa de desnitrificació com en la d'oxidació biològica de l'amoni (Arabi et al. 2020). En el cas de la utilització de MBR pel tractament de les aigües residuals, el sistema està compost per un tanc biològic on es produeix el tractament del contaminant a tractar. En aquest tanc hi ha la membrana submergida, la qual proporciona la separació entre els fangs biològics i l'efluent tractat (Mao et al. 2020). D'aquesta manera es pot aconseguir un efluent amb baixos sòlids en suspensió sense la utilització d'un tractament secundari, aconseguint d'aquesta manera sistemes més compactes i robustos (Campo et al. 2021).



Figura 8-1: Mòdul de MBR (esquerra) i detall d'interior del mòdul (dreta)

En el cas del tractament de gasos, els MBR han vist augmentar la seva implementació en les últimes dècades (Morrall et al. 2018). Degut a la separació física entre la fase líquida i la fase gas, els MBR han demostrat la seva utilitat pel tractament de compostos hidrofòbics, com per exemple el toluè o l'hexà (Volckaert et al. 2014). Quan els reactors de membrana són utilitzats pel tractament de contaminants gasosos, el funcionament de la tecnologia és diferent al descrit pel tractament d'aigües residuals. Com s'ha comentat anteriorment, en el tractament de gasos la membrana actua com una separació física entre les dues fases. D'aquesta manera el contaminant difon des de la fase gas a la fase líquida a través de la membrana. Un cop el contaminant ha difós fins a la fase líquida aquest és

degradat per la biomassa que creix en la superfície de la membrana (Wang et al. 2013b). El principal avantatge d'aquests sistemes són les baixes pèrdues de pressió de la fase gas (el que implica un estalvi econòmic al reduir els costos operatius de la impulsió del gas), així com la possibilitat d'utilitzar la capacitat d'adsorció de la membrana com a un amortidor de les variacions en les concentracions de contaminants típiques observades en les indústries (Sempere et al. 2009). D'aquesta manera, en el cas que es produeixi una reducció o parada de les emissions de contaminants, els microorganismes poden utilitzar el contaminat retingut en la membrana com una font secundària de substrat. Així s'eviten els períodes d'inanició que podrien desembocar en la mort de part de la biomassa del sistema (Morral et al. 2018). Així, de manera similar a com passa en els biofiltres, conèixer la capacitat d'absorció de la membra juga un paper important en el rendiment global del sistema (Dorado et al. 2010b). Tot i que per als MBR utilitzats pel tractament d'aigües la caracterització de la capacitat d'absorció i la transferència de matèria ha estat àmpliament estudiada (Mahmud et al. 2002; Juang et al. 2005), en el cas de la seva utilització pel tractament de gasos, pràcticament és inexistent.

Per a les característiques mencionades anteriorment, es podria pensar que la utilització d'un MBR per a la desnitricació dels corrents líquids produïts en el tractament biològic de l'amoníac (utilitzant com a font de carboni un compost orgànic volàtil), podria ser una bona alternativa de tractament, ja que d'aquesta manera s'aconsegueixen tractar dos corrents contaminats de manera simultània; per una banda el corrent líquid contaminat amb nitrit i/o nitrat i per l'altra el corrent gasós contaminat amb COVs, sense incrementar el cost operatiu del tractament per l'addició d'una font externa de carboni. Tanmateix, tot i haver demostrat la seva robustesa tant pel tractament d'aigües residuals com per a emissions gasoses, la utilització dels MBR per a la desnitricació mitjançant COVs com a font de carboni segueix estant inexplorada.

Tenint en consideració el descrit anteriorment, l'objectiu d'aquest capítol és el d'avaluar el rendiment d'un reactor MBR per a la desnitricació del corrent líquid ric en nitrats procedent d'un bioreactor utilitzat pel tractament d'altres càrregues d'amoníac. Com a font de carboni s'utilitza un corrent gasós contaminat amb acetat d'etil (emprat com a compost model), realitzant així el tractament simultani de la fase gas i la fase líquida. Amb la finalitat de caracteritzar els paràmetres fisicoquímics de la membrana s'avaluen la capacitat d'absorció de l'acetat d'etil de la membrana així com la capacitat de transferència d'oxigen. Per altra banda, també s'avaluen l'impacte de diferents

paràmetres operacionals en el procés biològic de desnitrificació. Per poder definir les condicions òptimes d'operació i els límits de la tecnologia, s'avaluen els efectes de paràmetres com el temps de residència de la fase gas, el temps de residència hidràulic així com l'efecte de la relació C/N en la capacitat de desnitrificació.

8.2 Materials i mètodes

8.2.1 Planta pilot

La figura 8-2 mostra una representació esquemàtica de la planta utilitzada en aquest estudi. El mòdul de la membrana utilitzat és de tipus comercial utilitzat pel tractament d'aigües (MD 20CP-2N Microdyn, Alemanya). La membrana és de polipropilè amb una mida de porus de $0.2 \mu\text{m}$. El gas contaminat es fa passar per l'interior de la membra, la qual esta formada per 40 capil·lars amb un diàmetre interior de 1.8 mm i una llargada de 420 mm, el que suposa un volum total de 43 cm^3 . Els capil·lars estan continguts en una carcassa de polipropilè amb un diàmetre extern de 25 mm i un volum de carcassa de 206 cm^3 , el que representa una àrea específica de $4.9 \times 10^2 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$.

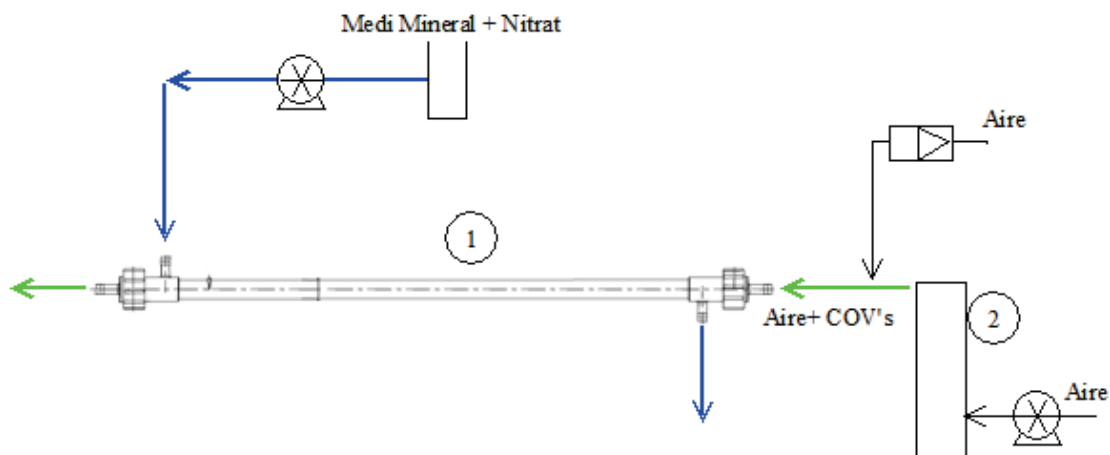


Figura 8-2: Esquema planta pilot MBR utilitzada per a la desnitrificació 1:Reactor de membrana;2:Bombollejador
Les fletxes verdes indiquen l'entrada i sortida del corrent gasós(interior dels capil·lars);Les fletxes blaves indiquen l'entrada i sortida del corrent líquid(exterior dels capil·lars)

Per a crear el corrent de gas amb el contaminant es va fer circular un corrent d'aire ambient dins d'un bombollejador, el qual conté acetat d'etil ($\text{H}_25^\circ\text{C } 0.0001 \text{ atm} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) líquid. L'aire de dilució prové de l'aire comprimit de la xarxa, el cabal del qual es regulava mitjançant un rotàmetre (Cole Parmer, USA). El cabal es va variar des de 43 a $150 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ el que correspon a un EBRT de 60 a 20 s, respectivament. El medi mineral s'introduïa a contracorrent respecte del corrent de gas, per la part de la carcassa. La taula 8-1 mostra un resum de la composició del medi mineral utilitzat. Com a font de nitrogen s'ha utilitzat el líquid de purga del bioreactor descrit en el capítol 7. En el cas que fos

Capítol 8: Desnitrificació d'un efluent ric en nitrat mitjançant un bioreactor de membrana (MBR) a escala laboratori

necessari es va diluir el líquid per a obtenir una concentració de nitrogen en forma de nitrat de 100 ppm N-NO₃.

Taula 8-1: Composició del medi mineral utilitzat per l'operació del reactor MBR

Sal	g·L ⁻¹	Sal	g·L ⁻¹
KH ₂ PO ₄	1	K ₂ HPO ₄	1
NaCl	1	MgSO ₄	0.02
CaCl ₂	0.02		

La inoculació de la planta es va dur a terme recirculant un litre de fangs activats procedents d'una planta de tractament d'aigües residuals (Manresa, Espanya) amb una concentració de 2 g SST·L⁻¹. Els fangs es van tenir recirculant durant un període de 24 h, moment en el que es va observar una reducció significativa de la terbolesa. Passat aquest temps es va deixar de recircular i es va iniciar l'entrada del medi mineral.

8.2.2 Caracterització prèvia de la membrana

8.2.2.1 Experiments per a la determinació del K_{LA} de la membrana

Per a dur a terme la desnitrificació de manera òptima cal garantir que la fase líquida es trobi en condicions anòxiques. Per aquest motiu cal conèixer i minimitzar la capacitat de transferència d'oxigen des de la fase gas a la fase líquida. El coeficient global de transferència d'oxigen (K_{LA}) permet avaluar la quantitat d'oxigen aportat al medi líquid (Rodríguez et al. 2012). Amb la finalitat d'estudiar el K_{LA} es va fer circular un corrent d'aire net per l'interior de la membrana, mentre per l'exterior de la membrana es feia circular, a contracorrent, aigua desoxigenada. Per a eliminar tot l'oxigen de l'aigua es va bombollear nitrogen durant 10 minuts o fins que la concentració d'oxigen en el líquid fos inferior a 0.5 ppm. Un cop iniciat l'experiment aquest es va mantenir fins a assolir la concentració de saturació de l'oxigen en el líquid (9 ppm a 20 °C). Per a monitorar l'oxigen en el líquid es va instal·lar una sonda (OxiCell, WTW, Alemanya) en el tanc del medi mineral. Amb la finalitat de calcular el valor de K_{LA} es va ajustar l'equació (8-1) als valors experimentals, la qual es deriva de realitzar el balanç de matèria per l'oxigen entre la fase gas i la fase líquida (Rodríguez et al. 2013). Per a realitzar l'ajust es va utilitzar la llibreria `scipy 1.7` amb `Python 3.7`.

$$\frac{dS_{O_2}}{dt} = K_L a \cdot (S_{O_2}^* - S_{O_2}(t)) \quad (8-1)$$

On $\frac{dS_{O_2}}{dt}$ és la velocitat en què es dissol d'oxigen ($\text{ppm} \cdot \text{h}^{-1}$), $S_{O_2}^*$ és la concentració de saturació d'oxigen (ppm) i $S_{O_2}(t)$ representa la concentració d'oxigen en l'instant de temps 't' (ppm).

8.2.2.2 Determinació de la capacitat d'adsorció de la membrana

La quantitat de contaminat absorbit en la membrana podria significar un reservori de substrat que els microorganismes poden utilitzar com una font secundària d'aliment en cas de fluctuacions de les emissions. Per a determinació de la capacitat d'adsorció es va utilitzar la metodologia de l'anàlisi frontal (Dorado et al. 2010b). La determinació d'isotermes d'adsorció utilitzant la tècnica d'anàlisi frontal és un mètode dinàmic que obté resultats acurats i és fàcil d'automatitzar (Vente et al. 2005). Aquesta tècnica consisteix a fer passar una concentració coneguda de contaminant (adsorbat) per l'interior de les membranes fins que la concentració a l'entrada i a la sortida del reactor siguin iguals, punt en el qual la membrana a adsorbit la màxima quantitat de contaminant per a les condicions de treball. Un cop aconseguit l'estat estacionari s'augmenta la concentració d'adsorbat (acetat d'etil en aquest estudi) a l'entrada del reactor i es torna a mesurar com varia la concentració a la sortida fins que es torni a aconseguir l'estat estacionari. Aquest procediment es va repetir en diferents punts de l'interval de concentracions en el qual es vol treballar. Un cop realitzades totes les proves, s'introdueix aire net per l'entrada del reactor i s'enregistra la desadsorció del contaminant fins a obtenir un valor de sortida de 0 ppm. Per a calcular la quantitat de contaminant adsorbit a la membrana es va utilitzar l'equació (8-2) (Dorado et al. 2010b):

$$q_j = q_{j-1} + \frac{(G \int_{t_{j-1}}^{t_j} (C_j - C(t)) dt - V_m \cdot C_j)}{A_m} \quad (8-2)$$

On q_j és la quantitat d'acetat d'etil adsorbit en el graó j en $\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$, q_{j-1} és la quantitat d'acetat d'etil adsorbit en el graó anterior en $\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$, G és el cabal del corrent gasós en $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, C_j és la concentració d'acetat d'etil a l'entrada del reactor $\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, $C(t)$ és la concentració d'acetat d'etil a la sortida en l'instant de temps t en $\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, V_m és el volum total del reactor en m^3 i A_m és l'àrea de la membrana en m^2 .

8.2.3 Tècniques analítiques

En aquest muntatge totes les anàlisis es van realitzar off-line. Per a la determinació de la concentració de les espècies nitrogenades (nitrit i nitrat) en el medi líquid es van utilitzar els kits Hach (Nitriver 2 i Nitraver 5 pel nitrit i el nitrat, respectivament). Els mètodes mencionats anteriorment són mètodes colorimètrics la lectura d'aquests kits es va dur a terme amb l'espectrofotòmetre DR2800 (Hach, USA) amb una longitud d'ona de 500 i 585 nm, per a la determinació del nitrat i el nitrit, respectivament. Per a la fase gas es va mesurar la concentració d'acetat d'etil mitjançant un sensor de fotoionització amb una làmpada de 3.6 eV (PID, Tiger, Ion, UK).

8.3 Resultats

8.3.1 Caracterització fisicoquímica de la membrana

8.3.1.1 Determinació de la capacitat d'absorció de la membrana

Amb la finalitat de poder tenir una caracterització del comportament de la membrana sense la presència de biomassa, abans de fer la inoculació es van realitzar un seguit d'experiments per a determinar paràmetres claus com la capacitat d'absorció i la capacitat de transferència d'oxigen. La figura 8-3 mostra els diferents esgraons de concentració d'acetat d'etil utilitzat, així com la concentració del contaminant a la sortida. La figura 8-4 mostra la capacitat d'absorció de la membrana en funció de la concentració d'acetat d'etil, calculada a partir de l'equació 6-2.

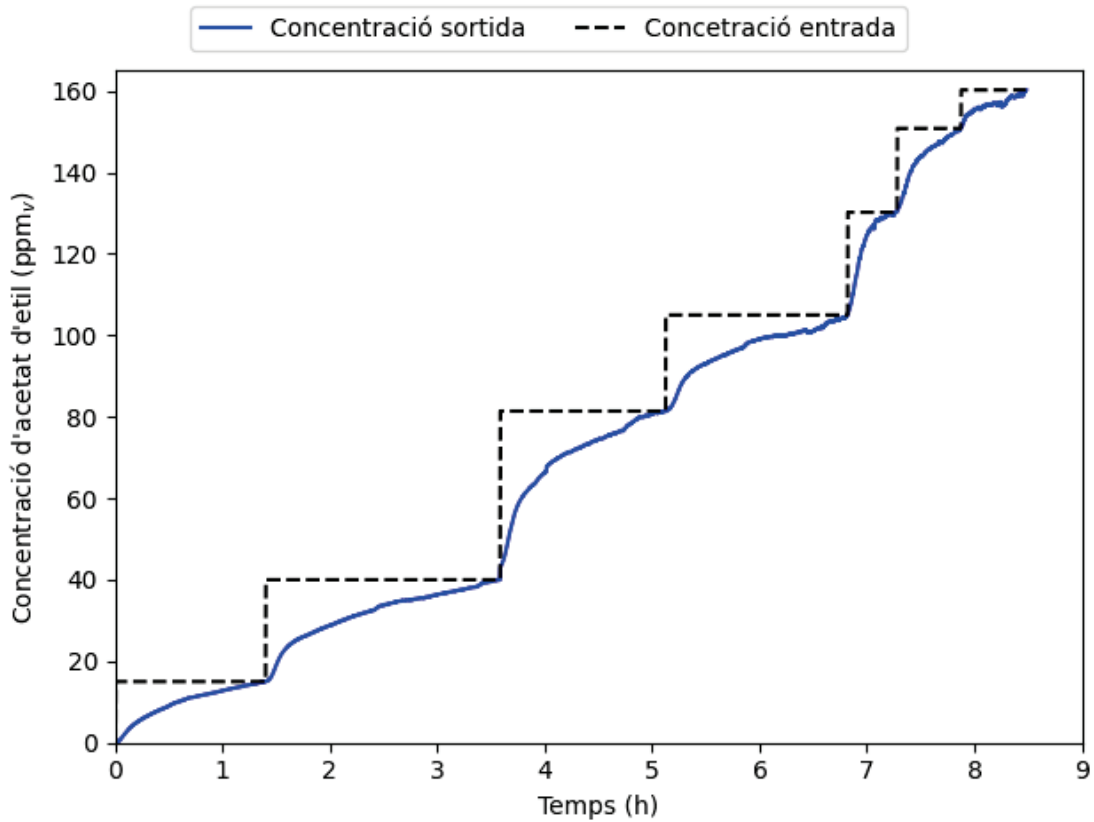


Figura 8-4: Esgraus de concentració per a la caracterització de la capacitat d'absorció d'acetat d'etil en el MBR

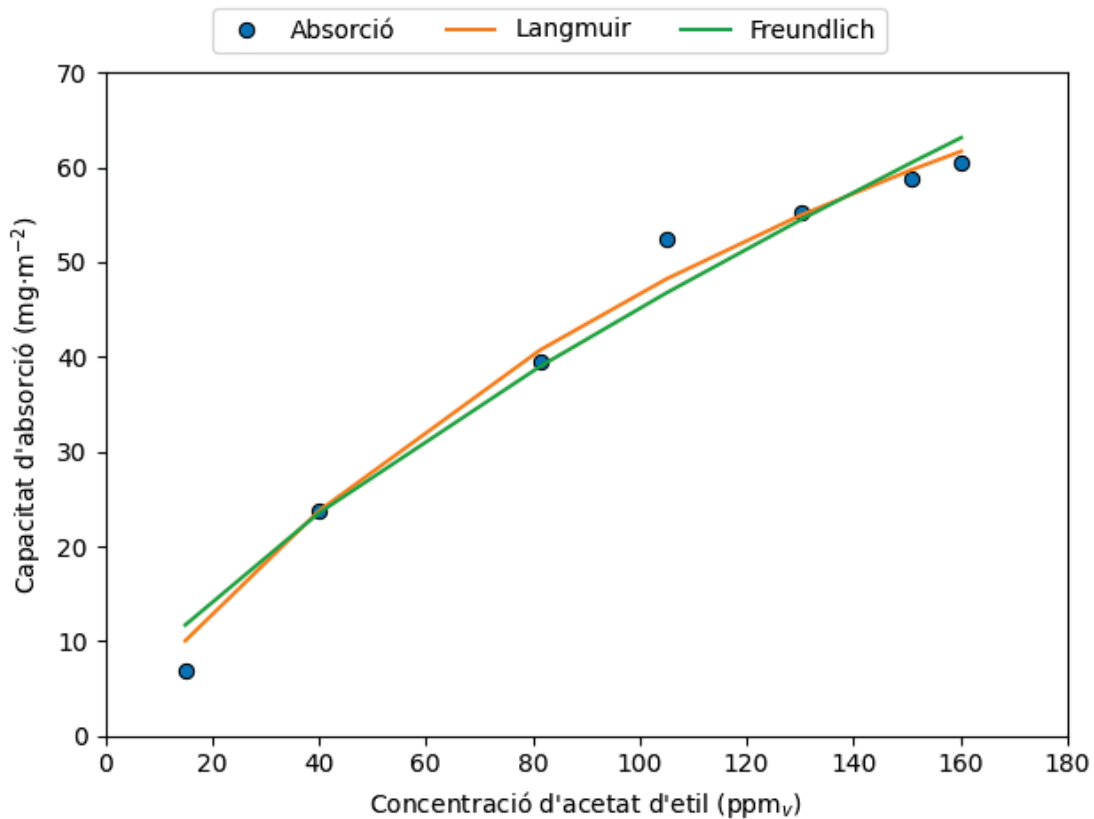


Figura 8-3: Capacitat d'adsorció de la membrana; La línia verda mostra l'ajust a la isoterma de Freundlich; la línia taronja mostra l'ajust de la isoterma de Langmuir

Capítol 8: Desnitrificació d'un efluent ric en nitrat mitjançant un bioreactor de membrana (MBR) a escala laboratori

Com es pot observar en la figura 8-4, per a un rang de concentracions comprès entre 20 i 100 ppm_v, es pot establir una relació lineal entre la capacitat d'adsorció de la membrana i la concentració d'entrada d'acetat d'etil. Per a sobre d'aquest valor s'observa com a mesura que augmenta la concentració d'entrada d'acetat d'etil la capacitat d'adsorció de la membrana pràcticament no varia, passant de un valor de 52 mg·m⁻² per a una concentració de 100 ppm_v a 60 mg·m⁻² quan la concentració d'entrada era de 160 ppm_v. Aquest fenomen pot indicar que s'ha assolit la capacitat màxima d'adsorció d'acetat d'etil en la membrana, la qual correspon a un valor de 60 mg·m⁻². Aquesta tendència en la capacitat d'adsorció de reactors de MBR també s'ha observat amb anterioritat per a altres contaminants, com per exemple el toluè (Morral et al. 2018). Els valors d'adsorció obtinguts s'han ajustat a les equacions de Langmuir (equació (8-3)) i Freundlich (equació (8-4)), les quals són les isoterms més utilitzades en l'estudi de la capacitat d'adsorció dels materials de rebliment dels biofiltres (Dorado et al. 2010b).

$$q = k_1 \frac{k_2 \cdot C^*}{1 + k_2 \cdot C^*} \quad (8-3)$$

On q representa la quantitat de contaminat adsorbit en mg·m⁻², C* és la concentració d'equilibri del contaminat en la fase gasosa ppm_v, k₁ és la capacitat màxima d'adsorció del material mg·m⁻² i k₂ és la inversa de la constant d'adsorció en ppm_v.

$$q = k_f \cdot (C^*)^{1/n} \quad (8-4)$$

On q representa la quantitat de contaminat adsorbit en mg·m⁻², on k_f és el primer paràmetre de Freundlich en (ppm_v)ⁿ i n es el segon paràmetre de Freundlich.

En la taula 8-2 es mostren els coeficients de l'ajust tant per l'equació de Langmuir i Freundlich.

Taula 8-2: Coeficients dels ajusts a les equacions de Langmuir i Freundlich

	k ₁ (mg·m ⁻²)	k ₂ (ppm _v)	Coefficient correlació (r ²)
Langmuir	131.8	0.005	0.99
	k _f	n	Coefficient correlació (r ²)
Freundlich	1.7	1.4	0.97

Com es pot observar en la taula 8-2, ambdues equacions ajusten de manera satisfactòria a les dades experimentals. No obstant això, l'ajust que descriu de manera més acurada el

comportament d'absorció del reactor de membrana és l'equació de Langmuir, ja que és la que mostra un coeficient de correlació més alt (0.99).

8.3.1.2 Determinació del K_{La} de la membrana

En tractar-se d'un sistema que ha de treballar en condicions anòxiques, un paràmetre fonamental a estudiar és la capacitat de difusió de l'oxigen del corrent gasós al medi líquid. A diferència d'altres tractaments biològics on el que es busca és millorar la transferència d'oxigen, en aquest cas el que es vol és operar en un sistema en el qual la transferència d'oxigen no sigui molt elevada. La figura 8-5 mostra els valors de K_{La} (calculats a partir de l'equació 6-2) obtinguts per a diferents EBRT i HRT.

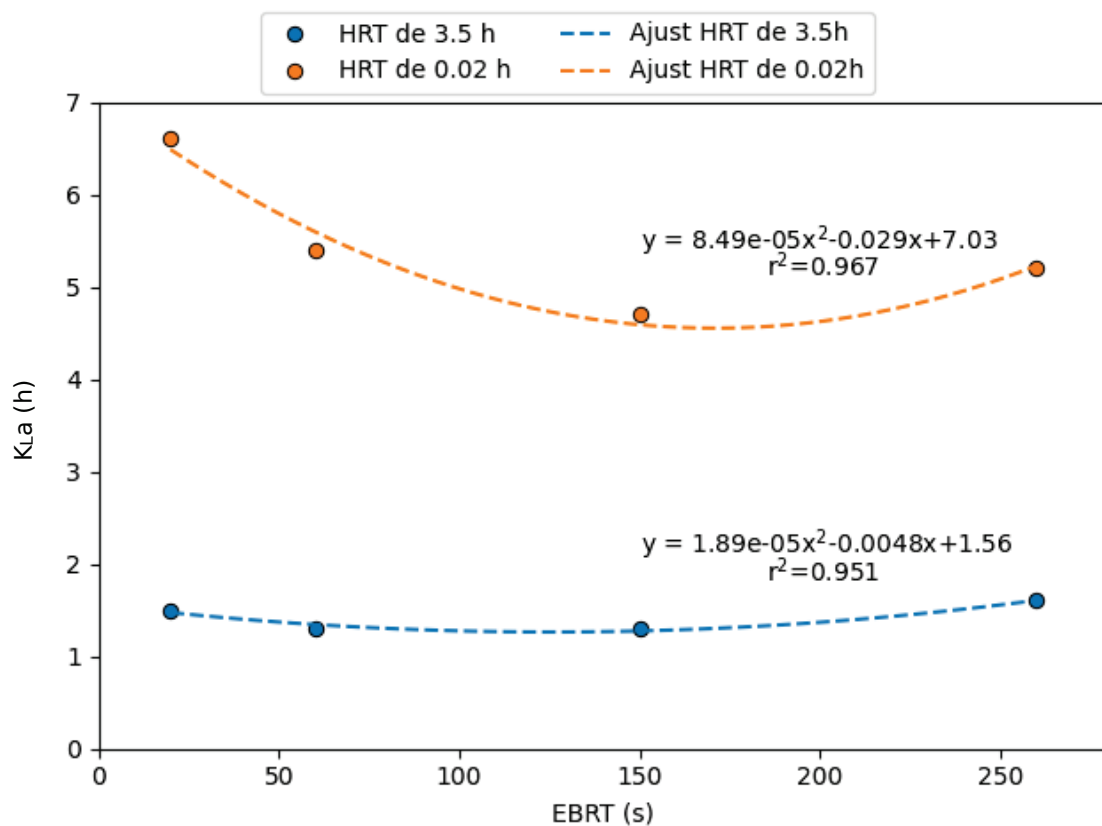


Figura 8-5: Valors de K_{La} en funció de l'EBRT i de l'HRT

Com es pot observar en la figura, el temps de residència de la fase líquida a l'interior de la membrana juga un paper clau en la capacitat de transferència de l'oxigen. Així per a valors d'HRT de 3 h s'observa com el valor de K_{La} es troba al voltant de 1.5 h^{-1} , mentre que quan es treballa amb un HRT de 0.02 h el valor mig del K_{La} observat és de 5.7 h^{-1} . Aquest augment en la transferència d'oxigen està produït per la reducció de l'HRT (major cabal de líquid) fent que el règim de circulació del líquid en l'interior de la carcassa fos més turbulent, afavorint d'aquesta manera la transferència de matèria. Tanmateix, és

important remarcar que un HRT de 0.02 h és un valor extrem i només es va provar per a poder comprovar el K_{La} que es podria obtenir operant sota els límits de cabal de circulació de líquid. Els valors de K_{La} obtinguts en aquest estudi es troben en el rang inferior de diferents sistemes de difusió d'oxigen com ara difusors ($3.6-180 \text{ h}^{-1}$), jet venturi ($360-1800 \text{ h}^{-1}$) o per un ejector venturi ($54-108 \text{ h}^{-1}$) (Rodríguez et al. 2012). Això fa pensar que el sistema escollit és un bon candidat per a aconseguir les condicions anòxiques, ja que la transferència d'oxigen de la fase gas a la fase líquida es relativament petita comparada amb altres sistemes de difusió d'oxigen. Això garanteix operar amb les condicions adequades per a que es pugui desenvolupar la desnitrificació.

8.3.2 Efecte de la relació C/N en l'operació del bioreactor de membrana

Quan es realitza la desnitrificació és important conèixer la relació C/N que permet aconseguir el major grau d'eliminació de nitrogen (Le et al. 2019). Quan es treballa en relacions de C/N baixes és possible no aconseguir la desnitrificació completa i que en el líquid es produeixi acumulació de nitrit, la qual indica que el procés de desnitrificació no s'està desenvolupant de manera correcta. La figura 8-6 mostra les diferents relacions C/N estudiades en el MBR, així com les capacitats d'eliminació tant de l'acetat d'etil com del nitrat.

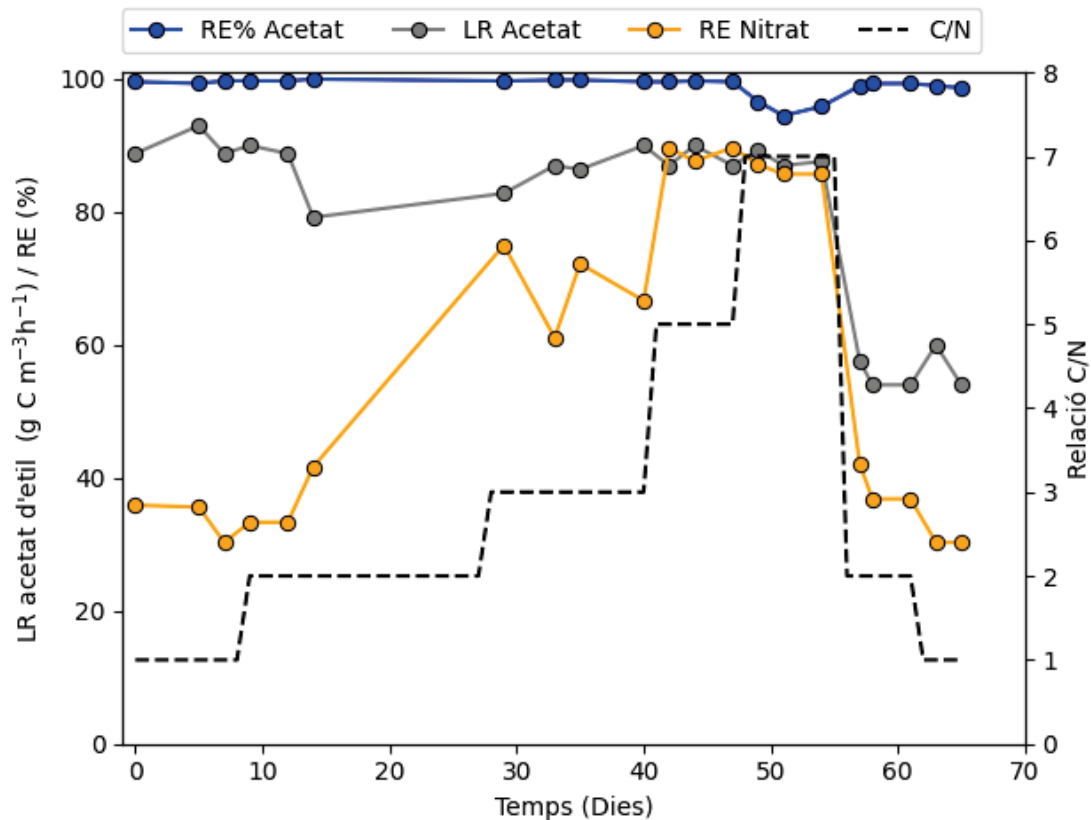


Figura 8-6: Capacitats d'eliminació d'acetat d'etil i nitrogen en funció de la relació C/N

Durant els primers 56 dies, la càrrega d'acetat d'etil es va mantenir en uns valors de $88 \text{ g C} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$, mentre que simultàniament es va anar variant la relació de C/N des d'1-7, per a poder comprovar l'efecte d'aquest factor en la capacitat de desnitrificació. En els primers 9 dies la relació C/N es va mantenir en 1. Per aquests valors la capacitat d'eliminació de nitrat va ser del 36% (capacitat d'eliminació de $43 \text{ g N-NO}_3 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$), en aquest rang la capacitat d'eliminació de l'acetat d'etil va ser pròxima al 100%. En els següents dies (10-28) es va augmentar la relació C/N a un valor de 2, durant aquest període es va observar com la capacitat d'eliminació de nitrat augmentava fins a 42%. Augmentar la relació de C/N a valors de 3 va comportar que la capacitat d'eliminació aconseguís un valor mitjà de 70%. Per a poder aconseguir la màxima eficiència d'eliminació (90%) va ser necessari treballar amb una relació C/N de 5 (dies de 42-49). Alguns autors també han observat que per a la correcta desnitrificació (en aigües) utilitzant l'acetat com a font de carboni és convenient treballar amb una relació C/N de 5 (Zhang et al. 2021b). En aquest punt és important mencionar que en el cas del tractament d'aigües, la font de carboni normalment utilitzada és l'acetat de sodi, que és un producte altament biodegradable i de baix cost (How et al. 2021b). No obstant, aquest es un producte sòlid, i per aquesta raó, en aquest treball s'ha utilitzat l'acetat d'etil, el qual es un COVs àmpliament utilitzat com a contaminant model de COVs solubles en MBR (Álvarez-Hornos et al. 2011).

Amb la finalitat de comprovar si es podria millorar la capacitat de tractament observada en l'esgrao anterior, es va augmentar la relació C/N de 5 a 7. En aquest nou esgrao no es va observar un augment en la capacitat d'eliminació del nitrat. Per altra banda, sí que es va observar una reducció en la capacitat de tractament de l'acetat d'etil, que es va reduir de valors propers al 100% a valors de 95%. Aquesta disminució pot indicar que amb una relació C/N de 7 la quantitat de nitrat que s'introdueix en el sistema és insuficient per a consumir tot l'acetat d'etil i aquest es comença a acumular en el sistema, reduint la capacitat global de tractament.

En els darrers dies (58-66) de l'experiment es va voler comprovar si reduint la càrrega de contaminant gasós era possible aconseguir millorar les eficiències d'eliminació de nitrat treballant amb baixes relacions de C/N. Així a partir del dia 58 es va reduir la càrrega de carboni de la fase gas a $54 \text{ g C} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$, reduint la relació de C/N a 2 i a 1 (dia 64). A partir d'aquest canvi es va observar com l'eficiència d'eliminació de nitrat, tornava a caure fins a valors del 37% i de 30%, respectivament. Aquests valors d'eliminació de nitrat són

similars als valors obtinguts als primers dies d'operació en què es va treballar amb la mateixa relació de C/N. Aquest fenomen indica que la baixa capacitat de tractament observada en les baixes relacions de C/N és independent de la càrrega de contaminant gasós a tractar en aquest rang i que el factor clau per aconseguir altes capacitats de tractament és una correcta relació C/N, en el cas del sistema estudiat aquesta relació és de 5.

8.3.3 Efecte de l'EBRT en la capacitat de tractament de l'acetat d'etil

Quan els contaminants gasosos són tractats en sistemes biològics, un dels paràmetres claus de disseny és l'EBRT (Devigny et al. 1998). Aquest paràmetre indica el temps que està el contaminant a l'interior del bioreactor. Aconseguir treballar amb EBRT baixos té l'avantatge d'aconseguir equips més compactes (amb menor volum), amb l'estalvi econòmic i d'espai que això comporta. En la figura 8-7 es mostra la capacitat d'eliminació de l'acetat d'etil de la fase gas en funció de l'EBRT.

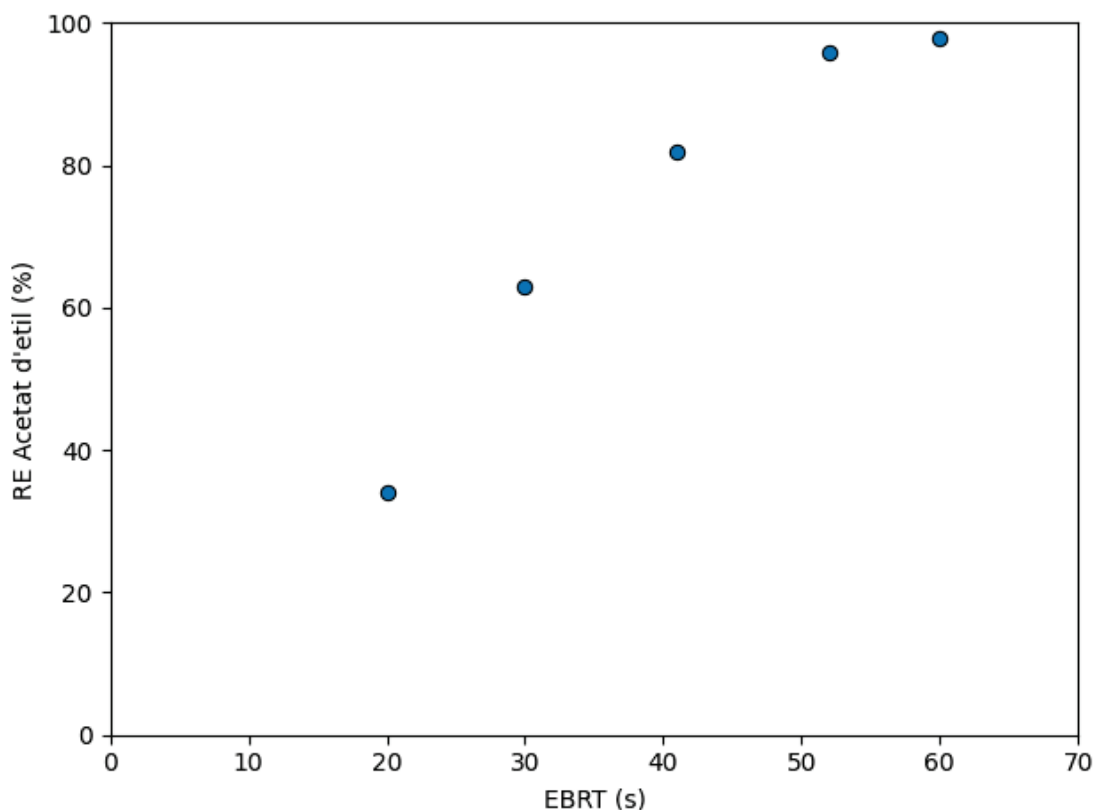


Figura 8-7: Eliminació de l'acetat d'etil en funció del EBRT

Per a realitzar aquests experiments es va fixar una relació de C/N de 5, ja que es va observar que aquesta era la relació que donava millors resultats (veure apartat 6.3.2). La concentració de nitrogen en forma de nitrat en el líquid es va mantenir constant a 100

ppm. Per a mantenir la càrrega de carboni constant en tots els EBRT estudiats es va anar modificant la concentració d'entrada de l'acetat d'etil. Així es va passar d'una concentració de 720 ppm_v per a un EBRT de 60 s a una concentració de 225 ppm_v per a un EBRT de 20 s, aconseguint d'aquesta manera una càrrega de carboni de 83 g C·m⁻³·h⁻¹ per a tots els punts.

Com es pot observar en la figura 8-7, per a EBRT superiors a 50 s la capacitat d'eliminació d'acetat d'etil del sistema es troba en valors superiors al 95%. Concretament, s'obtenen valors de 96% i del 99% per EBRT de 50 i 60 s, respectivament. Això no obstant, quan l'EBRT del sistema és inferior a aquests valors es pot observar com l'eliminació d'acetat d'etil del sistema es redueix considerablement passant d'un valor de 82% per a un EBRT de 40 s a una RE del 34% per a un EBRT de 20 s.

Tot i que la càrrega d'entrada de contaminant s'ha mantingut sempre constant, la capacitat d'eliminació del contaminant ha anat disminuint en fer-ho l'EBRT. Això indica que el temps que el contaminat es troba a l'interior de les membranes no és suficient per a permetre que tot el contaminat passi a través de la membrana indicant limitacions en la transferència de matèria d'una banda a l'altre de la membrana. D'aquesta manera, per a poder operar amb sistemes tipus MBR com l'estudiat en aquest treball, i que tinguin una alta eficiència d'eliminació del contaminat gasós, és necessari treballar amb EBRT superiors a 50 s. Aquest llinar d'EBRT per a una correcta transferència del contaminant també s'ha observat per a altres sistemes MBR utilitzats pel tractament de COVs. Així és possible trobar sistemes MBR pel tractament del toluè (H_{25°C} 0.0066 atm·m³·mol⁻¹) o alfa-pinè (H_{25°C} 0.107 atm·m³·mol⁻¹) els quals mostren una RE superior al 90% per a EBRT de 50 s, però la seva eficiència d'eliminació cau per sota de 80% quan es treballa amb EBRT inferiors a 40 s (Lebrero et al. 2014).

Normalment quan els contaminants gasosos són tractats en un MBR, conèixer l'eficiència d'eliminació del contaminat pot donar una idea general de com està funcionant el sistema, ja que és l'únic contaminant que cal tractar en el sistema. No obstant, en el sistema estudiat el contaminant gasós és només una part del tractament, ja que també s'ha de tractar el nitrogen aportat en la fase líquida. Per tant es fa necessari poder establir una relació entra la reducció de l'eficiència del tractament de l'acetat d'etil amb la capacitat de desnitricació.

La figura 8-8 mostra la variació de la capacitat de desnitricació en funció de l'EBRT del gas i la RE d'acetat d'etil. Com s'ha vist en la figura 6-6 la capacitat d'eliminació de l'acetat d'etil va disminuint a mesura que es redueix l'EBRT. Aquest fet implica que la quantitat d'acetat d'etil que passa d'una banda a l'altra de la membrana també es menor (donat que s'ha realitzat l'experiment a càrrega constant). Per tant, tot i que la relació C/N introduïda en el sistema s'ha mantingut igual a 5, a mesura que disminueix l'eficiència d'eliminació de l'acetat d'etil també ho fa la relació C/N efectiva que arriba a la biomassa. És a dir, la relació de C/N que hi haurà en el medi líquid està lligada a la quantitat d'acetat d'etil que es pot transferir de la fase gas a la fase líquida. Així en el cas que l'eficiència d'eliminació d'acetat d'etil no sigui propera al 100% cal calcular la relació C/N que realment s'aconsegueix en la fase líquida. Com ja s'ha mostrat anteriorment la relació C/N juga un paper fonamental per aconseguir altes eficiències d'eliminació del nitrat. Per aquesta raó es fa necessari avaluar el possible efecte de l'EBRT sobre l'eliminació del nitrat tenint en consideració la relació C/N en la fase líquida (deguda a la transferència d'acetat d'etil en el sistema) a la que esta treballant el sistema i no la relació C/N d'entrada (relació de 5) del sistema.

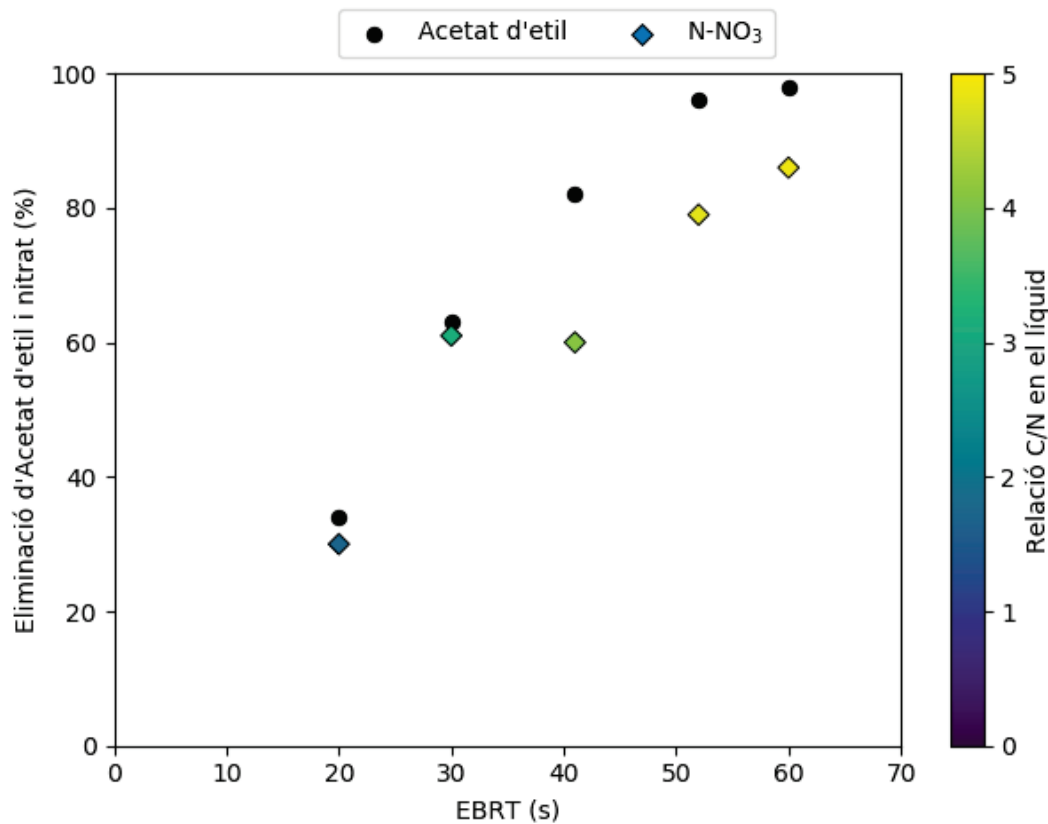


Figura 8-8: % d'eliminació de nitrat i acetat d'etil en funció del EBRT

Per a EBRT superiors a 50 s, on la relació C/N en el líquid continua estant a valors propers a 5 la capacitat d'eliminació de nitrat és manté al voltant del 80%, amb una eficiència d'eliminació d'acetat d'etil de més del 90%. Per l'altra banda quan la relació C/N en el líquid va disminuir a un valor de 2 (quan l'eficiència d'acetat d'etil era del 34%) la capacitat d'eliminació de nitrat va disminuir fins a valors del 30%. Quan el sistema va treballar amb una relació C/N (en el líquid) de 3 la capacitat d'eliminació de nitrat va estar pròxima al 60%. Els valors observats d'eliminació de nitrat per a cada una de les relacions C/N, en el líquid, que s'han produït en el sistema (tenint en consideració la capacitat l'eficiència d'eliminació de l'acetat d'etil) són similars a los observades per a la mateixa relació C/N dels experiments anteriors. Això fa pensar que per a un correcte grau de desnitrificació es fa necessari treballar amb una relació de C/N de 5, tanmateix per a poder garantir una bona capacitat d'eliminació d'acetat d'etil es necessari treballar amb un EBRT superior al 50 s.

8.3.4 Determinació de les velocitats de desnitrificació

Dels experiments anteriors es pot observar com la relació C/N juga un paper molt important en la velocitat de desnitrificació. En la figura 8-9 es mostra les velocitats de desnitrificació obtingudes per a cada una de les diferents relació C/N a les que ha treballat el sistema, així com la capacitat d'eliminació del nitrat. La relació C/N representada correspon a la C/N quan el sistema s'operava amb un EBRT de 60 s i un HRT de la 21 h.

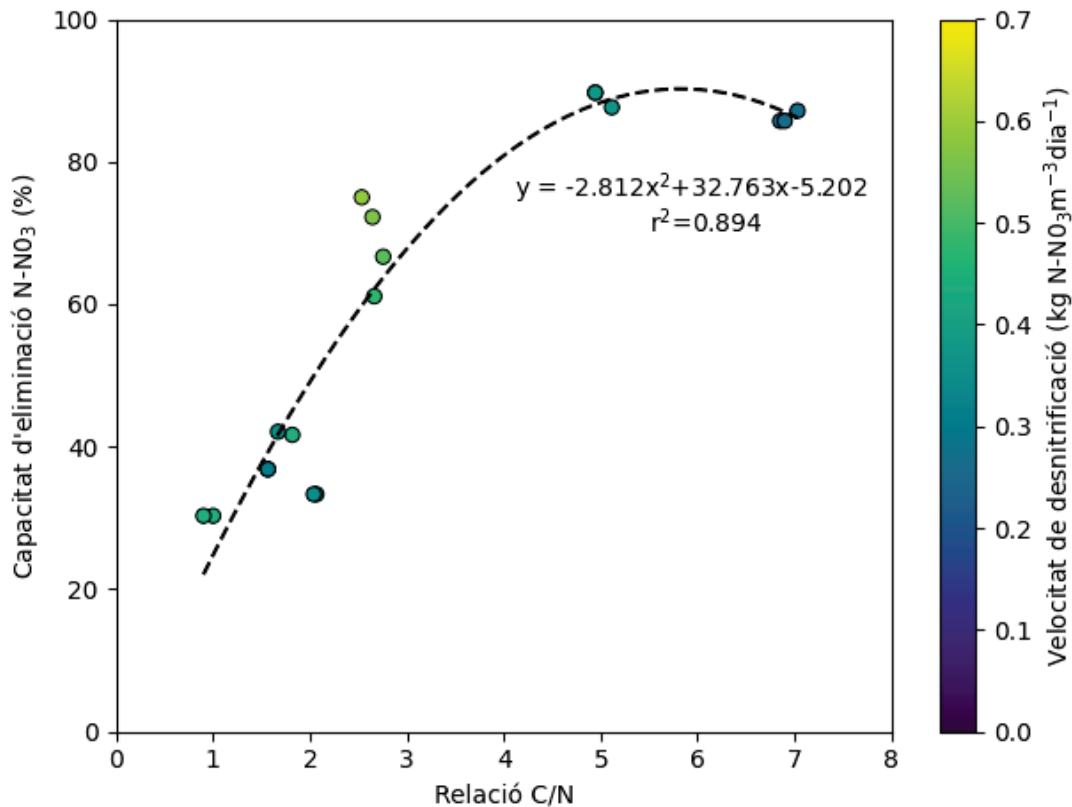


Figura 8-9: Representació de la velocitat de desnitrificació en funció de la relació C/N

Com es pot veure en la figura anterior quan es treballa amb una relació de C/N de 5 o superior (capacitats d'eliminació de nitrat del 90%) les velocitats de desnitrificació obtingudes es troben al voltant de 0.3-0.4 kg N·m⁻³·dia⁻¹. La màxima velocitat de desnitrificació observada correspon a un valor de 0.6 kg N·m⁻³·dia⁻¹, quan la relació de C/N era de 3, en aquest cas l'eficiència d'eliminació del nitrat es troba a valors propers al 40%. Aquestes velocitats de desnitrificació són similars a altres sistemes de MBR utilitzats per a l'eliminació de nitrogen. Així, és possible observar MBR amb velocitats de desnitrificació de 0.7 kg N·m⁻³·dia⁻¹ (Zhang et al. 2013). No obstant, es possible trobar altres sistemes de biomassa fixa que ofereixen millors resultats que els trobats en aquest experiment. Així, s'han aconseguit velocitats de desnitrificació pròximes a 2 kg N·m⁻³·dia⁻¹ per a un MBBR amb una relació C/N de 2 i una eficiència d'eliminació superior al 90%. No obstant, per a poder mantenir aquesta capacitat van fer falta elevats HRT (38 h) (Dong et al. 2017), mentre que el sistema estudiat en aquest treball operava a un HRT de 21 h, aquest augment en l'HRT podria afavorir el procés de desnitrificació. En altres sistemes que han operat a 24 h d'HRT, l'eficiència del sistema va ser properes al 80% (Jabornig and Favero 2013).

8.3.5 Efecte de l'HRT en la capacitat d'eliminació del nitrat

Com s'ha comentat anteriorment, l'EBRT al qual s'opera la fase gas juga un paper important a l'hora d'aconseguir altes eficiències d'eliminació. Així doncs, de manera anàloga es pot pensar que l'HRT també pot tenir un paper important a l'hora d'aconseguir alts rendiments d'eliminació del contaminant aportat en la fase líquida, en aquest cas el nitrat. En el cas de la utilització de MBR pel tractament d'aigües, els HRT utilitzats mostren molta variabilitat, d'1 h a 7 dies, el que fa difícil fixar uns valors mitjans òptims de treball, ja que aquests depenen en gran manera de la composició de l'aigua a tractar, ja que la composició de contaminants i la relació entre ells és molt diferent (Mao et al. 2020). Per a dur a terme aquestes proves es va fixar una relació de C/N de 5, l'EBRT de la fase gas es va mantenir en 60 s, ja que aquest valor són els valor que han obtingut els millors resultat en termes de rendiments d'eliminació de nitrogen en forma de nitrat. La concentració de nitrogen en forma de nitrat en el líquid es va mantenir en 100 ppm. La figura 8-10 mostra les diferents eficiències d'eliminació de nitrat obtingudes per a cada un dels HRT utilitzats.

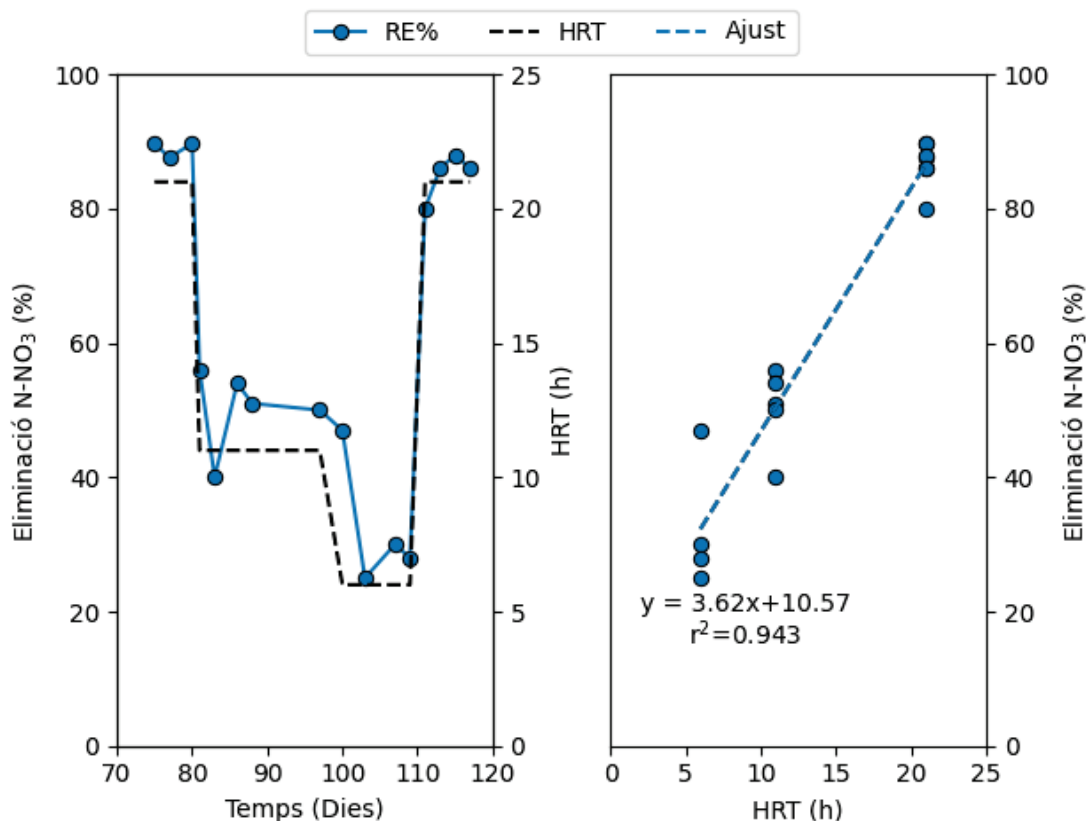


Figura 8-10: Rendiment d'eliminació de nitrat en funció de l'HRT d'operació utilitzat en el reactor MBR; A l'esquerra es mostra el HRT utilitzat en els dies d'experimentació; A la dreta la relació entre el HRT i el grau de desnitricació,

En els primers dies d'aquesta fase d'experimentació es va mantenir un HRT de 21 h, el qual correspon a l'HRT utilitzat pels experiments anteriors. En aquest cas la capacitat d'eliminació de nitrat observada es trobava al voltant del 90%. Amb la finalitat de veure si es podia treballar amb HRT menors sense que es veiés compromesa l'eficiència d'eliminació de nitrat, es va reduir l'HRT a 11 h (del dia 81 al dia 99). En fer aquest canvi es va observar com la capacitat d'eliminació de nitrat queia fins a valors de 50%. A partir del dia 100 es va tornar a realitzar una nova reducció en l'HRT del sistema; en aquest nou esgrao l'HRT utilitzat va ser de 6 h, aconseguint una eliminació de nitrat del 30%. Com s'ha observat, a mesura que s'ha anat reduint l'HRT del sistema també ho ha fet la capacitat d'eliminació del nitrat. De manera similar a com passava amb el contaminant gasós, aquest fenomen indica que si es redueix l'HRT per sota de 21 h, el nitrat no està suficientment temps a l'interior del reactor per a la seva reducció completa.

Resultats similars entre l'HRT i l'eficiència d'eliminació del nitrat es poden trobar en bibliografia quan es tracten aigües residuals mitjançant MBR. Així és possible observar com un sistema és capaç d'eliminar el 79% del nitrat introduït quan l'HRT és de 24 h (Jabornig and Favero 2013). Per altra banda, sistemes que han treballat amb un HRT de 12 h només han aconseguit una eficiència d'eliminació propera al 38% (Ren et al. 2010). Això posa de manifest que per a poder aconseguir elevades eficiències d'eliminació de nitrat cal treballar amb HRT propers a les 24 h en el bioreactor de membrana estudiat.

8.4 Conclusions

Amb els experiments realitzats s'ha pogut comprovar que és possible utilitzar un bioreactor MBR per a la desnitricació de corrents de líquid provenint del tractament biològic de l'amoníac, utilitzant com a font de carboni un corrent gasós contaminat amb acetat d'etil. S'ha comprovat que per a tenir una correcta eliminació de nitrat (RE superior al 85%) cal utilitzar una relació C/N de 5. Utilitzant aquesta relació C/N és possible aconseguir velocitats de desnitricació de $0.3 \text{ kg N}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{dia}^{-1}$. La velocitat màxima de desnitricació obtinguda és de $0.6 \text{ kg N}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{dia}^{-1}$, tanmateix, en aquest cas l'eficiència d'eliminació va ser del 75%.

També s'ha observat que tant l'EBRT com l'HRT juguen un paper fonamental en el correcte funcionament del MBR. Així, en referència a la fase gas, cal treballar a EBRT superiors a 50 s per aconseguir una RE d'acetat d'etil superior al 95%. Per la seva part, per a poder aconseguir una elevada eficiència d'eliminació de nitrat cal operar amb un

Capítol 8: Desnitricació d'un efluent ric en nitrat mitjançant un bioreactor de membrana (MBR) a escala laboratori

HRT de 21 h (relació C/N de 5). Mantenint la mateixa relació C/N, i si es redueix l'HRT a aproximadament la meitat (11 h), l'eficiència de tractament del sistema cau de valors de 88% a 55%.

Capítol 9: Conclusions generals i treball futur

9.1 Conclusions generals

La investigació desenvolupada en aquesta tesi doctoral cerca la millora dels processos biològics disponibles pel tractament d'altres càrregues d'amoniac en corrents gasosos contaminats. Amb la finalitat d'aconseguir aquest objectiu, s'han proposat modificacions a algunes de les configuracions biològiques tradicionals (bioentador i bioreactor de membrana). També s'ha avaluat el comportament d'un biofiltre percolador i d'un bioentador pel tractament d'efluents reals procedents d'una planta de compostatge. Com a resultat, s'han dut terme diferents experiments per a determinar els límits operacionals de les diferents configuracions utilitzades (biofiltre percolador, bioentador, MBBR i MBR). Això ha permès determinar les capacitats màximes d'eliminació de nitrogen de cada sistema així com la caracterització de paràmetres tant biològics com fisicoquímics claus pel correcte funcionament dels sistemes.

En general, durant el transcurs d'aquesta tesi doctoral s'ha demostrat que les configuracions de bioentador (operat com a MBBR o en la configuració clàssica) permeten ampliar el rang de càrregues típicament tractat en les configuracions de biofiltre i biofiltre percolador. D'aquesta manera els bioentadors han demostrat ser una bona alternativa pel tractament d'altres càrregues d'amoniac tant a escala laboratori com a escala semi-industrial (efluents reals). També s'ha comprovat com l'addició d'un mòdul secundari de desnitrificació al mòdul principal de bioentador pot ser una bona alternativa per a la generació d'un procés d'emissions zero de nitrogen. Finalment també s'ha demostrat com la utilització de reactors MBR poden permetre la desnitrificació dels corrents líquids utilitzant com a font de carboni COVs procedents d'un corrent gasós contaminat.

De manera més específica les conclusions derivades d'aquesta tesi es presenten a continuació:

- Per a l'absorció d'altres càrregues d'amoniac en el cas d'operar a un pH lleugerament bàsic (pH de 8) cal operar la columna amb càrregues hidràuliques iguals o superiors a [REDACTED] i EBRT de [REDACTED], per a obtenir rendiments d'eliminació superiors al 80%. Per altra banda quan la planta és operada a pH 6 només cal treballar amb càrregues hidràuliques de [REDACTED] [REDACTED] per aconseguir els mateixos rendiments d'eliminació.

- En el cas de tenir co-tractament d'amoníac i COVs, aquests darrers presenten major variabilitat en els rendiments d'absorció observats. Els rendiments màxims d'eliminació observats per als COVs han estat del 80%. Variant les condicions d'operació (pH, càrrega hidràulica o EBRT) es pot afavorir l'absorció de l'amoníac enfront dels COVs.
- La configuració de biofiltre percolador ha permès assolir una nitrificació completa per a càrregues inferiors a $80 \text{ g NH}_3 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$. Per a càrregues superiors es comença a observar l'acumulació d'amoní en el medi líquid. En aquesta configuració hi ha molts factors que poden comportar la colmatació del material empaquet. Sent les més destacades la presència de sòlids en suspensió en l'aigua de renovació o un creixement excessiu de la biomassa deguda a la presència de COVs.
- Les ECs màximes que s'han obtingut en el biofiltre percolador pel co-tractament d'altres càrregues d'amoníac i COVs, han estat de $150 \text{ g NH}_3 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$ i de $160 \text{ g C} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$, respectivament. La RE de l'amoníac ha estat pròxima al 100% en tot el rang. Per altra banda la RE del COVs mostra un comportament més variable en el rang estudiat, variant entre valors de 30 al 90% per a càrregues similars.
- Operar amb la columna buida en la configuració de bioentador evita l'acumulació de la biomassa en el material de rebliment. Així es redueixen les tasques de manteniment, sense disminuir de manera significativa la RE del sistema (RE superiors al 90%).
- La EC crítica de l'amoníac en la configuració de bioentador és de $200 \text{ g NH}_3 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$. L'EC màxima del sistema és de $300 \text{ g NH}_3 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$. L'EC màxima de COVs observada és de $130 \text{ g C} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$. Els valors obtinguts per a la configuració del bioentador són clarament superiors als observats pel biofiltre percolador (tant en el transcurs d'aquesta tesi com en la revisió bibliogràfica) la qual es pot establir en el rang de $120\text{-}140 \text{ g NH}_3 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$. La comparativa dels valors de EC del bioentador utilitzat amb altres estudis no és possible, ja

que la informació bibliogràfica de tractaments d'amoníac mitjançant bioentadors és pràcticament inexistent.

- La incorporació d'un mòdul de desnitrificació en la configuració de bioentador ha permès una reducció del 80-88% de la quantitat d'espècies nitrogenades presents en el corrent de sortida.
- La utilització de glicerol, és una font de carboni externa adequada pel procés de desnitrificació. La correcta dosificació de la relació C/N juga un paper important en la capacitat final de tractament del sistema. Les capacitats de desnitrificació màximes (88%) s'han obtingut quan el sistema operava a una relació de C/N de 4.
- L'adaptació del reactor biològic d'un bioentador a la configuració de MBBR, pot ser una bona alternativa per a reduir el nombre d'equips emprats en un bioentador (decantador). Les velocitats de nitrificació màximes en aquest sistema han estat de $0.5 \text{ kg N} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{dia}^{-1}$. Això no obstant, en l'assolir aquestes velocitats, la nitrificació no era completa i es produeix acumulació de nitrit. La velocitat crítica que permet una conversió total de l'amoníac a nitrat és de $0.3 \text{ kg N} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{dia}^{-1}$.
- S'ha demostrat la possibilitat d'utilitzar un MBR per a realitzar la desnitrificació d'un corrent líquid procedent d'un bioentador pel tractament d'amoníac i la utilització d'un corrent gasós contaminant amb acetat d'etil com a font de carboni. S'ha aconseguit un grau de desnitrificació del 90%, en operar amb una relació C/N de 5. La velocitat màxima de desnitrificació obtinguda és de $0.6 \text{ kg N} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{dia}^{-1}$.
- El temps de contacte tant de la fase líquida com gasosa juguen un paper clau en el grau de desnitrificació del sistema. En el cas de la fase gas, per aconseguir el grau de desnitrificació màxim (90%) cal operar amb un EBRT superior a 50 s. Si l'EBRT es redueix a 20 s el grau de desnitrificació cau fins a valors de 34%. De manera similar, si es redueix l'HRT de la fase líquida de 21 a 11 h el grau de desnitrificació és del 90 i del 45%, respectivament.

9.2 Treball futur

En aquesta tesi doctoral s'ha obtingut un ampli coneixement en el tractament biològic d'altas càrregues d'amoníac en fase gas. Tanmateix, cal realitzar futures investigacions per a poder millor la robustesa dels sistemes estudiats. Les propostes de treball futur són les següents:

- Modificar la configuració de bioreactor incorporant el mòdul de desnitrificació abans de la nitrificació per a poder aprofitar els COVs absorbits com a font de carboni, reduint així l'aportació externa de carboni.
- Avaluar els paràmetres que permeten establir una nitrificació parcial estable a llarg termini. Adaptant el reactor biològic d'un bioreactor a configuracions com el SHARON, sistemes que han demostrat la seva robustesa pel tractament d'aigües residuals.
- Implementar un tractament ANAMMOX (ANAerobic AMMonium OXidation) per a desenvolupar la desnitrificació dels corrents líquids creats en el tractament d'altas càrregues d'amoníac, evitant així la utilització d'una font externa de carboni per a realitzar la desnitrificació, reduint d'aquesta manera els costos operatius del tractament biològic.
- En el cas del co-tractament d'altas càrregues d'amoníac i COVs, mitjançant un biofiltre percolador, profunditzar en les condicions d'operació de la columna amb la finalitat d'afavorir l'absorció de l'amoníac enfront dels COVs, evitant així que el reactor quedi colmatat pel creixement de la biomassa heteròtrofa.
- Caracteritzar l'efecte que pot tenir el material de rebliment (àrea específica i forma) en la capacitat de tractament de un bioreactor en la configuració de MBBR. Avaluar també l'efecte que poden tenir els diferents percentatges d'omplerta del material de rebliment en el tanc biològic. Buscant materials que permetin augmentar la velocitat de nitrificació.
- Per a sistemes de MBR, avaluar el rendiment del sistema per a diferents contaminants COVs i per a una mescla d'ells. Així com analitzar diferents

materials polimèrics per a la construcció de la membrana i diferents configuracions d'aquesta.

Capítol 10: Nomenclatura

A	Acumulació
A_c (m ²)	Àrea de pas de la columna
A_m (cm ²)	Àrea de pas de l'interior dels capil·lars del reactor MBR
ANAMMOX	Procés d'oxidació anaeròbica de l'amoni (de les seves sigles en anglès <i>ANAerobic AMMonium OXidation</i>)
AOA	Arqueus amoni-oxidants (de les seves sigles en anglès <i>Ammonia-Oxidating Archae</i>)
AOB	Bacteris amoni-oxidants (de les seves sigles en anglès <i>Ammonia-Oxidizing Bacteria</i>)
ATAD	Digestor aeròbic termofilic (de les seves sigles en anglès <i>Autothermal Thermophilic Aerobic Digestion</i>)
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BF	Biofiltre
BS	Bioorientador (de les seves sigles en anglès <i>BioScrubber</i>)
BTF	Biofiltre percolador (de les seves sigles en anglès <i>BioTrickling Filter</i>)
$C(t)$ (ppm _v)	Concentració de sortida del contaminant en cada instant de temps
C^* (ppm _v)	Concentració d'equilibri del contaminant en la fase gasosa
C/N	Relació carboni-nitrogen
C_e (kcal·h ⁻¹)	Calor específica
CE (mS·cm ⁻¹)	Conductivitat elèctrica
C_{in} (g NH ₃ ·m ⁻³)	Concentració d'entrada d'amoniac
C_j (g·m ⁻³)	Concentració de contaminant a l'entrada del MBR
C_{out} (g NH ₃ ·m ⁻³)	Concentració de sortida d'amoniac
COVs	Compostos Orgànics Volàtils
COVSs	Compostos Orgànics Volàtils de Sofre
DMDS	Disulfur de dimetil
DMS	Sulfur de dimetil
dS_{O_2}/dt (ppm·h ⁻¹)	Velocitat en que es dissolt l'oxigen en el líquid
E	Entrada
EBRT (s)	Temps de residència de la fase gas (de les seves sigles en anglès <i>Empty Bed Residance Time</i>)

EC ($\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$)	Capacitat d'eliminació (de les seves sigles en anglès <i>Elimination Capacity</i>)
EPU	Escuma de poliuretà
FA (ppm)	Amoníac lliure (de les seves sigles en anglès <i>Free Ammonia</i>)
FNA (ppm)	Àcid nítrós lliure (de les seves sigles en anglès <i>Free Nitrous Acid</i>)
FORM	Fracció Orgànica dels Residus Municipals
G (m^3h^{-1})	Cabal de gas
G _m ($\text{kmol}\cdot\text{h}^{-1}$)	Cabal molar d'aire
H _{20°C} (--)	Constant de Henry adimensional a 20°C
H _{25°C} ($\text{atm}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$)	Constant de Henry a 25°C
HFBR	Reactor de biopel·lícula de flux horitzontal (de les seves sigles en anglès <i>Horizonta Flow Biofilm Reactors</i>)
H _{oy} (m)	Alçada d'una unitat equivalent
HRT (dia)	Temps de residència hidràulic (de les seves sigles en anglès <i>Hydraulic Residence Time</i>)
in, out	Els subíndex in o out indiquen que el valor referenciat pertany al corrent d'entrada o sortida, respectivament
k ₁ ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}$)	Capacitat màxima d'adsorció
k ₂ (ppm _v)	Inversa de la constant d'adsorció
k _f (ppm _v) ⁿ	Primer paràmetre de Freundlich
K _{GA} ($\text{kmol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-3}$)	Coefficient global volumètric de transferència de massa en el gas
K _{La} (h^{-1})	Coefficient global de transferència
L (m^3h)	Cabal de líquid
L/G	Relació entre el cabal de Líquid i el Gas
LR ($\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\text{h}^{-1}$)	Càrrega d'entrada (de les seves sigles en anglès <i>Loading Rate</i>)
MBBR	Reactor de biopel·lícula mòbil (de les seves sigles en anglès <i>Moving Bed Biofilm Reactor</i>)
MBR	Bioreactor de membrana (de les seves sigles en anglès <i>Membrane BioReactor</i>)
MeSH	Metanotiol
MM	Metil mercaptà

MTD	Millors tècniques disponibles
N (--)	Segon paràmetre de Freundlich
NOB	Bacteris nitrit-oxidants (de les seves sigles en anglès <i>Nitrite-Oxidizing Bacteria</i>)
N _{oy} (--)	Nombre d'unitats equivalents
N _t (g N·L ⁻¹)	Suma de la concentració de totes les espècies nitrogenades en el líquid
PA	Poliamida
PC	Policarbonat
PID	Detector de fotoionització (de les seves sigles en anglès <i>PhotoIonization Detector</i>)
PVC	Policlorur de vinil
PVDF	Polivinil de Diflorur
q (mg·m ⁻²)	Quantitat de contaminant adsorbit
Q _f (kg·h ⁻¹)	Cabal màssic de l'aigua a escalfar
Q _q (kcal·h ⁻¹)	Potència calorífica
Q _w (L·h ⁻¹)	Cabal de purga
R ₁ (kg N·m ⁻³ ·dia ⁻¹)	Velocitat de nitritació
R ₂ (kg N·m ⁻³ ·dia ⁻¹)	Velocitat de nitratació
R ₂ /R ₁ (-)	Relació entre la velocitat de nitratació i la velocitat de nitritació
RE (%)	Capacitat d'eliminació (de les seves sigles en anglès <i>Removal Efficiency</i>)
S	Sortida
S* _{O2} (ppm)	Concentració de saturació d'oxigen en el líquid
SHARON	Reactor de nitrificació parcial (de les seves sigles en anglès <i>Single reactor for High Ammonium Removal Over Nitrite</i>)
S _{O2} (t) (ppm)	Concentració d'oxigen en el líquid en cada instant de temps
SOTE (%)	Eficiència de transferència d'oxigen (de les seves sigles en anglès <i>Standard Oxygen Transfer Efficiency</i>)
SSV (kg·m ⁻³)	Sòlids en Suspensió Volàtils
TAN (ppm)	Nitrogen en forma d'amoni (de les seves sigles en anglès <i>Total Ammonia Nitrogen</i>)

TRC (dia)	Temps de Retenció Cel·lular
V (m^3)	Volum de material de rebliment
V_c (L)	Volum del cistell utilitzat en la configuració de MBBR
V_m (mL)	Volum de membrana
V_N (m^3)	Volum del tanc de nitrificació
V_T (m^3)	Volum del dipòsit pulmó de la columna del biofiltre percolador
x	Fracció molar del contaminant en la fase gas
X ($kg\ SSV \cdot m^{-3}$)	Concentració de biomassa en el tanc de nitrificació
X_e ($kg\ SSV \cdot m^{-3}$)	Concentració de biomassa a la sortida del sistema
X_i, X_j	Factors del disseny experimental
X_r ($kg\ SSV \cdot m^{-3}$)	Concentració de biomassa a la purga
y^*	Fracció molar d'equilibri en el líquid
y_a	Fracció molar del contaminant en el corrent de sortida
y_b	Fracció molar de contaminant a l'entrada de la columna
α	Màxima distància del punt central en el disseny experimental
β_{ij}	Coefficients del model de superfície de resposta
ΔT ($^{\circ}C$)	Increment de temperatura
Δy_L	Mitjana logarítmica de les fraccions molars a l'entra i la sortida de la columna del contaminant

Capítol 11: Bibliografia

A

- Abdi M, Alinezhad E, Akbari Sene R, et al (2020) Evaluation of a pilot-scale scrubber for the mitigation of NH₃ emissions from laboratory animal house in the presence of different oxidants. *J Environ Chem Eng* 8:1–9. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103708>
- Abdo AI, Shi D, Li J, et al (2021) Ammonia emission from staple crops in China as response to mitigation strategies and agronomic conditions: Meta-analytic study. *J Clean Prod* 279:123835. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123835>
- Akunna JC, Bizeau C, Moletta R (1993) Nitrate and nitrite reductions with anaerobic sludge using various carbon sources: Glucose, glycerol, acetic acid, lactic acid and methanol. *Water Res* 27:1303–1312. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(93\)90217-6](https://doi.org/10.1016/0043-1354(93)90217-6)
- Alinezhad E, Haghghi M, Rahmani F, et al (2019) Technical and economic investigation of chemical scrubber and bio-filtration in removal of H₂S and NH₃ from wastewater treatment plant. *J Environ Manage* 241:32–43. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.04.003>
- Álvarez-Hornos FJ, Volckaert D, Heynderickx PM, Van Langenhove H (2011) Performance of a composite membrane bioreactor for the removal of ethyl acetate from waste air. *Bioresour Technol* 102:8893–8898. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.06.064>
- Anthonisen a C, Srinath EG, Loehr RC, Prakasam TBS (1976) Inhibition of nitrification and nitrous acid compounds. *J Water Pollut Control Fed* 48:835–852. <https://doi.org/10.2307/25038971>
- Arabi S, Pellegrin ML, Aguinaldo J, et al (2020) Membrane processes. *Water Environ Res* 92:1447–1498. <https://doi.org/10.1002/wer.1385>
- Ashtari AK, Majd AMS, Riskowski GL, et al (2016) Removing ammonia from air with a constant pH, slightly acidic water spray wet scrubber using recycled scrubbing solution. *Front Environ Sci Eng* 10:3. <https://doi.org/10.1007/s11783-016-0869-3>

B

- Baquerizo G, Gamisans X, Gabriel D, Lafuente J (2007) A dynamic model for ammonia

- abatement by gas-phase biofiltration including pH and leachate modelling. *Biosyst Eng* 97:431–440. <https://doi.org/10.1016/j.biosystemseng.2007.03.031>
- Baquerizo G, Maestre JP, Machado VC, et al (2009) Long-term ammonia removal in a coconut fiber-packed biofilter: Analysis of N fractionation and reactor performance under steady-state and transient conditions. *Water Res* 43:2293–2301. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.02.031>
- Baquerizo G, Maestre JP, Sakuma T, et al (2005) A detailed model of a biofilter for ammonia removal: Model parameters analysis and model validation. *Chem Eng J* 113:205–214. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2005.03.003>
- Barbusinski K, Kalembe K, Kasperczyk D, et al (2017) Biological methods for odor treatment – A review. *J Clean Prod* 152:223–241. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.03.093>
- Barwal A, Chaudhary R (2014) To study the performance of biocarriers in moving bed biofilm reactor (MBBR) technology and kinetics of biofilm for retrofitting the existing aerobic treatment systems: A review. *Rev Environ Sci Biotechnol* 13:285–299. <https://doi.org/10.1007/s11157-014-9333-7>
- Bassin JP, Tavares DC, Borges RC, Dezotti M (2019) Development of aerobic granular sludge under tropical climate conditions: The key role of inoculum adaptation under reduced sludge washout for stable granulation. *J Environ Manage* 230:168–182. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.09.072>
- Benáková A, Johanidesová I, Kelbich P, et al (2018) The increase of process stability in removing ammonia nitrogen from wastewater. *Water Sci Technol* 77:2213–2219. <https://doi.org/10.2166/wst.2018.135>
- Bernal MP, Albuquerque JA, Moral R (2009) Composting of animal manures and chemical criteria for compost maturity assessment. A review. *Bioresour Technol* 100:5444–5453. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.11.027>
- Bhattacharya R, Mazumder D (2020) Kinetic study on nitrification of ammonium nitrogen-enriched synthetic wastewater using activated sludge. *Water Sci Technol* 81:62–70. <https://doi.org/10.2166/wst.2020.080>
- Biagini D, Montoneri E, Rosato R, et al (2021) Reducing ammonia and ghg emissions

from rabbit rearing through a feed additive produced from green urban residues. *Sustain Prod Consum* 27:1–9. <https://doi.org/10.1016/j.spc.2020.10.003>

Blázquez E, Bezerra T, Lafuente J, Gabriel D (2017) Performance, limitations and microbial diversity of a biotrickling filter for the treatment of high loads of ammonia. *Chem Eng J* 311:91–99. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.11.072>

Box GEP, Wilson KB (1951) On the Experimental Attainment of Optimum Conditions. *J R Stat Soc Ser B* 13:1–45. <https://doi.org/10.1111/j.2517-6161.1951.tb00067.x>

C

Campo R, Lubello C, Lotti T, Di Bella G (2021) Aerobic granular sludge–membrane bioreactor (Ags–mbr) as a novel configuration for wastewater treatment and fouling mitigation: A mini-review. *Membranes* (Basel) 11:.. <https://doi.org/10.3390/membranes11040261>

Cao Y, Wang X, Bai Z, et al (2019) Mitigation of ammonia, nitrous oxide and methane emissions during solid waste composting with different additives: A meta-analysis. *J Clean Prod* 235:626–635. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.06.288>

Carrera J, Vicent T, Lafuente J (2004) Effect of influent COD/N ratio on biological nitrogen removal (BNR) from high-strength ammonium industrial wastewater. *Process Biochem* 39:2035–2041. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2003.10.005>

Chaali M, Naghdi M, Brar SK, Avalos-Ramirez A (2018) A review on the advances in nitrifying biofilm reactors and their removal rates in wastewater treatment. *J Chem Technol Biotechnol* 93:3113–3124. <https://doi.org/10.1002/jctb.5692>

Chen L, Hoff SJ (2009) Mitigating Odors from Agricultural Facilities: A Review of Literature Concerning Biofilters. *Appl Eng Agric* 25:751–766. <https://doi.org/10.13031/2013.28854>

Chen X, Kong L, Wang X, et al (2015) Accelerated start-up of moving bed biofilm reactor by using a novel suspended carrier with porous surface. *Bioprocess Biosyst Eng* 38:273–285. <https://doi.org/10.1007/s00449-014-1266-6>

Cheng Y, He H, Yang C, et al (2016) Challenges and solutions for biofiltration of hydrophobic volatile organic compounds. *Biotechnol Adv* 34:1091–1102. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2016.06.007>

- Choi JH, Kim YH, Joo DJ, et al (2003) Removal of ammonia by biofilters: A study with flow-modified system and kinetics. *J Air Waste Manag Assoc* 53:92–101. <https://doi.org/10.1080/10473289.2003.10466115>
- Chou M-S, Wang C-H (2007) Elimination of ammonia in air stream by a fern-chip biofilter. *Environ Eng Sci* 24:1423–1430. <https://doi.org/10.1089/ees.2007.0006>
- Chung Y-C, Ho K-L, Tseng C-P (2007) Two-stage biofilter for effective NH₃ removal from waste gases containing high concentrations of H₂S. *J Air Waste Manage Assoc* 57:337–347. <https://doi.org/10.1080/10473289.2002.10470871>
- Chung Y-C, Huang C, Tseng C-P (1997) Biotreatment of ammonia from air by an immobilized *Arthrobacter oxydans* CH8 biofilter. *Biotechnol Prog* 13:794–798. <https://doi.org/10.1021/bp970065e>
- Chung Y-C, Lin Y-Y, Tseng C-P (2000) Biotreatment of H₂S- and NH₃-containing waste gases by co-immobilized cells biofilter. *Chemosphere* 41:329–336. <https://doi.org/10.1080/10473289.2004.10470915>
- Chung YC (2007) Evaluation of gas removal and bacterial community diversity in a biofilter developed to treat composting exhaust gases. *J Hazard Mater* 144:377–385. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.10.045>
- Chung YC, Huang C, Liu CH, Bai H (2001a) Biotreatment of hydrogen sulfide- and ammonia-containing waste gases by fluidized bed bioreactor. *J Air Waste Manag Assoc* 51:163–172. <https://doi.org/10.1080/10473289.2001.10464265>
- Chung YC, Huang C, Tseng CP (2001b) Biological elimination of H₂S and NH₃ from wastegases by biofilter packed with immobilized heterotrophic bacteria. *Chemosphere* 43:1043–1050. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(00\)00211-3](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(00)00211-3)
- Chung YC, Lin YY, Tseng CP (2005) Removal of high concentration of NH₃ and coexistent H₂S by biological activated carbon (BAC) biotrickling filter. *Bioresour Technol* 96:1812–1820. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.01.003>
- Copelli S, Raboni M, Derudi M, et al (2017) Comparison between absorption and biological activity on the efficiency of the biotrickling filtration of gaseous streams containing ammonia. *Environ Sci Pollut Res* 24:23207–23218. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-9968-3>

Costantini M, Bacenetti J, Coppola G, et al (2020) Improvement of human health and environmental costs in the European Union by air scrubbers in intensive pig farming. *J Clean Prod* 275:124007. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124007>

D

De Clippeleir H, Courtens E, Mosquera M, et al (2012) Efficient total nitrogen removal in an ammonia gas biofilter through high-rate OLAND. *Environ Sci Technol* 46:8826–8833. <https://doi.org/10.1021/es301717b>

De Vela RJL, Gostomski PA (2018) Minimising biomass accumulation in biotrickling filters. *Rev Environ Sci Biotechnol* 17:417–430. <https://doi.org/10.1007/s11157-018-9471-4>

Dehghanzadeh R, Torkian A, Bina B, et al (2005) Biodegradation of styrene laden waste gas stream using a compost-based biofilter. *Chemosphere* 60:434–439. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.12.003>

Demeestere K, Langenhove H Van, Smet E (2002) Regeneration of a compost biofilter degrading high loads of ammonia by addition of gaseous methanol. *J Air Waste Manag Assoc* 52:796–804. <https://doi.org/10.1080/10473289.2002.10470824>

Devigny JS, Deshusses MA, Webster TS (1998) Biofiltration for air pollution control

Dhamodharan K, Varma VS, Veluchamy C, et al (2019) Emission of volatile organic compounds from composting: A review on assessment, treatment and perspectives. *Sci Total Environ* 695:133725. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.133725>

Dimitriou E, Katselis G, Moutopoulos DK, et al (2016) Semi-mechanistic modelling of ammonia absorption in an acid spray wet scrubber based on mass balance. *Agric Econ Rev* 17:50–62. <https://doi.org/10.1016/j.biosystemseng.2015.05.002>

Dobslaw D, Woiski C, Winkler F, et al (2018) Prevention of clogging in a polyurethane foam packed biotrickling filter treating emissions of 2-butoxyethanol. *J Clean Prod* 200:609–621. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.07.248>

Dong H, Wang W, Song Z, et al (2017) A high-efficiency denitrification bioreactor for the treatment of acrylonitrile wastewater using waterborne polyurethane immobilized activated sludge. *Bioresour Technol* 239:472–481. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.05.015>

- Dorado AD, Gabriel D, Gamisans X (2015) Biofiltration of WWTP sludge composting emissions at contact times of 2–10s by structured/unstructured packing materials. *Process Biochem* 50:1405–1412. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2015.05.023>
- Dorado AD, Husni S, Pascual G, et al (2014) Inventory and treatment of compost maturation emissions in a municipal solid waste treatment facility. *Waste Manag* 34:344–351. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.10.044>
- Dorado AD, Lafuente J, Gabriel D, Gamisans X (2010a) A comparative study based on physical characteristics of suitable packing materials in biofiltration. *Environ Technol* 31:193–204. <https://doi.org/10.1080/09593330903426687>
- Dorado AD, Lafuente J, Gabriel D, Gamisans X (2010b) The role of water in the performance of biofilters: Parameterization of pressure drop and sorption capacities for common packing materials. *J Hazard Mater* 180:693–702. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.04.093>
- Dumont É, Lagadec S, Guingand N, et al (2020a) Ammonia removal using biotrickling filters: Part A: Determination of the nitrogen accumulation in the scrubbing liquid at a livestock facility using electrical conductivity measurement. *ChemEngineering* 4:1–12. <https://doi.org/10.3390/chemengineering4030050>
- Dumont É, Lagadec S, Guingand N, et al (2020b) Ammonia removal using biotrickling filters: Part b: Determination of the nitrogen accumulation in the scrubbing liquid at a livestock facility using electrical conductivity measurement. *ChemEngineering* 4:1–12. <https://doi.org/10.3390/chemengineering4030050>

E

- Emmerling C, Krein A, Junk J (2020) Meta-analysis of strategies to reduce NH₃ emissions from slurries in European agriculture and consequences for greenhouse gas emissions. *Agronomy* 10:. <https://doi.org/10.3390/agronomy10111633>
- EPA (2016) Toxicological Review of Ammonia Noncancer Inhalation [CASRN 7664-41-7]
- Ershadi SZ, Dias G, Heidari MD, Pelletier N (2020) Improving nitrogen use efficiency in crop-livestock systems: A review of mitigation technologies and management strategies, and their potential applicability for egg supply chains. *J Clean Prod*

265:121671. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121671>

Estelles F, Calvet S, Melse RW, Ogink NWM (2012) Uncertainty modelling to evaluate nitrogen balances as a tool to determine N₂ and N₂O formation in ammonia bioscrubbers. *Environ Eng Sci* 29:520–525. <https://doi.org/10.1089/ees.2011.0189>

F

Font Nájera A, Serwecińska L, Mankiewicz-Boczek J (2021) Culturable nitrogen-transforming bacteria from sequential sedimentation biofiltration systems and their potential for nutrient removal in urban polluted rivers. *Sci Rep* 11:1–13. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-86212-3>

Futureearth (2019) United In Science: High-level synthesis report of latest climate science information convened by the Science Advisory Group of the UN Climate Action Summit 2019. 28

G

Gao F, Liu Y, Sani Z, et al (2020) Advances in selective catalytic oxidation of ammonia (NH₃-SCO) to dinitrogen in excess oxygen: A review on typical catalysts, catalytic performances and reaction mechanisms. *J Environ Chem Eng* 10:4575. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104575>

Generalitat de Catalunya (2018) Guia d' emissions pels permisos ambientals

Generalitat de Catalunya (2020) Medi ambient i sostenibilitat. http://mediambient.gencat.cat/ca/05_ambits_dactuacio/empresa_i_produccio_sostenible/prevencio_i_control_dactivitats/millors_tecniques_disponibles_mtd/les_guies_catalanes/. Accessed 20 Sep 2020

Gerrity S, Clifford E, Kennelly C, Collins G (2016) Ammonia oxidizing bacteria and archaea in horizontal flow biofilm reactors treating ammonia-contaminated air at 10 °C. *J Ind Microbiol Biotechnol* 43:651–661. <https://doi.org/10.1007/s10295-016-1740-z>

Grabińska-ńoniewska A, Słomczyński T, Kańska Z (1985) Denitrification studies with glycerol as a carbon source. *Water Res* 19:1471–1477. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(85\)90391-4](https://doi.org/10.1016/0043-1354(85)90391-4)

Gracian C, Malhautier L, Fanlo JL, Le Cloirec P (2002) Biofiltration of air loaded with

ammonia by granulated sludge. *Environ Prog* 21:237–245.
<https://doi.org/10.1002/ep.670210413>

Gustavsson DJI, Suarez C, Wilén BM, et al (2020) Long-term stability of partial nitrification-anammox for treatment of municipal wastewater in a moving bed biofilm reactor pilot system. *Sci Total Environ* 714:136342.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.136342>

H

Hansen NG, Rindel K (1992) Recent experience with biological scrubbers for air pollution control in Denmark. *Stud Environ Sci* 51:143–154.
[https://doi.org/10.1016/S0166-1116\(08\)70689-7](https://doi.org/10.1016/S0166-1116(08)70689-7)

Hartikainen T, Ruuskanen J, Vanhatalo M, Martikainen PJ (1996) Removal of ammonia from air by a peat biofilter. *Environ Technol (United Kingdom)* 17:45–53.
<https://doi.org/10.1080/09593331708616359>

Hasan MN, Altaf MM, Khan NA, et al (2021) Recent technologies for nutrient removal and recovery from wastewaters: A review. *Chemosphere* 277:130328.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130328>

Hasselblad S, Hallin S (1998) Intermittent addition of external carbon to enhance denitrification in activated sludge. In: *Water Science and Technology*. pp 227–233

Hirai M, Kamamoto M, Yani M, Shoda M (2001) Comparison of the biological NH₃ removal characteristics among four inorganic packing materials. *J Biosci Bioeng* 91:428–430. [https://doi.org/10.1016/S1389-1723\(01\)80165-1](https://doi.org/10.1016/S1389-1723(01)80165-1)

Ho KL, Chung YC, Tseng CP (2008) Continuous deodorization and bacterial community analysis of a biofilter treating nitrogen-containing gases from swine waste storage pits. *Bioresour Technol* 99:2757–2765.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.06.041>

Hort C, Gracy S, Platel V, Moynault L (2009) Evaluation of sewage sludge and yard waste compost as a biofilter media for the removal of ammonia and volatile organic sulfur compounds (VOSCs). *Chem Eng J* 152:44–53.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.03.026>

Hou Y, Velthof GL, Oenema O (2015) Mitigation of ammonia, nitrous oxide and methane

emissions from manure management chains: A meta-analysis and integrated assessment. *Glob Chang Biol* 21:1293–1312. <https://doi.org/10.1111/gcb.12767>

How SW, Ting CX, Yap JY, et al (2021a) Effect of carbon-to-nitrogen ratio on high-rate nitrate removal in an upflow sludge blanket reactor for polluted raw water pre-treatment application. *Sustain Environ Res* 31:. <https://doi.org/10.1186/s42834-021-00086-8>

How SW, Ting CX, Yap JY, et al (2021b) Effect-of-carbontonitrogen-ratio-on-highrate-nitrate-removal-in-an-upflow-sludge-blanket-reactor-for-polluted-raw-water-pretreatment-application2021Sustainable-Environment-ResearchOpen-Access.pdf. 8:

I

IPCC (2014) *Climate Change 2014*

Ishimoto C, Sugiyama T, Matsumoto T, et al (2020) Full-scale simultaneous partial nitrification, anammox, and denitrification process for treating swine wastewater. *Water Sci Technol* 81:456–465. <https://doi.org/10.2166/WST.2020.120>

J

Jabornig S, Favero E (2013) Single household greywater treatment with a moving bed biofilm membrane reactor (MBBMR). *J Memb Sci* 446:277–285. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.06.049>

Jafari MJ, Matin AH, Rahmati A, et al (2018) Experimental optimization of a spray tower for ammonia removal. *Atmos Pollut Res* 9:783–790. <https://doi.org/10.1016/j.apr.2018.01.014>

Jiang X, Luo Y, Yan R, Tay JH (2009a) Impact of substrates acclimation strategy on simultaneous biodegradation of hydrogen sulfide and ammonia. *Bioresour Technol* 100:5707–5713. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.06.055>

Jiang X, Tay JH (2010) Operational characteristics of efficient co-removal of H₂S and NH₃ in a horizontal biotrickling filter using exhausted carbon. *J Hazard Mater* 176:638–643. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.11.079>

Jiang X, Yan R, Tay JH (2009b) Simultaneous autotrophic biodegradation of H₂S and NH₃ in a biotrickling filter. *Chemosphere* 75:1350–1355.

<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.02.028>

Jones K, Boswell J, Tilley D (2004) Kinetic evaluation of H₂S and NH₃ biofiltration for two media used for wastewater lift station emissions. *J Air Waste Manage Assoc* 54:24–35. <https://doi.org/10.1080/10473289.2004.10470877>

Joshi JA, Hogan JA, Cowan RM, et al (2000) Biological removal of gaseous ammonia in biofilters: Space travel and earth-based applications. *J Air Waste Manag Assoc* 50:1647–1654. <https://doi.org/10.1080/10473289.2000.10464189>

Juang RS, Lin SH, Yang MC (2005) Mass transfer analysis on air stripping of VOCs from water in microporous hollow fibers. *J Memb Sci* 255:79–87. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2005.01.022>

Jubany I, Carrera J, Lafuente J, Baeza JA (2008) Start-up of a nitrification system with automatic control to treat highly concentrated ammonium wastewater: Experimental results and modeling. *Chem Eng J* 144:407–419. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.02.010>

Juhler S, Revsbech NP, Schramm A, et al (2009) Distribution and rate of microbial processes in an ammonia-loaded air filter biofilm. *Appl Environ Microbiol* 75:3705–3713. <https://doi.org/10.1128/AEM.02612-08>

Jun Y, Wenfeng X (2009) Ammonia biofiltration and community analysis of ammonia-oxidizing bacteria in biofilters. *Bioresour Technol* 100:3869–3876. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.03.021>

K

Kanagawa T, Qi HW, Okubo T, Tokura M (2004) Biological treatment of ammonia gas at high loading. *Water Sci Technol* 50:283–290. <https://doi.org/https://doi.org/10.2166/wst.2004.0285>

Kang J, Wang T, Xin H, Wen Z (2014) A laboratory study of microalgae-based ammonia gas mitigation with potential application for improving air quality in animal production operations. *J Air Waste Manage Assoc* 64:330–339. <https://doi.org/10.1080/10962247.2013.859185>

Kang J, Wen Z (2015) Use of microalgae for mitigating ammonia and CO₂ emissions from animal production operations - Evaluation of gas removal efficiency and algal

biomass composition. *Algal Res* 11:204–210.
<https://doi.org/10.1016/j.algal.2015.06.020>

Kawase Y, Hirata A, Kojima T, et al (2014) Improvement of biodegradation in compact co-current biotrickling filter by high recycle liquid flow rate: Performance and biodegradation kinetics of ammonia removal. *Process Biochem* 49:1733–1740.
<https://doi.org/10.1016/j.procbio.2014.06.008>

Kennes C, Veiga MC (2001) *Bioreactors for waste gas treatment*. Kluwer Academic Publishers

Kim H, Kim YJ, Jong Shik C (2002) Long-term operation of a biofilter for simultaneous removal of H₂S and NH₃. *J Air Waste Manage Assoc* 52:1389–1398.
<https://doi.org/10.1263/jbb.99.611>

Kim JH, Rene ER, Park HS (2007) Performance of an immobilized cell biofilter for ammonia removal from contaminated air stream. *Chemosphere* 68:274–280.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.12.100>

Kim N-J, Hirai M, Shoda M (2000a) Comparison of organic and inorganic packing materials in the removal of ammonia gas in biofilters. *J Hazard Mater* 72:77–90.
[https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(99\)00160-0](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(99)00160-0)

Kim N-J, Sugano Y, Hirai M, Shoda M (2000b) Removal of a high load of ammonia gas by a marine bacterium, *Vibrio alginolyticus*. *J Biosci Bioeng* 90:316–322.
[https://doi.org/10.1016/S1389-1723\(01\)80010-4](https://doi.org/10.1016/S1389-1723(01)80010-4)

Kristiansen A, Pedersen KH, Nielsen PH, et al (2011) Bacterial community structure of a full-scale biofilter treating pig house exhaust air. *Syst Appl Microbiol* 34:344–352.
<https://doi.org/10.1016/j.syapm.2010.11.022>

L

Lariyah MS, Mohiyaden HA, Hayder G, et al (2016) Application of Moving Bed Biofilm Reactor (MBBR) and Integrated Fixed Activated Sludge (IFAS) for Biological River Water Purification System: A Short Review. *IOP Conf Ser Earth Environ Sci* 32:.
<https://doi.org/10.1088/1755-1315/32/1/012005>

Le T, Peng B, Su C, et al (2019) Impact of carbon source and COD/N on the concurrent operation of partial denitrification and anammox. *Water Environ Res* 91:185–197.

<https://doi.org/10.1002/wer.1016>

Lebrero R, Gondim AC, Pérez R, et al (2014) Comparative assessment of a biofilter, a biotrickling filter and a hollow fiber membrane bioreactor for odor treatment in wastewater treatment plants. *Water Res* 49:339–350. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.09.055>

Lee SH, Li C, Heber AJ, et al (2013) Biofiltration of a mixture of ethylene, ammonia, n-butanol, and acetone gases. *Bioresour Technol* 127:366–377. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.09.110>

Leson G, Winer AM (1996) Biofiltration: An innovative air pollution control technology for VOC emissions. *Chem Eng World* 31:117–124. <https://doi.org/10.1080/10473289.1991.10466898>

Ley No. 34 (2007) Ley 34/2007, de 15 de noviembre, de calidad del aire y protección de la atmósfera. *Boletín Of del Estado BOE-A-2007:10–15*

Liang Y, Quan X, Chen J, et al (2000) Long-term results of ammonia removal and transformation by biofiltration. *J Hazard Mater* 80:259–269. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(00\)00314-9](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(00)00314-9)

Liu F, Fiencke C, Guo J, et al (2016) Performance evaluation and optimization of field-scale bioscrubbers for intensive pig house exhaust air treatment in northern Germany. *Sci Total Environ* 579:694–701. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.11.039>

Liu F, Fiencke C, Guo J, et al (2017) Bioscrubber treatment of exhaust air from intensive pig production: Case study in northern Germany at mild climate condition. *Eng Life Sci* 17:458–466. <https://doi.org/10.1002/elsc.201600169>

Liu Q, Ren J, Lu Y, et al (2021) A review of the current in-situ fouling control strategies in MBR: Biological versus physicochemical. *J Ind Eng Chem* 98:42–59. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2021.03.042>

Liu Y, You Y, Li Z, et al (2020) NO_x removal with efficient recycling of NO₂ from iron-ore sintering flue gas: A novel cyclic adsorption process. *J Hazard Mater* 407:124380. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124380>

M

- Mahmud H, Kumar A, Narbaitz RM, Matsuura T (2002) Mass transport in the membrane air-stripping process using microporous polypropylene hollow fibers: Effect of toluene in aqueous feed. *J Memb Sci* 209:207–219. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(02\)00320-4](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(02)00320-4)
- Maia GDN, Day V GB, Gates RS, Taraba JL (2011) Biofilter media characterization using water sorption isotherms. *Trans ASABE* 54:1445–1451
- Maia GDN, Day V GB, Gates RS, Taraba JL (2012) Ammonia biofiltration and nitrous oxide generation during the start-up of gas-phase compost biofilters. *Atmos Environ* 46:659–664. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.10.019>
- Majd AMS, Ashtari AK, Riskowski GL, et al (2015) Electrolyzed Water Spray Scrubber for Removing Ammonia from Air. *Trans ASABE* 58:1069–1078. <https://doi.org/10.13031/trans.58.10973>
- Malhautier L, Gracian C, Roux JC, et al (2003) Biological treatment process of air loaded with an ammonia and hydrogen sulfide mixture. *Chemosphere* 50:145–153. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(02\)00395-8](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00395-8)
- Mao IF, Tsai CJ, Shen SH, et al (2006) Critical components of odors in evaluating the performance of food waste composting plants. *Sci Total Environ* 370:323–329. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.06.016>
- Mao X, Myavagh PH, Lotfikatouli S, et al (2020) Membrane Bioreactors for Nitrogen Removal from Wastewater: A Review. *J Environ Eng* 146:03120002. [https://doi.org/10.1061/\(asce\)ee.1943-7870.0001682](https://doi.org/10.1061/(asce)ee.1943-7870.0001682)
- Martens W, Martinec M, Zapirain R, et al (2001) Reduction potential of microbial, odour and ammonia emissions from a pig facility by biofilters. *Int J Hyg Environ Health* 203:335–345. <https://doi.org/10.1078/1438-4639-00035>
- Martin G, Lemasle M, Taha S (1996) The control of gaseous nitrogen pollutant removal in a fixed peat bed reactor. *J Biotechnol* 46:15–21. [https://doi.org/10.1016/0168-1656\(95\)00167-0](https://doi.org/10.1016/0168-1656(95)00167-0)
- Mazzei R, Yihdego Gebreyohannes A, Papaioannou E, et al (2021) Enzyme catalysis coupled with artificial membranes towards process intensification in biorefinery- a review. *Bioresour Technol* 335:125248.

<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.125248>

McCabe W, Smith J, Harriott P (2007) Operaciones unitarias en ingeniería química, 7th edn. McGraw-Hill, Madrid

Meiirkhanuly Z, Koziel JA, Chen B, et al (2020) Mitigation of gaseous emissions from swine manure with the surficial application of biochars. *Atmosphere (Basel)* 11:1–17. <https://doi.org/10.3390/atmos1111179>

Melse RW, Hol JMG (2017) Biofiltration of exhaust air from animal houses: Evaluation of removal efficiencies and practical experiences with biobeds at three field sites. *Biosyst Eng* 159:59–69. <https://doi.org/10.1016/j.biosystemseng.2017.04.007>

Melse RW, Mol G (2004) Odour and ammonia removal from pig house exhaust air using a biotrickling filter. *Water Sci Technol* 50:275–282. <https://doi.org/https://doi.org/10.2166/wst.2004.0283>

Melse RW, Ploegaert JPM, Ogink NWM (2012) Biotrickling filter for the treatment of exhaust air from a pig rearing building: Ammonia removal performance and its fluctuations. *Biosyst Eng* 113:242–252. <https://doi.org/10.1016/j.biosystemseng.2012.08.010>

Montgomery DC (1991) Diseño y análisis de experimentos, Grupo Edit. Mexic

Morales M, Revah S, Auria R (1998) Start-up and the effect of gaseous ammonia additions on a biofilter for the elimination of toluene vapors. *Biotechnol Bioeng* 60:483–491. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0290\(19981120\)60:4<483::AID-BIT10>3.0.CO;2-J](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0290(19981120)60:4<483::AID-BIT10>3.0.CO;2-J)

Morgan-Sagastume F (2018) Biofilm development, activity and the modification of carrier material surface properties in moving-bed biofilm reactors (MBBRs) for wastewater treatment. *Crit Rev Environ Sci Technol* 48:439–470. <https://doi.org/10.1080/10643389.2018.1465759>

Morrall E, Gabriel D, Dorado AD, Gamisans X (2021) A review of biotechnologies for the abatement of ammonia emissions. *Chemosphere* 273:128606. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128606>

Morrall E, Lao-Luque C, Gabriel D, et al (2018) Capillary membrane bioreactor for abatement of low soluble compounds in waste gas. *J Chem Technol Biotechnol*

93:548–556. <https://doi.org/10.1002/jctb.5400>

Moussavi G, Khavanin A, Sharifi A (2011) Ammonia removal from a waste air stream using a biotrickling filter packed with polyurethane foam through the SND process. *Bioresour Technol* 102:2517–2522. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.11.047>

Mudliar S, Giri B, Padoley K, et al (2010) Bioreactors for treatment of VOCs and odours – A review. *J Environ Manage* 91:1039–1054. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.01.006>

N

Naciones Unidas (1992) Convención Marco de las Naciones Unidas para el Cambio Climático. 50

Nicolai RE, Clanton CJ, Janni KA, Malzer GL (2006) Ammonia removal during biofiltration as affected by inlet air temperature and media moisture content. *Trans ASABE* 49:1125–1138. <https://doi.org/10.13031/2013.21730>

Nisola GM, Cho E, Orata JD, et al (2009) NH₃ gas absorption and bio-oxidation in a single bioscrubber system. *Process Biochem* 44:161–167. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2008.10.004>

Norman AARB, Hussein BNB, Ali CFIBM (2020) Incineration of Ammonia Wastewater and the Effect to the Environment. *IOP Conf Ser Mater Sci Eng* 778:. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/778/1/012122>

O

OMM (2019) Boletín de la omm sobre los gases de efecto invernadero. 2009:1–9

OMM (2020) Declaración de la OMM sobre el estado del clima mundial en 2019. No 1248

Ottosen LDM, Juhler S, Guldberg LB, et al (2011) Regulation of ammonia oxidation in biotrickling airfilters with high ammonium load. *Chem Eng J* 167:198–205. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.12.022>

Ouyang L, Thamdrup B, Trimmer M (2021) Coupled nitrification and N₂ gas production as a cryptic process in oxic riverbeds. *Nat Commun* 12:. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-21400-3>

Oyarzun P, Alarcón L, Calabriano G, et al (2019) Trickling filter technology for biotreatment of nitrogenous compounds emitted in exhaust gases from fishmeal plants. *J Environ Manage* 232:165–170. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.11.008>

P

Pagans E, Font X, Sánchez A (2005) Biofiltration for ammonia removal from composting exhaust gases. *Chem Eng J* 113:105–110. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2005.03.004>

Pagans E, Font X, Sánchez A (2006) Adsorption, absorption, and biological degradation of ammonia in different biofilter organic media. *Biotechnol Bioeng* 97:515–525. <https://doi.org/10.1002/bit>

Pagans E, Font X, Sánchez A (2007) Coupling composting and biofiltration for ammonia and volatile organic compound removal. *Biosyst Eng* 97:491–500. <https://doi.org/10.1016/j.biosystemseng.2007.03.035>

Pang Y, Wang J (2021) Various electron donors for biological nitrate removal: A review. *Sci Total Environ* 794:148699. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148699>

Paredes D, Kusch P, Mbwette TSA, et al (2007) New aspects of microbial nitrogen transformations in the context of wastewater treatment - A review. *Eng Life Sci* 7:13–25. <https://doi.org/10.1002/elsc.200620170>

Park KJ, Choi MH, Hong JH (2002) Control of composting odor using biofiltration. *Compost Sci Util* 10:356–362. <https://doi.org/10.1080/1065657X.2002.10702098>

Patel RJ, Patel UD, Nerurkar AS (2021) Moving bed biofilm reactor developed with special microbial seed for denitrification of high nitrate containing wastewater. *World J Microbiol Biotechnol* 37:1–13. <https://doi.org/10.1007/s11274-021-03035-0>

Perry (1894) *Chemical Engineers' Handbook*, 6a. ed. McGraw-Hill, Nova York

Perry, Green D. (2008) *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 8 ed. Nova York

Petracchini F, Paciucci L, Vichi F, et al (2016) Gaseous pollutants in the city of Urumqi, Xinjiang: Spatial and temporal trends, sources and implications. *Atmos Pollut Res* 7:925–934. <https://doi.org/10.1016/j.apr.2016.05.009>

Philippe FX, Cabaraux JF, Nicks B (2011) Ammonia emissions from pig houses: Influencing factors and mitigation techniques. *Agric Ecosyst Environ* 141:245–260. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2011.03.012>

Piculell M, Christensson M, Jönsson K, Welander T (2016) Partial nitrification in MBBRs for mainstream deammonification with thin biofilms and alternating feed supply. *Water Sci Technol* 73:1253–1260. <https://doi.org/10.2166/wst.2015.599>

Posmanik R, Gross A, Nejidat A (2014) Effect of high ammonia loads emitted from poultry-manure digestion on nitrification activity and nitrifier-community structure in a compost biofilter. *Ecol Eng* 62:140–147. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2013.10.033>

PubChem (2021) PubChem. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>

Q

Qaderi F, Sayahzadeh AH, Azizi M (2018) Efficiency optimization of petroleum wastewater treatment by using of serial moving bed biofilm reactors. *J Clean Prod* 192:665–677. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.04.257>

R

Rabbani KA, Charles W, Kayaalp A, et al (2016) Pilot-scale biofilter for the simultaneous removal of hydrogen sulphide and ammonia at a wastewater treatment plant. *Biochem Eng J* 107:1–10. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2015.11.018>

Rahimi S, Modin O, Mijakovic I (2020) Technologies for biological removal and recovery of nitrogen from wastewater. *Biotechnol Adv* 43:107570. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2020.107570>

Ramaswami S, Jalal Uddin FM, Behrendt J, Otterpohl R (2019) High-rate nitrification of saline wastewaters using fixed-bed reactors. *J Environ Manage* 243:444–452. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.05.020>

Ramírez M, Gómez JM, Aroca G, Cantero D (2009) Removal of ammonia by immobilized *Nitrosomonas europaea* in a biotrickling filter packed with polyurethane foam. *Chemosphere* 74:1385–1390. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.11.061>

Rappaport KD, Kettaneh N, Wold S (1998) Perspectives on implementing statistical

modeling and design (SMD) in an industrial/chemical environment. *Am Stat* 52:152–159. <https://doi.org/10.1080/00031305.1998.10480555>

Ren X, Shon HK, Jang N, et al (2010) Novel membrane bioreactor (MBR) coupled with a nonwoven fabric filter for household wastewater treatment. *Water Res* 44:751–760. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.10.013>

Ren Y, Ferraz F, Kang AJ, Yuan Q (2017) Treatment of old landfill leachate with high ammonium content using aerobic granular sludge. *J Biol Eng* 11:1–8. <https://doi.org/10.1186/s13036-017-0085-0>

Rittmann, Bruce E.; McCarty PL (2001) *Environmental biotechnology: Principles and applications*, McGraw Hil

Rodriguez G, Dorado AD, Bonsfills A, et al (2013) Optimization of oxygen transfer through membrane diffusers for biological sweetening of biogas. *Chem Eng Technol* 36:513–518. <https://doi.org/10.1002/ceat.201200603>

Rodriguez G, Dorado AD, Bonsfills A, et al (2012) Optimization of oxygen transfer through venturi-based systems applied to the biological sweetening of biogas. *J Chem Technol Biotechnol* 87:854–860. <https://doi.org/10.1002/jctb.3731>

S

Sakuma T, Hattori T, Deshusses MA (2006) Comparison of different packing materials for the biofiltration of air toxics. *J Air Waste Manag Assoc* 56:1567–1575. <https://doi.org/10.1080/10473289.2006.10464564>

Sakuma T, Jinsiriwanit S, Hattori T, Deshusses MA (2008) Removal of ammonia from contaminated air in a biotrickling filter - Denitrifying bioreactor combination system. *Water Res* 42:4507–4513. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.07.036>

San-Valero P, Peña-roja JM, Javier Álvarez-Hornos F, et al (2019) Fully aerobic bioscrubber for the desulfurization of H₂S-rich biogas. *Fuel* 241:884–891. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.12.098>

Schroeder A, Souza DH, Fernandes M, et al (2020) Application of glycerol as carbon source for continuous drinking water denitrification using microorganism from natural biomass. *J Environ Manage* 256:109964. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109964>

- Sempere F, Gabaldón C, Martínez-Soria V, et al (2009) Evaluation of a combined activated carbon prefilter and biotrickling filter system treating variable ethanol and ethyl acetate gaseous emissions. *Eng Life Sci* 9:317–323. <https://doi.org/10.1002/elsc.200900011>
- Shah SB, Basden TJ, Bhumbra DK (2003) Bench-scale biofilter for removing ammonia from poultry house exhaust. *J Environ Sci Heal - Part B Pestic Food Contam Agric Wastes* 38:89–101. <https://doi.org/10.1081/PFC-120016608>
- Shanchayan B, Parker W, Pride C (2006) Dynamic analysis of a biofilter treating autothermal thermophilic aerobic digestion offgas. *J Environ Eng Sci* 5:263–272. <https://doi.org/10.1139/S05-035>
- Shareefdeen Z, Singh A (2005) Biotechnology for odor and air pollution control
- Smet E, Van Langenhove H, Maes K (2000) Abatement of high concentrated ammonia loaded waste gases in compost biofilters. *Water Air Soil Pollut* 119:177–190. <https://doi.org/10.1023/A:1005186327201>
- Soliman M, Eldyasti A (2016) Development of partial nitrification as a first step of nitrite shunt process in a Sequential Batch Reactor (SBR) using Ammonium Oxidizing Bacteria (AOB) controlled by mixing regime. *Bioresour Technol* 221:85–95. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.09.023>
- Sonwani RK, Swain G, Giri BS, et al (2019) A novel comparative study of modified carriers in moving bed biofilm reactor for the treatment of wastewater: Process optimization and kinetic study. *Bioresour Technol* 281:335–342. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.02.121>
- Sorial GA, Smith FL, Suidan MT, Brenner RC (2001) Removal of ammonia from contaminated air by trickle bed air biofilters. *J Air Waste Manag Assoc* 51:756–765. <https://doi.org/10.1080/10473289.2001.10464307>
- Spennati F, Ricotti A, Mori G, et al (2020) The role of cosubstrate and mixing on fungal biofilm efficiency in the removal of tannins. *Environ Technol (United Kingdom)* 41:3515–3523. <https://doi.org/10.1080/09593330.2019.1615128>
- Strikauska S, Zarina D, Berzins A, Viesturs U (1999) Biodegradation of ammonia by two stage biofiltration system. *Environ Eng Policy* 1:175–179.

<https://doi.org/10.1007/s100220050019>

Swain G, Sonwani RK, Giri BS, et al (2020) Collective removal of phenol and ammonia in a moving bed biofilm reactor using modified bio-carriers: Process optimization and kinetic study. *Bioresour Technol* 306:.. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123177>

T

Taghipour H, Shahmansoury MR, Bina B, Movahdian H (2008) Operational parameters in biofiltration of ammonia-contaminated air streams using compost-pieces of hard plastics filter media. *Chem Eng J* 137:198–204. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.04.015>

Torà JA, Baeza JA, Carrera J, Oleszkiewicz JA (2011) Denitritation of a high-strength nitrite wastewater in a sequencing batch reactor using different organic carbon sources. *Chem Eng J* 172:994–998. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.07.013>

Torà JA, Lafuente J, Garcia-Belinchón C, et al (2014) High-throughput nitrification of reject water with a novel ammonium control loop: Stable effluent generation for anammox or heterotrophic denitritation. *Chem Eng J* 243:265–271. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.11.056>

Treybal R (1988) *Operaciones de Transferencia de Masa*, 2nd edn. McGraw-Hill, Mexico

Tsang YF, Wang L, Chua H (2015a) Effects of high ammonia loads on nitrogen mass balance and treatment performance of a biotrickling filter. *Process Saf Environ Prot* 98:253–260. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2015.08.008>

Tsang YF, Wang L, Chua H (2015b) Simultaneous hydrogen sulphide and ammonia removal in a biotrickling filter: Crossed inhibitory effects among selected pollutants and microbial community change. *Chem Eng J* 281:389–396. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.06.107>

Turk A, Mahmood K, Mozaffari J (1993) Purification in New York City ' S. *Water Sci Technol* 27:121–126

V

Van der Heyden C, Brusselman E, Volcke EIP, Demeyer P (2016) Continuous measurements of ammonia, nitrous oxide and methane from air scrubbers at pig

- housing facilities. *J Environ Manage* 181:163–171. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.06.006>
- Van der Heyden C, De Mulder T, Volcke EIP, et al (2019a) Long-term microbial community dynamics at two full-scale biotrickling filters treating pig house exhaust air. *Microb Biotechnol* 12:775–786. <https://doi.org/10.1111/1751-7915.13417>
- Van der Heyden C, Solon K, Demeyer P, Volcke EIP (2020) Model-based evaluation of ammonia removal in biological air scrubbers. *Biosyst Eng* 191:85–95. <https://doi.org/10.1016/j.biosystemseng.2019.12.011>
- Van der Heyden C, Volcke EIP, Brusselman E, Demeyer P (2019b) Comparative 1-year performance study of two full-scale biotrickling filters for ammonia removal including nitrous oxide emission monitoring. *Biosyst Eng* 188:178–189. <https://doi.org/10.1016/j.biosystemseng.2019.10.014>
- Van Hulle SW, Volcke EI, Teruel JL, et al (2007) Influence of temperature and pH on the kinetics of the Sharon nitrification process. *J Chem Technol Biotechnol* 82:471–480. <https://doi.org/10.1002/jctb>
- Van Hulle SWH, Vandeweyer HJP, Meesschaert BD, et al (2010) Engineering aspects and practical application of autotrophic nitrogen removal from nitrogen rich streams. *Chem Eng J* 162:1–20. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.05.037>
- Vente JA, Bosch H, De Haan AB, Bussmann PJT (2005) Evaluation of sugar sorption isotherm measurement by frontal analysis under industrial processing conditions. *J Chromatogr A* 1066:71–79. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2004.12.071>
- Volckaert D, Wuytens S, Langenhove H Van (2014) Two phase partitioning membrane bioreactor: A novel biotechnique for the removal of dimethyl sulphide, n-hexane and toluene from waste air. *Chem Eng J* 256:160–168. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.06.033>
- Von Ahnen M, Dalsgaard J, Pedersen PB (2021) Effect of different C/N ratios and hydraulic retention times on denitrification in saline, recirculating aquaculture system effluents. *Aquac Eng* 94:102170. <https://doi.org/10.1016/j.aquaeng.2021.102170>

- Wang L, He S, Xu J, et al (2013a) Process Performance of a Biotrickling Filter Using a Flow-Directional-Switching Method. *Clean - Soil, Air, Water* 41:522–527. <https://doi.org/10.1002/clen.201100574>
- Wang S, Liu Y, Niu Q, et al (2017) Nitrogen removal performance and loading capacity of a novel single-stage nitrification-anammox system with syntrophic micro-granules. *Bioresour Technol* 236:119–128. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.03.164>
- Wang S, Zeng Y (2018) Ammonia emission mitigation in food waste composting: A review. *Bioresour Technol* 248:13–19. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.07.050>
- Wang X, Bai Z, Yao Y, et al (2018) Composting with negative pressure aeration for the mitigation of ammonia emissions and global warming potential. *J Clean Prod* 195:448–457. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.05.146>
- Wang Z, Xiu G, Wu X, et al (2013b) Biodegradation of xylene mixture from artificial simulated waste gases by capillary membrane bioreactors. *Chem Eng J* 229:508–514. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.05.001>
- WMO (2020) State of the global climate 2020 : provisional report
- Wu C, Wang Q, Sun X, et al (2011a) Effect of aeration modes on the characteristics of composting emissions and the NH₃ removal efficiency by using biotrickling filter. *Waste Manag* 31:1702–1710. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2011.04.003>
- Wu D, Quan X, Zhang Y, Zhao Y (2006) Long-term operation of a compost-based biofilter for biological removal of n-butyl acetate, p-xylene and ammonia gas from an air stream. *Biochem Eng J* 32:84–92. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2006.09.005>
- Wu L-C, Kuo C-L, Chung Y-C (2011b) Removal of high concentrations of NH₃ by a combined photoreactor and biotrickling filter system. *J Environ Sci Heal Part A* 46:1675–1682. <https://doi.org/10.1080/10934529.2011.623948>

X

- Xue N, Wang Q, Wu C, et al (2010a) A pilot field-scale study on biotrickling filter treatment of NH₃-containing odorous gases from organic waste composting plants. *J Zhejiang Univ - Sci A* 11:629–637. <https://doi.org/10.1631/jzus.A1000095>
- Xue N, Wang Q, Wu C, et al (2010b) Enhanced removal of NH₃ during composting by a

biotrickling filter inoculated with nitrifying bacteria. *Biochem Eng J* 51:86–93.
<https://doi.org/10.1016/j.bej.2010.05.007>

Y

Yang C, Chen H, Zeng G, et al (2010) Biomass accumulation and control strategies in gas biofiltration. *Biotechnol Adv* 28:531–540.
<https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2010.04.002>

Yang C, Qian H, Li X, et al (2018) Simultaneous removal of multicomponent VOCs in biofilters. *Trends Biotechnol* 36:673–685.
<https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2018.02.004>

Yang L, Kent AD, Wang X, et al (2014a) Moisture effects on gas-phase biofilter ammonia removal efficiency, nitrous oxide generation, and microbial communities. *J Hazard Mater* 271:292–301. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.01.058>

Yang L, Wang X, Funk TL, et al (2013) Moisture monitoring and control in gas-phase biofilters to achieve high ammonia removal efficiency and low nitrous oxide generation. *Trans ASABE* 56:1895–1903. <https://doi.org/10.13031/trans.56.9843>

Yang L, Wang X, Funk TL (2014b) Strong influence of medium pH condition on gas-phase biofilter ammonia removal, nitrous oxide generation and microbial communities. *Bioresour Technol* 152:74–79.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.10.116>

Yang S, Xu S, Boiocchi R, et al (2020) Long-term continuous partial nitrification-anammox reactor aeration optimization at different nitrogen loading rates for the treatment of ammonium rich digestate lagoon supernatant. *Process Biochem* 99:139–146.
<https://doi.org/10.1016/j.procbio.2020.08.030>

Yang T, Jiang L, Cheng L, et al (2021) Characteristics of size-segregated aerosols emitted from an aerobic moving bed biofilm reactor at a full-scale wastewater treatment plant. *J Hazard Mater* 416:125833. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125833>

Yani M, Hirai M, Shoda M (2000) Enhancement of ammonia removal in peat biofilter seeded with enriched nitrifying bacteria. *Environ Technol (United Kingdom)* 21:1199–1204. <https://doi.org/10.1080/09593332108618039>

Yani M, Hiral M, Shoda M (1998) Ammonia gas removal characteristics using biofilter

with activated carbon fiber as a carrier. *Environ Technol (United Kingdom)* 19:709–715. <https://doi.org/10.1080/09593331908616726>

Yasuda T, Kuroda K, Fukumoto Y, et al (2009) Evaluation of full-scale biofilter with rockwool mixture treating ammonia gas from livestock manure composting. *Bioresour Technol* 100:1568–1572. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.09.033>

Yasuda T, Waki M, Fukumoto Y, et al (2017a) Community structure of denitrifying and total bacteria during nitrogen accumulation in an ammonia-loaded biofilter. *J Appl Microbiol* 123:1498–1511. <https://doi.org/10.1111/jam.13603>

Yasuda T, Waki M, Fukumoto Y, et al (2017b) Characterization of the denitrifying bacterial community in a full-scale rockwool biofilter for compost waste-gas treatment. *Appl Microbiol Biotechnol* 101:6779–6792. <https://doi.org/10.1007/s00253-017-8398-y>

Young B, Delatolla R, Kennedy K, et al (2017) Low temperature MBBR nitrification: Microbiome analysis. *Water Res* 111:224–233. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.12.050>

Yu Y, Hou J, Li M, et al (2019) Selection and optimization of composting packing media for biofiltration of mixed waste odors. *Waste and Biomass Valorization*. <https://doi.org/10.1007/s12649-019-00744-4>

Z

Zhang M, Gao J, Fan Y, et al (2021a) Comparisons of nitrite accumulation, microbial behavior and nitrification kinetic in continuous stirred tank (ST) and plug flow (PF) moving bed biofilm reactors. *Chemosphere* 278:. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130410>

Zhang M, Leung KT, Lin H, Liao B (2020) The biological performance of a novel microalgal-bacterial membrane photobioreactor: Effects of HRT and N/P ratio. *Chemosphere* 261:128199. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128199>

Zhang S, Ali A, Su J, et al (2021b) Lower C/N ratio induces prior utilization of soluble microbial products with more dramatic variability and higher biodegradability in denitrification by strain YSF15. *Bioresour Technol* 335:125281. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.125281>

- Zhang X, Li D, Liang Y, et al (2013) Application of membrane bioreactor for completely autotrophic nitrogen removal over nitrite (CANON) process. *Chemosphere* 93:2832–2838. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.09.086>
- Zhao S, Schmidt S, Qin W, et al (2020) Towards the circular nitrogen economy – A global meta-analysis of composting technologies reveals much potential for mitigating nitrogen losses. *Sci Total Environ* 704:.. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135401>
- Zhong X, Zhou X, Fei J, et al (2021) Reducing ammonia volatilization and increasing nitrogen use efficiency in machine-transplanted rice with side-deep fertilization in a double-cropping rice system in Southern China. *Agric Ecosyst Environ* 306:107183. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2020.107183>
- Zhong XZ, Sun ZY, Wang SP, et al (2020) Minimizing ammonia emissions from dairy manure composting by biofiltration using a pre-composted material as the packing media. *Waste Manag* 102:569–578. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.11.022>