



**Universitat de Lleida**  
Departament d'Enginyeria Agroforestal

## Modelització del tractament biològic de la fracció líquida de purins orientat a l'eliminació de nitrogen

Tesi doctoral



$$\frac{dC_i}{dt} = \sum_{j=1}^m v_{ji} \cdot \rho_j$$

**Albert Magrí Aloy**

Octubre 2007





**UNIVERSITAT DE LLEIDA**

**Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Agrària**

**Departament d'Enginyeria Agroforestal**

**MODELITZACIÓ DEL TRACTAMENT BIOLÒGIC DE LA FRACCIÓ  
LÍQUIDA DE PURINS ORIENTAT A L'ELIMINACIÓ DE NITROGEN**

*MODELLING THE BIOLOGICAL TREATMENT OF THE LIQUID FRACTION OF SLURRY  
FOR THE REMOVAL OF NITROGEN*

**TESI DOCTORAL**

*PhD Thesis*

Memòria presentada per Albert Magrí Aloy per optar al títol de Doctor Enginyer Agrònom  
per la Universitat de Lleida

Programa de doctorat: Enginyeria

Director: Dr. Xavier Flotats i Ripoll  
Codirectora: Dra. M. Àngels Colomer i Cugat

Lleida, octubre de 2007



Tesi doctoral defensada el dia 31 d'octubre de 2007, davant el tribunal format per:

Dr. Rafael Mujeriego Sahuquillo

Dr. Joan Mata Àlvarez

Dr. Jesús Colprim Galceran

Dra. Anuska Mosquera Corral

Dra. Maria Rosa Teira Esmatges

Obtenint la qualificació d'excel·lent *cum laude*



## Agraïments

Cinc anys i escaig dedicats a la realització de la tesi doctoral han comportat la interacció amb varies persones i institucions. Serveixin aquestes breus línies com a sincer agraïment vers totes aquelles que mitjançant el seu suport econòmic i personal han fet possible la presentació d'aquesta memòria.

Al DURSI, per la concessió d'una beca FI i a Xavier Flotats, director d'aquesta tesi, per haver-me donat l'oportunitat acadèmica i professional de dedicar-me al món de l'enginyeria ambiental.

A Francina Solé, la companya de doctorat. De fet, tal i com ella deia, companya d'escapada en l'ascensió al *Turmalet*, amb qui he compartit moltes hores, problemes i bons moments. Gràcies a tu!

Als companys de la UdL, el Centre UdL-IRTA i el Centre Tecnològic GIRO amb qui he coincidit durant aquests anys i de qui he rebut suport. Efrain Acuña per la teva calidesa humana, Rosa Teira simplement per ser-hi, Clara Llena i Dolors Rius per l'ajut en la resolució dels tràmits administratius, Jesús Pomar per les indicacions sobre els sistemes informàtics d'adquisició i control, M. Àngels Colomer pels consells estadístics... De manera especial però voldria fer referència a tota aquella gent amb qui, en algun moment, he format equip: a personal i estudiants (Joan Segura, Anna Picas, Toni Jiménez, Sofia Fornós,...), a l'Anna Pallí (pel bon *rollito* que vas aportar durant el poc temps que varem treballar plegats), als que han evolucionat seguint camins diferents però que en el seu dia van col·laborar en la definició d'una mateixa manera de fer (Elena Campos, Josep Illa, Sílvia Porras), i als que plegats des de fa uns mesos hem iniciat una nova aventura professional (Belén Fernández, Francesc Prenafeta, Eva Romero, Jordi Palatsi, Míriam Guivernau,...). També m'agradaria donar les gràcies a aquells estudiants de l'ETSEA que d'una manera o altra han col·laborat en aquesta tesi: David Lozano, Natàlia Sánchez i Xavier Moreno.

En relació amb l'eliminació biològica del nitrogen, fora de casa he tingut l'oportunitat de congeniar amb dos grups de recerca diferents. Aquests són el LEQUIA de la UdG (Sebastià Puig, Hélio López, Lluís Corominas, Jesús Colprim,...) i el Grup de Biotecnologia Ambiental de la UB (Joan Dosta, Àlex Galí). A vosaltres també vull donar-vos les gràcies, doncs considero que han estat experiències molt enriquidores. Espero puguem continuar col·laborant en un futur.

A l'empresa ABT, pel *tour* per la Bretanya francesa tot visitant instal·lacions de tractament de purins i a l'Albert Ilari. També voldria agrair a Pere i Miquel Àngel Colom la seva cordialitat i predisposició.

Als amics, que sense participar de forma activa en aquest treball, m'han animat a tirar endavant. A la colla pessigolla, gràcies per rescatar-me. Al Sergi per ser més que un bon company de pis. *Dziękuję bardzo* Agata i Karolina. Al agro-team, pels bons moments entre casament i casament.

A la pubilla, pel recolzament, la paciència i la comprensió. Raó tenia el Pemi quan cantava allò de *algú va dir que és bo tot el que es fa desitjar*.

Finalment, als meus pares i *germanet* vull agrair-los el suport rebut durant tot el treball.

A tots, moltes gràcies.





*als meus pares*

*a la Núria*



# Continguts

<b>Resum / Resumen / Abstract / Streszczenie.....</b>	<i>i</i>
<b>Llista d'abreviacions.....</b>	<i>v</i>
<b>Llista de símbols.....</b>	<i>vii</i>
<b>Prefaci.....</b>	<b>1</b>
<b>Capítol 1. Els purins, un <i>suc</i> nitrogenat.....</b>	<b>5</b>
Gestió i tractament dels purins, tecnologies per a l'eliminació de nitrogen i modelització matemàtica de processos biològics	
<b>Capítol 2. Desenvolupament del model MONPURDIS.....</b>	<b>61</b>
Model per a l'eliminació biològica de nitrogen de la fracció líquida de purins indistintament de la càrrega aplicada	
<b>Capítol 3. Material i mètodes.....</b>	<b>99</b>
Equipament, substrat i mètodes utilitzats per al calibratge i validació del MONPURDIS	
<b>Capítol 4. Calibratge i validació del MONPURDIS.....</b>	<b>141</b>
Estimació de paràmetres del model i optimització del cicle de tractament	
<b>Capítol 5 / Chapter 5. Modelling of the SHARON process.....</b>	<b>183</b>
Towards a more sustainable strategy for nitrogen removal	
<b>Capítol 6. Conclusions.....</b>	<b>203</b>
<b>Breu <i>curriculum vitae</i>.....</b>	<b>209</b>



<b>Prefaci.....</b>	<b>1</b>
Introducció.....	2
Objectius de la tesi.....	3
Descripció del document.....	3
<b>Capítol 1. Els purins, un suc nitrogenat.....</b>	<b>5</b>
1.1. Objectius.....	5
1.2. Generació, gestió i tractament de purins.....	5
1.2.1. Les dejeccions ramaderes.....	5
1.2.2. La producció porcina en xifres.....	7
1.2.3. Marc legal.....	8
1.2.4. Característiques dels purins.....	10
1.2.5. Plans de gestió.....	11
1.3. Processos biològics i eliminació de nitrogen.....	16
1.3.1. Eliminació de matèria orgànica (fangs activats).....	16
1.3.2. Eliminació de nitrogen.....	17
1.3.3. Fenòmens associats d'adsorció i precipitació.....	25
1.4. Estratègies de tractament per a l'eliminació biològica de nitrogen.....	26
1.4.1. Tipus de reactors i configuracions possibles.....	26
1.4.2. El reactor discontinu seqüencial (SBR).....	27
1.4.3. El procés combinat SHARON-Anammox.....	32
1.5. Eliminació de nitrogen de la fracció líquida de purins (FLP).....	32
1.5.1. NDN convencional mitjançant aeració intermitent.....	33
1.5.2. NDN via nitrit en SBR.....	42
1.5.3. NP-Anammox.....	43
1.6. Modelització matemàtica.....	43
1.6.1. Expressió matemàtica del creixement i la conversió del substrat.....	43
1.6.2. Modelització dels processos biològics de tractament.....	46
1.7. Conclusions.....	48
1.8. Bibliografia.....	49
<b>Capítol 2. Desenvolupament del model MONPURDIS.....</b>	<b>61</b>
2.1. Objectius.....	62
2.2. Modelització matemàtica: eina integradora del coneixement.....	62
2.3. Balanç de matèria.....	63

2.4. Descripció del model MONPURDIS.....	64
2.4.1. Components.....	64
2.4.2. Processos.....	66
2.4.3. Equilibris químics.....	73
2.4.4. La matriu de coeficients estequiomètrics.....	78
2.4.5. Coeficients de transferència líquid-gas.....	82
2.4.6. El pH.....	83
2.5. Disseny del reactor SBR.....	86
2.5.1. Variables temporals.....	86
2.5.2. Variables hidràuliques.....	87
2.6. Implementació informàtica.....	90
2.6.1. Mètodes numèrics.....	91
2.6.2. Consideracions addicionals.....	91
2.7. Valors inicials.....	91
2.8. Experiments de validació de l'algorisme del pH.....	92
2.9. Conclusions.....	94
2.10. Bibliografia.....	94
<b>Capítol 3. Material i mètodes.....</b>	<b>99</b>
3.1. Objectius.....	100
3.2. Lloc d'estudi.....	100
3.3. Equipament experimental.....	101
3.3.1. Unitat de tractament SBR.....	101
3.3.2. Respiròmetre aerobi.....	106
3.4. Substrats.....	113
3.4.1. Fracció líquida de purins.....	113
3.4.2. Fangs biològics.....	113
3.4.3. Inhibidors específics de la nitrificació.....	114
3.5. Mètodes.....	114
3.5.1. Operació de la unitat SBR.....	114
3.5.2. Mètodes analítics.....	115
3.5.3. Mètodes d'estimació de components i factors de conservació.....	120
3.5.4. Mètodes d'estimació de paràmetres ambientals.....	126
3.5.5. Mètodes d'estimació de paràmetres cinètics.....	126
3.5.6. Mètodes d'estimació de paràmetres estequiomètrics.....	133
3.5.7. Anàlisi de sensibilitat.....	134
3.5.8. Mètode numèric d'optimització.....	136
3.6. Conclusions.....	137
3.7. Bibliografia.....	137

<b>Capítol 4. Calibratge i validació del model MONPURDIS.....</b>	<b>141</b>
4.1. Objectius.....	142
4.2. Anàlisi de sensibilitat.....	142
4.3. Caracterització del substrat.....	146
4.4. Calibratge del model.....	152
4.4.1. Paràmetres ambientals.....	152
4.4.2. Paràmetres cinètics.....	154
4.4.3. Paràmetres estequiòmètrics.....	163
4.5. Tractament en el SBR durant el calibratge.....	165
4.6. Síntesi de coeficients i valors inicials.....	170
4.7. Optimització del cicle de tractament i validació del model.....	172
4.8. Conclusions.....	175
4.9. Bibliografia.....	176
<b>Capítol 5 / Chapter 5. Modelling of the SHARON process.....</b>	<b>183</b>
5.1. Objectives.....	184
5.2. Introduction to the SHARON-Anammox process.....	184
5.3. Development of the model.....	185
5.3.1. Components and processes.....	185
5.3.2. Chemical equilibrium.....	187
5.3.3. Mass balance.....	188
5.3.4. Calculation of the pH.....	188
5.3.5. Computational implementation.....	190
5.4. Experimental data source.....	190
5.4.1. The SHARON pilot plant.....	190
5.4.2. Synthetic substrate and analytical methods.....	190
5.4.3. Experimental data.....	191
5.5. Evaluation of the model.....	192
5.5.1. Parameter estimation.....	192
5.5.2. Simulation results.....	194
5.6. Conclusions.....	199
5.7. References.....	199

<b>Capítol 6. Conclusions .....</b>	<b>203</b>
6.1. Conclusions.....	204
6.1.1. Dejeccions ramaderes i eliminació biològica del nitrogen.....	204
6.1.2. Establiment del model MONPURDIS.....	204
6.1.3. Aplicació del model al tractament de la FLP mitjançant NDN en un reactor SBR.....	205
6.1.4. Aplicació del model al procés SHARON com a etapa prèvia del procés Anammox.....	206
6.2. Consideracions de futur.....	206
 <b>Breu <i>curriculum vitae</i>.....</b>	 <b>209</b>



## Resum

La consolidació d'un model intensiu per a la ramaderia comporta la necessitat d'aplicar estratègies de gestió optimitzades. En relació a les dejeccions del bestiar, la gestió cal fonamentar-la en tres punts bàsics: la minimització en origen, la planificació de la fertilització del sòl i la implementació de tecnologies de tractament complementàries. Tot i que és possible adoptar diferents criteris com a limitant en el moment de planificar la gestió de fems i purins, el nitrogen acostuma a ser el més important. El propòsit d'aquesta tesi doctoral és aprofundir en l'estudi de tractaments que permetin afrontar un problema d'excedent de nitrogen derivat de la generació de purins. Concretament, s'emfatitza en la caracterització de processos biològics relacionats amb l'eliminació de nitrogen, utilitzant la modelització matemàtica com a eina bàsica de treball. Dues alternatives han estat considerades: *i*) el procés de nitrificació-desnitrificació (NDN) implementat en un reactor discontinu seqüencial (SBR), i *ii*) el procés SHARON (nitritació parcial en un quimiòstat aerobi) combinat amb el procés Anammox (oxidació anaeròbia de l'amoni), una alternativa de tractament en principi més sostenible que l'anterior actualment en incipient fase de desenvolupament.

S'ha desenvolupat un model matemàtic per tal de simular el procés biològic de NDN, incloent a més, fenòmens de precipitació de sals i de transferència líquid-gas. Per fer-ho, s'ha considerat al pH com a variable d'estat, doncs la seva dinàmica afecta a l'equilibri químic, la disponibilitat de substrats per al creixement de la biomassa i els possibles fenòmens d'inhibició. Aquest plantejament ha habilitat l'establiment d'un model suficientment flexible per tal d'adaptar-se a un ampli rang de càrrega nitrogenada. La implementació informàtica s'ha dut a terme utilitzant el llenguatge de programació Fortran. El calibratge del model aplicat al tractament de fracció líquida de purins s'ha efectuat utilitzant tècniques respiromètriques. Una anàlisi de sensibilitat prèvia ha permès identificar aquells paràmetres i processos amb major influència en la resposta del model i, per tant, orientar el disseny experimental. Una vegada en disposició del model calibrat, s'ha realitzat un estudi d'optimització del cicle de tractament del SBR operat amb el propòsit d'eliminar nitrogen. Finalment, la bondat d'aquestes previsions ha estat validada experimentalment.

Una versió simplificada del model inicial ha permès simular el procés SHARON. S'ha realitzat una primera estimació de paràmetres cinètics utilitzant dades experimentals històriques obtingudes en un bioreactor alimentat amb un substrat sintètic. En base a les previsions del model, s'ha discutit sobre l'efecte de determinats paràmetres en les característiques de l'efluent del tractament, concretament en la relació nitrit/amoni. Serà aquesta proporció entre ambdues formes nitrogenades la que determinarà l'aptitud de l'efluent SHARON per ser sotmès a un posterior procés Anammox.

Com a conclusió general, cal considerar la modelització matemàtica com a una eina fonamental per tal de desenvolupar estratègies optimitzades de gestió de dejeccions ramaderes basades en l'eliminació de nitrogen. El procés convencional de nitrificació-desnitrificació implementat en sistemes discontinus tipus SBR representa una alternativa madura per tal de donar solució a situacions d'excedent de nitrogen vinculades a la gestió dels purins. Els requeriments energètics relacionats amb l'aeració són, però, el principal limitant en quant a una major implementació. Nous desenvolupaments biotecnològics en principi més eficients energèticament, com és el cas del procés SHARON-Anammox, podrien desplaçar en un futur proper el procés tradicional de NDN sempre i quan premisses com robustesa, flexibilitat o senzillesa siguin garantides.

## Resumen

La consolidación de un modelo intensivo para la ganadería comporta la necesidad de aplicar estrategias de gestión optimizadas. En relación a las deyecciones del ganado, la gestión debe fundamentarse en tres puntos básicos: la minimización en origen, la planificación de la fertilización del suelo y la implementación de tecnologías de tratamiento complementarias. Aunque es posible adoptar diferentes criterios como limitante en el momento de planificar la gestión de estiércoles y purines, el nitrógeno acostumbra a ser el más importante. El propósito de esta tesis doctoral es profundizar en el estudio de tratamientos que permitan afrontar un problema de excedente de nitrógeno derivado de la generación de purines. Concretamente, se enfatiza en la caracterización de procesos biológicos relacionados con la eliminación de nitrógeno, utilizando la modelización matemática como herramienta básica de trabajo. Dos alternativas han sido consideradas: *i*) el proceso de nitrificación-desnitrificación (NDN) implementado en un reactor discontinuo secuencial (SBR), y *ii*) el proceso SHARON (nitrificación parcial en un quimiostato aerobio) combinado con el proceso Anammox (oxidación anaerobia del amonio), una alternativa de tratamiento en principio más sostenible que la anterior actualmente en incipiente fase de desarrollo.

Se ha desarrollado un modelo matemático que ha permitido simular el proceso biológico de NDN, incluyendo además, fenómenos de precipitación de sales y de transferencia líquido-gas. Para hacerlo, se ha considerado al pH como variable de estado, pues su dinámica afecta al equilibrio químico, la disponibilidad de sustratos para el crecimiento de la biomasa y los posibles fenómenos de inhibición. Este planteamiento ha habilitado el establecimiento de un modelo suficientemente flexible como para adaptarse a un amplio rango de carga nitrogenada. La implementación informática se ha realizado utilizando el lenguaje de programación Fortran. La calibración del modelo aplicado al tratamiento de fracción líquida de purines se ha efectuado utilizando técnicas respirométricas. Un análisis de sensibilidad previo ha permitido identificar aquellos parámetros y procesos con mayor influencia en la respuesta del modelo y, por lo tanto, orientar el diseño experimental. Una vez en disposición del modelo calibrado, se ha realizado un estudio de optimización del ciclo de tratamiento del SBR operado con el propósito de eliminar nitrógeno. Finalmente, la bondad de estas previsiones ha sido validada experimentalmente.

Una versión simplificada del modelo inicial ha permitido simular el proceso SHARON. Se ha realizado una primera estimación de parámetros cinéticos utilizando datos experimentales históricos obtenidos en un birreactor alimentado con sustrato sintético. En base a las previsiones del modelo, se discute sobre el efecto de determinados parámetros en las características del efluente del tratamiento, concretamente en la relación nitrito/amonio. Será esta proporción entre las dos formas nitrogenadas la que determinará la aptitud del efluente SHARON para ser sometido a un posterior proceso Anammox.

Como conclusión general, debe considerarse la modelización matemática como una herramienta fundamental para desarrollar estrategias optimizadas de gestión de deyecciones ganaderas basadas en la eliminación de nitrógeno. El proceso convencional de nitrificación-desnitrificación implementado en sistemas discontinuos tipo SBR representa una alternativa madura para dar solución a situaciones de excedente de nitrógeno vinculadas a la gestión de los purines. Los requerimientos energéticos relacionados con la aireación son el principal limitante en cuanto a una mayor implementación de esta tecnología. Nuevos desarrollos biotecnológicos más eficientes energéticamente, como es el caso del proceso SHARON-Anammox, podrían desplazar en un futuro próximo el proceso tradicional de NDN siempre y cuando premisas como robusteza, flexibilidad o sencillez sean garantizadas.

## Abstract

The consolidation of an intensive model for livestock farming calls for the application of optimized management strategies. As far as livestock waste is concerned, management should be based on three main aspects: on-site minimization, land fertilization planning and the implementation of complementary treatment technologies. Although various criteria may be considered as limiting when planning manure and slurry management, nitrogen is usually considered the most important. The aim of the present dissertation was to study different treatment options for tackling the problem of nitrogen surplus derived from slurry generation. It was specifically emphasised the characterization of biological processes related to nitrogen removal, using modelling as basic working tool. Two main alternatives were considered: *i*) the nitrification-denitrification (NDN) process using a sequencing batch reactor (SBR), and *ii*) the SHARON process (partial nitritation in an aerobic chemostat) coupled with the Anammox process (anaerobic ammonium oxidation), a treatment alternative that is, at least in principle, more sustainable than the previous, but which is currently still at an incipient stage of development.

A mathematical model was developed, which allowed to simulate the biological process of NDN also taking into consideration salt precipitation and liquid-gas transfer phenomena. pH was considered state variable due to its effects on chemical equilibrium reactions, substrates availability for biomass growth and potential inhibition phenomena. This approach enabled to establish a model that was sufficiently flexible for application to a wide range of nitrogen loading rates. Computations were made using the Fortran programming language. Respirometric techniques were used for model calibration when treating liquid fraction of pig slurry. Sensitivity analysis helped to identify the parameters and processes with greater influence on the response of the model and, consequently, on the orientation of subsequent experimental designs. Once the calibrated model was available, an optimization study of the SBR cycle was conducted. Finally, the goodness of the model was experimentally validated.

A simplified version of the initial model was constructed in order to simulate the SHARON process. A preliminary estimation of kinetic parameters was performed using historical experimental data obtained from a bioreactor fed with a synthetic substrate. The effects of certain parameters on the characteristics of treated effluent were subsequently discussed based on predictions made by the model, particularly focussing on the nitrite/ammonium ratio. This proportion between the two forms of nitrogen will determine the suitability of the SHARON effluent for a subsequent Anammox process.

As general conclusion, mathematical modelling should be considered as a key tool for developing optimized livestock waste management strategies based on nitrogen removal. Conventional nitrification-denitrification process implemented in discontinuous SBR type systems represents a mature alternative for solving situations of nitrogen surplus derived from slurry management. However, the energy requirements associated with the aeration are the main limitation to a wider implementation of this technology. New, and more energy efficient, biotechnological developments such as the SHARON-Anammox process could replace the traditional NDN process in the near future if considerations like robustness, flexibility and simplicity can be ensured.

## Streszczenie

Wzmocnienie intensywnego modelu hodowli trzody chlewnej wymaga zastosowania optymalnych strategii zarządzania. Zarządzanie odpadami towarzyszącymi hodowli trzody chlewnej powinno być oparte na trzech głównych aspektach: minimalizacji w miejscu powstania, planowaniu nawożenia gleby i zastosowaniu komplementarnych rozwiązań technicznych. Mimo, iż przy planowaniu ograniczenia ilości obornika różne kryteria mogą być brane pod uwagę, to azot zwykle odgrywa główną rolę. Celem niniejszej rozprawy doktorskiej jest przestudiowanie rozwiązań, które pozwolą stawić czoło problemowi nadmiaru azotu powstałego przy produkcji obornika. Położono w niej nacisk na modelacje matematyczne, które zostały użyte do charakteryzacji biologicznego procesu usuwania azotu. Wzięto pod uwagę dwie alternatywy: *i*) nityfikacja-denitryfikacja (NDN), proces wykorzystujący sekwencyjne reaktory porcjowe (SBR), oraz *ii*) proces SHARON (częściowa nityfikacja w chemostacie tlenowym) razem z początkowym procesem Anammox (beztlenowe utlenianie amonu), który jest zastosowaniem alternatywnym, w zasadzie bardziej zrównoważonym niż poprzednie, ale obecnie będącym w początkowej fazie rozwoju.

Został rozwinięty matematyczny model, który umożliwił symulację biologicznego procesu NDN, włączając w to także wytrącanie się soli oraz fenomen przemiany płynu w gaz. Czynniki pH został określony jako stale zmienny z powodu jego wpływu na stan równowagi chemicznej reakcji, na dostępność substratów dla rozwoju biomasy oraz na potencjalny fenomen zachamowania. To podejście umożliwiło ustalenie modelu, który był wystarczająco elastyczny aby móc go zastosować do szerokiej rangi rozpiętości załadunku nitrogenu. Zastosowanie komputerowe zostało przeprowadzone przy użyciu języka programującego Fortran. Do uzyskania wzoru modelu, aplikowanego do traktowania frakcji płynnej odchodu wieprzowego, zostały użyte techniki respirometryczne. Analiza czułości pomogła w identyfikacji tych parametrów i procesów, z wyższym wpływem na odpowiedź modelu, i konsekwentnie na kierunek kolejnych eksperymentów. Kiedy już ustalono model wzorcowy zaczęto przeprowadzać optymalizację cyklu SBR, którego celem była oczywiście eliminacja nitrogenu. Na końcu, prawidłowość tych symulacji została potwierdzona eksperymentalnie.

Na potrzeby symulacji procesu SHARON została stworzona uproszczona wersja początkowego modelu. Wstępna ocena parametrów kinetycznych została przedstawiona przy użyciu historycznych danych eksperymentalnych uzyskanych z bioreaktora z syntetycznym substratem. W oparciu na przewidywaniach modelu dyskutuje się na temat wpływu pewnych parametrów na właściwości oczyszczania ścieków, konkretnie w relacji do współczynnika azotyn/amon. Ta proporcja pomiędzy dwoma formami nitrogenu zdeterminowała stosowność procesu SHARON dla kolejnego procesu Anammox.

Podsumowując, matematyczny model powinien być uważany jako kluczowy środek do optymalizacji strategii zarządzania odchodami opartymi na usuwaniu azotu. Konwencjonalne procesy NDN, oraz częściowo te które zostały zastosowane w systemie SBR reprezentują dojrzałą alternatywę rozwiązania kwestii nadmiaru azotu. Głównym ograniczeniem w szerszym zastosowaniu tej technologii są wymagania energetyczne związane z napowietrzaniem. Nowe rozwiązania biotechnologiczne, które są bardziej energooszczędne, takie jak proces SHARON-Anammox mogą w bliskiej przyszłości zastąpić tradycyjny proces NDN zakładając, iż zostaną zapewnione takie koncepcje jak krzepkość, elastyczność oraz przejrzystość.

# Llista d'abreviacions

ACV . . . . .	anàlisi del cicle de vida
ADM . . . . .	<i>anaerobic digestion model</i>
AGV / VFA . . . . .	àcids grassos volàtils / <i>volatile fatty acids</i>
AMC . . . . .	adquisició de dades, monitoratge i control
Anammox . . . . .	<i>anaerobic ammonium oxidation</i>
ARIMA . . . . .	<i>autoregressive integrated moving average</i>
ASBR . . . . .	<i>anaerobic sequencing batch reactor</i>
ASM . . . . .	<i>activated sludge model</i>
AT . . . . .	alcalinitat total
ATU . . . . .	al·litiourea
AUR . . . . .	<i>ammonium uptake rate</i>
CANON . . . . .	<i>completely autotrophic nitrogen-removal over nitrite</i>
CASS . . . . .	<i>cyclic activated sludge system</i>
CE . . . . .	conductivitat elèctrica
COT . . . . .	carboni orgànic total
COV . . . . .	compostos orgànics volàtils
CSTR . . . . .	<i>continuously stirred tank reactor</i>
CVN / NLR . . . . .	càrrega volumètrica nitrogenada / <i>nitrogen loading rate</i>
DBO . . . . .	demanda biològica d'oxigen
DQO / COD . . . . .	demanda química d'oxigen / <i>chemical oxygen demand</i>
EDO / ODE . . . . .	equació diferencial ordinària / <i>ordinary differential equation</i>
EST . . . . .	estruvita
F/M . . . . .	<i>food/microorganisms</i>
FCA . . . . .	fosfat càlcic amorf
FLP . . . . .	fracció líquida de purins
FLPDA . . . . .	fracció líquida de purins digerida anaeròbiament
INOCR / NOCRI . . . . .	inhibició no competitiva reversible / <i>non-competitive reversible inhibition</i>
IVF . . . . .	índex volumètric de fangs
MONPURDIS . . . . .	model per a l'eliminació biològica de nitrogen de la fracció líquida de purins indistintament de la càrrega aplicada
NDN . . . . .	nitrificació-desnitrificació
NP . . . . .	nitritació parcial
NPR . . . . .	<i>nitrite or nitrate production rate</i>
NSC . . . . .	nombre de subcicles per cicle
NUR . . . . .	<i>nitrite or nitrate uptake rate</i>
OC . . . . .	oxigen consumit
OD . . . . .	oxigen dissolt
ODM . . . . .	<i>organic dry matter</i>
OLAND . . . . .	<i>oxygen-limited autotrophic nitrification and denitrification</i>
OLS . . . . .	<i>ordinary least squares</i>
ORP . . . . .	<i>oxido-reduction potential</i>
OUR . . . . .	<i>oxygen uptake rate</i>
PAI . . . . .	producte d'activitat iònica
PAO . . . . .	<i>phosphorus accumulating organisms</i>
PC . . . . .	<i>personal computer</i>
PID . . . . .	controlador d'acció proporcional, integral i derivativa
PFR . . . . .	<i>plug flow reactor</i>
QE . . . . .	quadre elèctric
SHARON . . . . .	<i>single reactor high activity ammonia removal over nitrite</i>
SBBR . . . . .	<i>sequencing batch biofilm reactor</i>

<i>SBR</i> . . . . .	<i>sequencing batch reactor</i>
<i>SC</i> . . . . .	sistema continu
<i>SST</i> . . . . .	sòlids suspesos totals
<i>SSV</i> . . . . .	sòlids suspesos volàtils
<i>ST</i> . . . . .	sòlids totals
<i>SV</i> . . . . .	sòlids volàtils
<i>T</i> . . . . .	temperatura
<i>TAD</i> . . . . .	targeta d'adquisició de dades
<i>TRC</i> . . . . .	temps de retenció cel·lular
<i>TRel</i> . . . . .	targeta de relés
<i>TRes</i> . . . . .	targeta de resistències
<i>TRH / HRT</i> . . . . .	temps de retenció hidràulic / <i>hydraulic residence time</i>
<i>TSSBR</i> . . . . .	<i>two stage sequencing batch reactor</i>
<i>UASB</i> . . . . .	<i>upflow anaerobic sludge blanket</i>

## Llista de símbols

$\{i\}$	activitat de la component $i$
$[i]$	concentració de la component $i$
$A_x$	paràmetres inclosos en les equacions d'ajust
$AP$	alcalinitat parcial, [mg CaCO <sub>3</sub> l <sup>-1</sup> ]
$AT$	alcalinitat total, [mg CaCO <sub>3</sub> l <sup>-1</sup> ]
$b_{BM}$	velocitat de lisi de <i>BM -biomassa-</i> ( $X_{AO}$ , $X_H$ o $X_{NO}$ ), [d <sup>-1</sup> ]
$B$	derivada de la funció $\Psi$ respecte a $Cn$
$c_1$	paràmetre característic de la funció de temperatura de Zwietering, [°C <sup>-1</sup> d <sup>-0.5</sup> ]
$c_2$	paràmetre característic de la funció de temperatura de Zwietering, [°C <sup>-1</sup> ]
$C$	vector de càrregues
$C_i$	concentració de la component $i$ dins el reactor, [mg l <sup>-1</sup> ] o [mol l <sup>-1</sup> ]
$C_{i,E}$	concentració de la component $i$ en el cabal d'entrada, <i>also</i> $C_{i,in}$ [mg l <sup>-1</sup> ] o [mol l <sup>-1</sup> ]
$C_k$	càrrega iònica, <i>also</i> $Ch$
$C_{org}$	carboni orgànic, [mg l <sup>-1</sup> ]
$C_T$	carboni total, [mg l <sup>-1</sup> ]
$C_g^*$	concentració del gas $g$ en la capa límit del líquid a l'equilibri, [mg l <sup>-1</sup> ]
$Cn$	càrrega neta, <i>also</i> $NC$
$CE$	conductivitat elèctrica, [dS m <sup>-1</sup> ]
$CV_{NHA}$	càrrega volumètrica d'amoni, [mg N l <sup>-1</sup> d <sup>-1</sup> ]
$D_g$	difusivitat en aigua del gas $g$ , [cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ]
$DBO$	demanda biològica d'oxigen, [mg O <sub>2</sub> l <sup>-1</sup> ]
$DBO_T$	demanda biològica d'oxigen última, [mg O <sub>2</sub> l <sup>-1</sup> ]
$DQO_B$	demanda química d'oxigen biodegradable, <i>also</i> $BCOD$ [mg O <sub>2</sub> l <sup>-1</sup> ]
$DQO_S$	demanda química d'oxigen soluble, [mg O <sub>2</sub> l <sup>-1</sup> ]
$DQO_T$	demanda química d'oxigen total, [mg O <sub>2</sub> l <sup>-1</sup> ]
$E$	error en la lectura de OD per al controlador PID
$f_{is,k}$	factor de dissociació de la component soluble $i_s$ per a la càrrega $k$ , <i>also</i> $f_{s,ch}$
$f_{DBO}$	factor corrector que permet transformar la $DBO_T$ en $DQO_B$
$f_E$	fracció inert de la biomassa
$f_{SI}$	fracció de DQO inert en el substrat particulat, [mg DQO mg <sup>-1</sup> DQO]
$f_{XI}$	fracció de DQO inert en la biomassa, [mg DQO mg <sup>-1</sup> DQO]
$F$	matriu dels factors de dissociació
$F(\theta_k)$	funció objectiu a minimitzar
$FOb_j$	funció objectiu $j$
$H$	constant de la llei de Henry, [adimensional]
$He$	constant de la llei de Henry, [mg l <sup>-1</sup> atm <sup>-1</sup> ]
$Hé$	constant de la llei de Henry corregida segons $SAL$ , [mg l <sup>-1</sup> atm <sup>-1</sup> ]
$i_{c,i}$	factor de conversió de les unitats del material $i$ en unitats del material $c$ , [g g <sup>-1</sup> ]
$I$	força iònica, [mol l <sup>-1</sup> ]
$IS$	índex de saturació
$IVF_{de}$	índex volumètric de fangs referit a $t_{de}$ , [ml mg <sup>-1</sup> SST]
$k_1$	paràmetre característic de l'assaig per a la determinació de $\mu_{AO}$ , [l mg <sup>-1</sup> DQO]
$k_d$	velocitat de descomposició endògena, [d <sup>-1</sup> ]
$k_h$	velocitat màxima d'hidròlisi, [d <sup>-1</sup> ]
$k_{DBO}$	constant cinètica de primer ordre per a la $DBO$ , [d <sup>-1</sup> ]
$k_G$	coeficient individual de transferència en fase gasosa

$k_L$	coeficient individual de transferència en fase líquida
$K$	valor absolut per a l'esglaió OD, [mg l <sup>-1</sup> ]
$K_e$	constant d'equilibri àcid-base, <i>also</i> $K_d$
$K_L a_g$	coeficient de transferència líquid-gas per al gas $g$ , [d <sup>-1</sup> ]
$K_p$	guany proporcional controlador PID
$K_{ps}$	producte de solubilitat
$K_{NO_2}$	coeficient de saturació per nitrit de $X_H$ , [mg N l <sup>-1</sup> ]
$K_{NO_3}$	coeficient de saturació per nitrat de $X_H$ , [mg N l <sup>-1</sup> ]
$K_{PRE}$	coeficient de velocitat de precipitació, [d <sup>-1</sup> ]
$K_T$	constant dependent de la temperatura
$K_X$	coeficient de saturació per $X_S$ , [mg DQO mg <sup>-1</sup> DQO]
$K_{HNO_2}^{NO}$	coeficient de saturació per àcid nítrós de $X_{NO}$ , [mg N l <sup>-1</sup> ]
$K_{I,HNO_2}^{BM}$	coeficient d'inhibició per àcid nítrós de $BM$ ( $X_{AO}$ o $X_{NO}$ ), [mg N l <sup>-1</sup> ]
$K_{I,NH_3}^{BM}$	coeficient d'inhibició per amoníac de $BM$ ( $X_{AO}$ o $X_{NO}$ ), [mg N l <sup>-1</sup> ]
$K_{NH_3}^{AO}$	coeficient de saturació per amoníac de $X_{AO}$ , [mg N l <sup>-1</sup> ]
$K_{O_2}^{BM}$	coeficient de saturació/inhibició per oxigen de $BM$ ( $X_{AO}$ , $X_H$ o $X_{NO}$ ), [mg O <sub>2</sub> l <sup>-1</sup> ]
$K_{pH}^{BM}$	coeficient d'inhibició per pH de $BM$ ( $X_{AO}$ , $X_H$ o $X_{NO}$ )
$K_S$	coeficient de saturació per $S_S$ , [mg DQO l <sup>-1</sup> ]
$MO_S$	fracció orgànica fàcilment biodegradable i no ionitzable, <i>also</i> $RS_S$ , [mg DQO l <sup>-1</sup> ]
$m$	nombre de processos del model
$m$	pendent de la recta d'ajust
$n$	nombre de components del model
$n$	terme independent de la recta d'ajust
$nc$	nombre diari de cicles
$nf$	nombre de fases (subcicles) per cicle, també $NSC$
$N - NH_4$	nitrogen amoniacal, [mg N l <sup>-1</sup> ]
$N - NO_2$	nitrogen nítrós, [mg N l <sup>-1</sup> ]
$N - NO_3$	nitrogen nítric, [mg N l <sup>-1</sup> ]
$N - NO_X$	nitrogen oxidat, $N-NO_2 + N-NO_3$ , [mg N l <sup>-1</sup> ]
$N_2PR$	<i>nitrite production rate</i> , [mg N l <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> ]
$N_2UR$	<i>nitrite uptake rate</i> (subíndex <i>ex</i> : exògena, subíndex <i>end</i> : endògena), [mg N l <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> ]
$N_3UR$	<i>nitrate uptake rate</i> (subíndex <i>ex</i> : exògena, subíndex <i>end</i> : endògena), [mg N l <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> ]
$N_{nitrificable}$	nitrogen nitrificable, [mg N l <sup>-1</sup> ]
$N_{org}$	nitrogen orgànic, [mg N l <sup>-1</sup> ]
$N_S$	nitrogen soluble, [mg N l <sup>-1</sup> ]
$N_T$	nitrogen total, [mg N l <sup>-1</sup> ]
$N_{TK}$	nitrogen total Kjeldahl, [mg N l <sup>-1</sup> ]
$OUR$	<i>oxygen uptake rate</i> (subíndex <i>ex</i> : exògena, subíndex <i>end</i> : endògena), [mg O <sub>2</sub> l <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> ]
$p$	valor d'un determinat paràmetre del model
$p$	valor característic del filtre de OD
$P-PO_4$	fòsfor inorgànic soluble (ortofosfòric)
$P_S$	fòsfor soluble, [mg P l <sup>-1</sup> ]
$P_T$	pressió total, [atm]
$P_T$	fòsfor total, [mg P l <sup>-1</sup> ]
$PAI$	producte d'activitat iònica
$pH_{opt}^{BM}$	pH òptim per al creixement de $BM$ ( $X_{AO}$ , $X_H$ o $X_{NO}$ )



$PM_g$	pes molecular del gas $g$ , [ $\text{g mol}^{-1}$ ]
$Q_E$	cabal d'entrada, també $Q_{FLP}$ , <i>also</i> $Q$ [ $\text{l d}^{-1}$ ]
$r_i$	taxa de generació/consum de la component $i$ , [ $\text{mg l}^{-1} \text{d}^{-1}$ ] o [ $\text{mol l}^{-1} \text{d}^{-1}$ ]
$R$	constant universal dels gasos, [ $0.082 \text{ atm l K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ]
$R^2$	coeficient de determinació d'un ajust
$S$	substrat limitant, [ $\text{mg l}^{-1}$ ]
$S_\gamma$	component soluble del model, [ $\text{mg l}^{-1}$ ] o [ $\text{mol l}^{-1}$ ]
$S_0/X_0$	relació inicial entre substrat i biomassa, [ $\text{mg DQO}_B \text{ mg SSV}^{-1}$ ]
$S_{Ca}$	calci dissolt (Ca), [ $\text{mg Ca l}^{-1}$ ]
$S_{CI}$	carboni inorgànic total (CI), $\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 + \text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$ , <i>also</i> $S_{IC}$ , [ $\text{mg C l}^{-1}$ ]
$S_H$	protons ( $\text{H}^+$ ), [ $\text{mol H}^+ \text{l}^{-1}$ ]
$S_I$	material orgànic soluble inert, [ $\text{mg DQO l}^{-1}$ ]
$S_{Mg}$	magnesi dissolt (Mg), [ $\text{mg Mg l}^{-1}$ ]
$S_{N_2}$	nitrogen molecular dissolt ( $\text{N}_2$ ), [ $\text{mg N l}^{-1}$ ]
$S_{NH_4}$	amoni total ( $\text{NH}_4$ ), $\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$ , [ $\text{mg N l}^{-1}$ ]
$S_{NO_2}$	nitrit total ( $\text{NO}_2$ ), $\text{HNO}_2 + \text{NO}_2^-$ , [ $\text{mg N l}^{-1}$ ]
$S_{NO_3}$	nitrat ( $\text{NO}_3$ ), [ $\text{mg N l}^{-1}$ ]
$S_{O_2}$	oxigen dissolt (OD, $\text{O}_2$ ), [ $\text{mg O}_2 \text{l}^{-1}$ ]
$S_{O_2,m}$	oxigen dissolt, mesura subministrada per l'elèctrode, [ $\text{mg O}_2 \text{l}^{-1}$ ]
$S_{O_2,mf}$	oxigen dissolt, mesura filtrada, [ $\text{mg O}_2 \text{l}^{-1}$ ]
$S_{PO_4}$	fòsfor inorgànic soluble ( $\text{PO}_4$ ), $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{HPO}_4^{2-} + \text{PO}_4^{3-}$ , [ $\text{mg P l}^{-1}$ ]
$S_S$	substrats orgànics fàcilment biodegradables, [ $\text{mg DQO l}^{-1}$ ]
$S_Z$	càrregues positives addicionals (Z), [ $\text{mol l}^{-1}$ ]
$S_{O_2}^0$	oxigen dissolt, concentració inicial, [ $\text{mg O}_2 \text{l}^{-1}$ ]
$S_{O_2}^*$	oxigen dissolt, concentració en condicions de saturació, [ $\text{mg O}_2 \text{l}^{-1}$ ]
$S^t$	vector transposat de les components solubles, [ $\text{mol l}^{-1}$ ]
$SAL$	salinitat
$SP$	valor de consigna o <i>set-point</i>
$SST$	sòlids suspesos totals, [ $\text{mg l}^{-1}$ ]
$SSV$	sòlids suspesos volàtils, [ $\text{mg l}^{-1}$ ]
$ST$	sòlids totals, [ $\text{mg l}^{-1}$ ]
$SV$	sòlids volàtils, [ $\text{mg l}^{-1}$ ]
$t_{aer}$	temps de reacció aeròbia, [h]
$t_{anox}$	temps de reacció anòxica, [h]
$t_{bu}$	temps de buidat, [h]
$t_c$	temps de durada d'un cicle, [h]
$t_{de}$	temps de decantació, [h]
$t_{em}$	temps d'emplenat, [h]
$t_{es}$	temps d'espera, [h]
$t_m$	temps mort de l'elèctrode de OD, [s]
$t_p$	temps efectiu de procés, també $t_{reac}$ [h]
$T$	temperatura, [ $^{\circ}\text{C}$ ] o [K]
$T_d$	temps derivatiu controlador PID, [s]
$T_i$	temps integral controlador PID, [s]
$T_{max}$	temperatura màxima per al creixement de la biomassa, [ $^{\circ}\text{C}$ ]
$T_{min}$	temperatura mínima per al creixement de la biomassa, [ $^{\circ}\text{C}$ ]
$T_{ref}$	temperatura de referència, [ $^{\circ}\text{C}$ ]

$TRC$	temps de retenció cel·lular, [d]
$TRH$	temps de retenció hidràulic, [d]
$V$	volum, [l]
$V_0$	volum romanent dins el reactor SBR al final del cicle previ, [l]
$V_{30}$	volum dels fangs decantats als 30 minuts, [ml l <sup>-1</sup> ]
$V_{bu}$	volum d'efluent buidat del reactor SBR, [l]
$V_{de}$	volum dels fangs decantats dins el reactor SBR, [l]
$V_{em}$	volum d'emplenat del reactor SBR, [l]
$V_L$	volum de líquid en el reactor, [l]
$V_{pf}$	volum de fangs purgats del reactor SBR, [l]
$V_{ref}$	volum de referència del reactor SBR, [l]
$V_T$	volum total del reactor SBR, [l]
$vel$	velocitat bomba peristàltica, [%]
$X$	quantitat de microorganismes, [mg l <sup>-1</sup> ]
$X_?$	component particulada del model, [mg l <sup>-1</sup> ]
$X_{AO}$	organismes oxidants de l'amoni, [mg DQO l <sup>-1</sup> ]
$X_H$	organismes heteròtrofs, [mg DQO l <sup>-1</sup> ]
$X_I$	material orgànic particulat inert, [mg DQO l <sup>-1</sup> ]
$X_{NO}$	organismes oxidants del nitrit, [mg DQO l <sup>-1</sup> ]
$X_S$	material orgànic lentament biodegradable, [mg DQO l <sup>-1</sup> ]
$X_{SST}$	sòlids suspesos totals (SST), <i>also</i> $X_{TSS}$ , [mg SST l <sup>-1</sup> ]
$Y$	coeficient de conversió del substrat en biomassa
$Y_{AO}$	coeficient de conversió per a la biomassa oxidant de l'amoni, [mg DQO mg <sup>-1</sup> N-NH <sub>4</sub> ]
$Y_H$	coeficient de conversió per a la biomassa heteròtrofa, [mg DQO mg <sup>-1</sup> DQO]
$Y_{NO}$	coeficient de conversió per a la biomassa oxidant del nitrit, [mg DQO mg <sup>-1</sup> N-NO <sub>2</sub> ]
$\alpha$	factor corrector de $K_{La}$ segons la tipologia de l'aigua residual
$\alpha$	factor de regulació del controlador PID per a $K_{La}$
$\beta$	factor corrector de $S_{O_2}^*$ segons la tipologia de l'aigua residual
$\beta_g$	factor corrector de $He_g$ dependent de $SAL$
$\chi_g$	fracció molar del gas $g$
$\delta$	funció per a l'anàlisi de sensibilitat, [%]
$\Delta p$	pertorbació sobre el valor d'un determinat paràmetre del model
$\phi$	suma de quadrats dels errors en la predicció (assaig determinació $\mu_{AO}$ )
$\gamma$	coeficient d'activitat
$\eta_{NO_{x,1}}$	factor reductor de $k_h$ en condicions anòxiques
$\eta_{NO_{x,2}}$	factor reductor de $\mu_H$ en condicions anòxiques per $S_{NO_2}$
$\eta_{NO_{x,3}}$	factor reductor de $\mu_H$ en condicions anòxiques per $S_{NO_3}$
$\eta_{NO_{x,4}}$	factor reductor de $b_{BM}$ en condicions anòxiques
$\eta_{Y_H}$	factor reductor de $Y_H$ en condicions anòxiques
$\lambda_{AGV_i}$	factor de ponderació per als AGV, <i>also</i> $\lambda_{A_i}$ , [mol AGV <sub>i</sub> mol <sup>-1</sup> AGV]
$\mu$	velocitat específica de creixement, [d <sup>-1</sup> ]
$\mu_{BM}$	velocitat màxima de creixement ( <i>BM: AO, H o NO</i> ), [d <sup>-1</sup> ]
$\nu_{ji}$	matriu de coeficients estequiomètrics, [g g <sup>-1</sup> $i_0$ ]
$\theta$	paràmetre característic de l'equació d'Arrhenius
$\rho_j$	vector de velocitats de procés, [mg l <sup>-1</sup> d <sup>-1</sup> ]
$\tau$	temps de resposta aparent per a la sonda de OD, [s]
$\psi$	funció inclosa en l'algoritme del pH

## PREFACI

---

## INTRODUCCIÓ

Les activitats ramaderes poden produir diferents tipologies de residus, tant orgànics com inorgànics, tot i que són els orgànics els que es produeixen en major quantitat. La primera actuació a planificar, en relació a la seva gestió, és la minimització en origen. Tant a nivell econòmic com ambiental, sempre serà més interessant aquesta actuació que no altres posteriors de tractament i valorització. Una vegada assegurat un pla efectiu de reducció en la producció, és necessari prendre decisions sobre la gestió i el tractament. En ocasions, aquesta gestió/tractament no pot ser assumida pel propi ramader, essent llavors necessari transferir-la a un gestor autoritzat de residus. Quan la gestió d'aquests residus no es realitza de forma correcta poden produir-se episodis greus de contaminació.

Agricultura i ramaderia han estat activitats complementàries durant molts anys. En aquesta conjuntura, les dejeccions del bestiar són un recurs valuós per tal d'adobar la terra alhora que la seva aplicació al sòl permet tancar el cicle de la matèria. La profunda transformació experimentada pel sector agropecuari en les darreres dècades ha comportat l'aparició d'una ramaderia industrial deslligada de l'activitat agrícola. Amb la intensificació de la producció s'accentua la necessitat d'una correcta gestió de les dejeccions per tal d'evitar que aquestes esdevinguin un problema mediambiental. Encara que l'actuació a prioritzar continuï essent la seva utilització com a fertilitzant d'acord amb les necessitats dels cultius, varis factors poden fer recomanable un tractament.

A Catalunya (així com a la resta d'Espanya), avui, els nitrats són considerats el compost més problemàtic. Com a conseqüència de la seva elevada solubilitat, aquest ió pot ser rentat del sòl amb facilitat, essent arrossegat fora de la zona accessible per a les arrels dels cultius, contribuint a la contaminació d'aigües subterrànies. És per aquesta raó que la legislació actual està molt focalitzada en aquest problema i els plans de gestió s'han de realitzar en base al balanç de nitrogen. El *Manual del Codi de Bones Pràctiques Agràries en relació amb el Nitrogen* (<http://www.gencat.net/darp/c/camp/nitrogen/doc/cnitro01.pdf>) n'és la guia bàsica de treball. El present treball s'emmarca en la necessitat de trobar i caracteritzar estratègies de tractament vàlides per tal de donar resposta a un problema d'excedent de nitrogen derivat de la generació de purins.

En relació amb un determinat procés, la modelització matemàtica permet integrar el coneixement alhora que estructurar la seva complexitat. Mitjançant la modelització és possible provar hipòtesis, establir relacions entre variables, avaluar resultats experimentals, preveure situacions, aprendre i comunicar utilitzant un llenguatge comú, entrenar operadors i usuaris i, en definitiva, dissenyar estratègies optimitzades de tractament.

En aquesta tesi doctoral s'aborda l'estudi en detall de processos biològics relacionats amb l'eliminació de nitrogen, utilitzant la modelització matemàtica com a eina de treball. Dues alternatives tecnològiques han estat considerades. D'una banda el procés de nitrificació i desnitrificació (NDN) implementat en un reactor discontinu seqüencial (SBR - *Sequencing Batch Reactor*), de l'altra el procés SHARON-Anammox<sup>1</sup>, un alternativa de tractament a priori més sostenible que l'anterior, actualment en fase de desenvolupament.

---

<sup>1</sup> SHARON: *Single reactor High activity Ammonia Removal Over Nitrite*  
Anammox: *ANAerobic AMMonium OXidation*

## OBJECTIUS DE LA TESI

L'objectiu general d'aquesta tesi és l'estudi de processos d'eliminació biològica de nitrogen en l'àmbit del tractament de fracció líquida de purins utilitzant la modelització matemàtica com a eina bàsica de treball. Aquest objectiu general es concreta en els següents objectius particulars:

1. Desenvolupar i implementar un model matemàtic per tal de simular el tractament de NDN. El model haurà de ser suficientment flexible per tal d'adaptar-se a un ampli rang de càrrega nitrogenada. Per aconseguir-ho, caldrà considerar el pH com a variable dinàmica del model així com incloure fenòmens de precipitació de sals i de transferència líquid-gas. Inicialment, es considerarà un reactor SBR com a sistema de tractament.
2. Aplicació del model al tractament de la fracció líquida de purins en un SBR. Caldrà dissenyar i construir una unitat experimental a escala laboratori formada per un reactor SBR i un respiròmetre que permeti calibrar el model. Per identificar aquells paràmetres i processos amb major influència en la seva resposta es preveu realitzar una anàlisi de sensibilitat prèvia. Amb el model calibrat es realitzarà un estudi d'optimització del cicle de tractament i, finalment, es validarà experimentalment la bondat de les previsions.
3. Aplicació del model al procés de nitrificació parcial en un quimiòstat (SHARON). Es preveu realitzar una primera estimació de paràmetres utilitzant dades històriques així com l'avaluació del procés en base a simulacions numèriques.

## DESCRIPCIÓ DEL DOCUMENT

Aquest document s'estructura en sis capítols, breument descrits a continuació. Aquests capítols s'han estructurat buscant la màxima autonomia. És per aquest motiu que, en cada capítol (1-5) es plantegen objectius, es desenvolupen continguts, es sintetitzen conclusions i es detallen les referències bibliogràfiques citades. L'idioma emprat per a la redacció ha estat el català a excepció del capítol 5, en el que s'ha utilitzat l'anglès aprofitant que els seus continguts han estat ja publicats en format article en dues revistes científiques diferents d'àmbit internacional.

**Capítol 1.** En aquest capítol es dona una visió introductòria sobre la problemàtica relativa a la gestió i el tractament dels residus orgànics d'origen ramader, i es discuteixen breument diferents possibilitats de tractament. En aquest context, el treball se centra en els processos biològics d'eliminació de nitrogen i en especial en el procés combinat de NDN implementat en sistemes discontinus del tipus SBR, inclosa la via nítrit. Es realitza una extensa revisió bibliogràfica d'experiències prèvies d'aplicació d'aquesta tecnologia al tractament de fracció líquida de purins. Així mateix, també es fa referència al nou procés combinat totalment autotròfic SHARON-Anammox. Finalment, es revisen breument els models existents en la bibliografia i que serviran com a base per al desenvolupament d'un nou model matemàtic en el Capítol 2 d'aquesta tesi.

**Capítol 2.** S'hi desenvolupa el MONPURDIS (MOdel per a l'eliminació biològica de Nitrogen de la fracció líquida de PURins inDIStintament de la càrrega aplicada), model matemàtic per tal de simular el tractament de la fracció líquida de purins (FLP) orientat a

l'eliminació de nitrogen mitjançant NDN i amb capacitat per adaptar-se a un ampli rang de càrrega nitrogenada. El model inclou processos biològics d'hidròlisi, creixement i lisi (10), químics de precipitació (4) i físics de transferència de massa (4). El model desenvolupat serà capaç de predir l'evolució dinàmica del pH, variable que afecta a l'equilibri químic, la disponibilitat de substrats i fenòmens d'inhibició. La bondat de l'algorisme per al càlcul del pH serà contrastada experimentalment.

**Capítol 3.** En aquest capítol es descriu la unitat experimental construïda a escala laboratori, formada per un reactor SBR i un respiròmetre, totalment automatitzada, i que serà utilitzada per tal de calibrar i validar el model MONPURDIS. El reactor SBR operarà amb el propòsit d'eliminar nitrogen de FLP d'origen porcí mitjançant NDN. També es defineixen els mètodes analítics a utilitzar per a la caracterització de substrats i s'estableixen els protocols respiromètrics necessaris per al càlcul de paràmetres del model.

**Capítol 4.** Mitjançant l'anàlisi de sensibilitat s'identifiquen aquells paràmetres i processos amb més influència en la resposta del model en cas de simular el tractament de FLP mitjançant NDN. Es caracteritza el substrat que s'utilitzarà en els experiments de calibratge i validació per tal de quantificar components i factors de conversió. Així mateix, s'executen experiments per tal d'estimar els paràmetres cinètics i estequiomètrics més significatius del model. Una vegada en disposició del model calibrat, es realitza un estudi d'optimització del cicle de tractament del SBR i es verifica experimentalment la bondat de les previsions del model.

**Capítol 5.** Es desenvolupa una simplificació del model MONPURDIS per tal de simular el procés SHARON (nitritació parcial en un sistema continu de mescla perfecta sense retenció de fangs). Es realitza una primera estimació de paràmetres cinètics utilitzant dades històriques generades al LEQUIA (Laboratori d'Enginyeria Química i Ambiental de la UdG), treballant amb substrat sintètic. Finalment, es discuteix, en base a les previsions del model, sobre l'efecte de determinats paràmetres en les característiques de l'efluent del tractament, concretament en la relació  $\text{NO}_2^-/\text{NH}_4^+$ . Serà aquesta proporció entre ambdues formes nitrogenades la que determinarà l'aptitud de l'efluent SHARON per ser sotmès a un posterior procés Anammox.

**Capítol 6.** En aquest capítol es presenta una síntesi de les conclusions del treball així com algunes consideracions de futur.

CAPÍTOL 1

## **ELS PURINS, UN *SUC* NITROGENAT**

---

**Gestió i tractament dels purins, tecnologies per a l'eliminació de nitrogen  
i modelització matemàtica de processos biològics**

## 1.1. OBJECTIUS

L'objectiu d'aquest capítol introductori és contextualitzar la problemàtica ambiental associada a la producció de dejeccions ramaderes, a Espanya i d'una forma més específica a Catalunya. S'identificaran les principals estratègies potencials de gestió i tractament així com els factors incidents en el procés d'elecció d'una determinada tecnologia de tractament. Es posarà especial èmfasi en aquelles tecnologies orientades a l'eliminació biològica de nitrogen, realitzant una revisió bibliogràfica detallada d'experiències prèvies a aquesta tesi, especialment d'implementació del procés de nitrificació-desnitrificació en sistemes discontinus tipus SBR. Finalment, s'introduirà breument la modelització matemàtica de processos biològics de tractament.

## 1.2. GENERACIÓ, GESTIÓ I TRACTAMENT DELS PURINS

### 1.2.1. Les dejeccions ramaderes

La gestió incorrecta d'una explotació ramadera pot derivar en greus problemes ambientals, afectant al sòl, l'aire i/o les aigües. La generació de dejeccions ramaderes és, però, inherent a l'activitat ramadera. A Catalunya, en cas que aquests materials s'utilitzin en el marc de l'explotació agrària queden exclosos de la normativa reguladora dels residus (Llei 6/1993<sup>1</sup>). Altrament, es consideren un residu subjecte a les disposicions de l'esmentada llei.

El *fems* són la barreja dels excrements sòlids i líquids del bestiar amb el jaç sobre el que estan estabulats els animals. El seu maneig és assimilable al d'un sòlid i s'acostumen a emmagatzemar en el femer. L'ús generalitzat en les explotacions ramaderes de terres engraellats (sistema *slat*), sense jaç, ha consolidat la denominació de *purins* per al producte semisòlid obtingut en aquestes instal·lacions. El sistema *slat* habilita l'acumulació de les dejeccions en fosses sota els engraellats a mesura que són generades per a la seva posterior gestió, junt amb una quantitat variable d'aigua. En aquest context, la quantitat de purins generada en una explotació ramadera és proporcional a la gestió que es faci de l'aigua (abeuradors, sistema de neteja, aigües pluvials,..) i el seu maneig és assimilable al d'un líquid.

La problemàtica associada a la gestió de les dejeccions és deguda, bàsicament, a la progressiva separació de les explotacions agrícola i ramadera. Actualment, moltes explotacions ramaderes no disposen d'una base territorial suficient per tal de reutilitzar els fems/purins com a fertilitzant. Aquest fet, junt amb l'augment del cens (especialment el porcí), la disminució de la superfície agrària i l'augment en la dimensió de les explotacions, fa equiparable el sector ramader amb el industrial en quan a la problemàtica de la gestió de residus (Danès *et al.*, 1996).

La pràctica a prioritzar per tal de gestionar les dejeccions és l'aplicació directa al sòl per al reciclatge de nutrients d'acord amb el *Manual del Codi de Bones Pràctiques Agràries en relació amb el Nitrogen* (<http://www.gencat.net/darp/c/camp/nitrogen/doc/cnitro01.pdf>). El sòl no és, doncs, un abocador on els fems i purins s'apliquen segons les necessitats de buidat de les fosses i basses d'emmagatzematge. Les dejeccions ramaderes, però, competeixen amb altres residus orgànics per tal de ser aplicats al sòl. Aquest és el cas dels fangs d'estacions

---

<sup>1</sup> Llei 6/1993, de 15 de juliol (DOGC 1766, de 28.07.93).



depuradores d'aigües residuals, la fracció orgànica dels residus sòlids urbans o els residus de la indústria agroalimentària. Aquesta situació de competència és positiva per al mercat dels productes que s'apliquen al sòl, doncs ajudarà a augmentar progressivament la seva qualitat, encara que cal disposar de les eines de gestió, i de les tecnològiques que ho facin possible (Flotats, 2000).

### 1.2.2. La producció ramadera en xifres

Com a conseqüència de l'augment de la població mundial i la millora del nivell de vida en els països desenvolupats, la producció d'aliments s'ha vist fortament incrementada en les darreres dècades. El sector ramader no escapa d'aquesta conjuntura, i les explotacions tradicionals de subsistència s'han anat convertint en explotacions modernes intensives. Les principals tendències observades en territori espanyol pel MAPA (*Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación*) en les darrers 40 anys són:

- *Sector boví*: notable reestructuració interna, amb una disminució d'efectius d'aptitud làctica i una forta expansió del cens d'aptitud càrnia.
- *Sector oví*: creixement significatiu del cens.
- *Sector porcí*: creixement significatiu del cens, el nombre de caps s'ha duplicat.
- *Sector avícola*: creixement significatiu, tant en producció d'ous com de carn de pollastre.

A nivell europeu, l'aportació de la ramaderia a la producció final agrària sobrepassa el 50% (similar al cas de Catalunya). Com a mitjana, Espanya aporta a la UE-15 el 9.5% del total de la producció ramadera. La distribució d'efectius i produccions per a l'any 2001 queda recollida en la Taula 1.1. Espanya ocupa el segon lloc en efectius de porcí (després d'Alemanya), d'oví (després del Regne Unit) i de cabrum (després de Grècia) i el sisè en cas del boví. Així mateix, Espanya és el tercer productor de carn, el quart d'ous i el sisè de llet.

**Taula 1.1.** Efectius i produccions ramaderes a Espanya i la UE-15 l'any 2001.

Efectius i produccions	Unitats	UE-15	Espanya	% de Espanya en UE-15
<b>Efectius:</b>				
Boví .....	Milers de caps	77358	6411	8.3
Oví i cabrum .....	Milers de caps	100121	27414	23.8
Porcí .....	Milers de caps	122245	23858	19.5
Aviram (2) .....	Milers de caps	365871	47095	12.9
<b>Produccions:</b>				
Llet de vaca (1) ....	Milers de t	114885	6146	5.3
Ous (3) .....	Milers de t	5750	819	14.2
Carn:				
Boví .....	Milers de t	7414	652	8.8
Oví i cabrum ....	Milers de t	1015	251	24.7
Porcí .....	Milers de t	17556	2989	17.0
Aviram .....	Milers de t	9365	1307	14.0

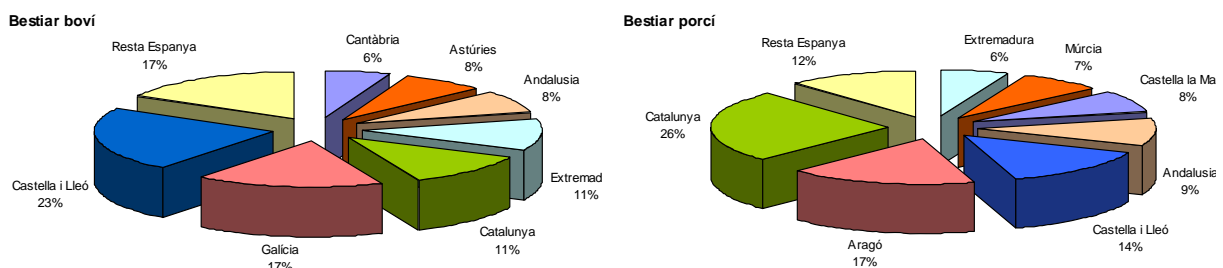
(1) Recollida per la indústria. (2) Gallines ponedores (3) Ous de consum i incubació.

Font: MAPA (<http://www.mapa.es/es/ganaderia/pags/hechosy cifras/cifras.htm#>)

Dins l'estat espanyol, característiques climàtiques, raons històriques, demogràfiques o bé econòmiques determinen una distribució molt diversificada de l'activitat ramadera arreu del territori. Els trets més destacats d'aquesta distribució són:

- En les comunitats autònomes de la cornisa cantàbrica (Galícia, Astúries, Cantàbria i País Basc) s'hi concentra més d'una tercera part del boví lleter nacional. En aquestes comunitats, el pes específic d'aquesta orientació productiva és molt elevat.
- Catalunya i Madrid disposen d'una ramaderia intensiva evolucionada, fonamentalment en el sector porcí a Catalunya i en l'avícola a Madrid. En aquest sentit, Catalunya es situa entre les sis primeres regions europees productores de bestiar porcí.
- Castella i Lleó, Castella la Manxa, Extremadura i Aragó compten amb una ramaderia orientada, sobretot, a la producció càrnia, amb una representació relativament important d'oví, boví, i en el cas d'Extremadura, a més a més, de porcí ibèric.

Per tal de poder avaluar la distribució per comunitats autònomes dels dos sectors (porcí i boví) amb més influència econòmica en la producció final ramadera es presenta la Figura 1.1. D'acord amb aquesta informació, a Catalunya s'hi concentra l'11% del cens de bestiar boví i el 26% del cens de bestiar porcí (principal productora). El sector ramader juga doncs un paper força destacat en l'economia catalana.



**Figura 1.1.** Distribució de caps de bestiar a Espanya, per comunitats autònomes l'any 2001. (Font: MAPA, <http://www.mapa.es/es/ganaderia/pags/hechoscifras/cifras.htm#>).

En territori català, la principal província productora de porcs és Lleida. Segons dades del *Departament d'Agricultura Ramaderia i Pesca (DARP, 2003)*, aquesta província acumula el 56% de la producció. La província de Barcelona segueix amb un 22%. A nivell comarcal, Segrià, Noguera i Osona són les tres principals productores, acumulant totes soles el 40% del cens. L'especialització predominant a Catalunya és l'engreix, per a la qual el règim de tinença més habitual de les explotacions és la integració. La província de Lleida també concentra el 42% del bestiar boví establulat a Catalunya.

Resulta difícil estimar la quantitat de dejeccions ramaderes que es generen a Catalunya donada la gran quantitat de variables que afecten el càlcul. Des de l'*Agència de Residus de Catalunya (ARC)* es considera que anualment es produeixen uns 15 milions de metres cúbics de dejeccions líquides (purins) i uns 4 milions de tones de dejeccions sòlides (fems).

### 1.2.3. Marc legal

El marc legal orienta la tendència general respecte a la gestió i el tractament de les dejeccions ramaderes. A continuació, i sense pretendre ser exhaustius, es realitza una revisió normativa en l'àmbit de les dejeccions ramaderes i el tractament d'aigües residuals.

### **Dejeccions ramaderes**

La Directiva europea 75/442/CEE<sup>1</sup>, relativa als residus, i modificada amb posterioritat per la Directiva 91/156/CEE<sup>2</sup>, estableix les bases per a la gestió dels residus. La translació d'aquesta directiva a la normativa catalana ve donada per la Llei 6/1993<sup>3</sup>, reguladora dels residus. A nivell espanyol, la norma equivalent és la Llei 10/1998<sup>4</sup>.

La Directiva 91/676/CEE<sup>5</sup>, relativa a la protecció de les aigües contra la contaminació produïda per nitrats utilitzats en agricultura, estableix restriccions a l'ús d'adobs nitrogenats, entre els que es troben els residus orgànics, en zones definides com a vulnerables, amb l'objectiu de lluitar contra la contaminació difusa. L'aplicació de dejeccions ramaderes es limita a una quantitat màxima d'equivalents de nitrogen, establerta en 170 kg N per hectàrea, tot i que durant el primer programa d'actuació quadriennal es permetran fins a 210 kg N per hectàrea. Aquesta directiva no va ser trasposta a l'estat espanyol fins a l'any 1996, mitjançant el Reial Decret 261/1996<sup>6</sup>, sobre protecció de les aigües contra la contaminació per nitrats procedents de fonts agràries, en la que es transfereixen les competències a les comunitats autònomes. A Catalunya, la designació de les zones vulnerables es va fer mitjançant el Decret 283/1998<sup>7</sup>. Quasi al mateix temps, es van publicar un conjunt de recomanacions conegudes com el *Codi de Bones Pràctiques Agràries en Relació amb el Nitrogen* (Ordre de 22 d'octubre de 1998<sup>8</sup>), d'obligat compliment en les àrees designades com a zones vulnerables. El programa de mesures agronòmiques aplicables a les zones vulnerables es recull en el Decret 205/2000<sup>9</sup>. Amb la publicació del Decret 220/2001<sup>10</sup>, de gestió de les dejeccions ramaderes, (modificat pel Decret 50/2005<sup>11</sup>) s'estableix l'obligatorietat que ramaders i agricultors planifiquin de forma correcta la gestió de les dejeccions.

La Directiva 96/61/CE<sup>12</sup> relativa a la prevenció i control integrats de la contaminació, més coneguda com Directiva IPPC, estableix com a objectius la prevenció y reducció integrada de la contaminació (sòls, aigua i atmosfera) procedent d'una sèrie d'activitats, i introdueix els límits d'emissió segons les millors tècniques disponibles. La transposició d'aquesta directiva a Catalunya es va realitzar mitjançant la Llei 3/1998<sup>13</sup>, de la intervenció integral de l'administració ambiental.

### **Aigües residuals**

La norma europea de referència en relació amb la depuració d'aigües residuals és la Directiva 91/271/CEE<sup>14</sup>, sobre el tractament de les aigües residuals urbanes, posteriorment modificada

<sup>1</sup> Directiva 75/442/CEE, de 15 de juliol (DOCE L-194, de 25.07.75).

<sup>2</sup> Directiva 91/156/CEE, de 18 de març (DOCE L-78, de 26.03.91).

<sup>3</sup> Llei 6/1993, de 15 de juliol (DOGC 1766, de 28.07.93).

<sup>4</sup> Llei 10/1998, de 21 d'abril (BOE 96, de 22.04.98).

<sup>5</sup> Directiva 91/676/CEE, de 12 de desembre (DOCE L-375, de 31.12.91).

<sup>6</sup> Reial Decret 261/1996, de 16 de febrer, (BOE 61, de 11.03.96).

<sup>7</sup> Decret 283/1998, de 21 d'octubre, (DOGC 2760, de 06.11.98).

<sup>8</sup> Ordre de 22 d'octubre de 1998, (DOGC 2761, de 09.11.98).

<sup>9</sup> Decret 205/2000, de 13 de juny, (DOGC 3168, de 26.06.00).

<sup>10</sup> Decret 220/2001, d'1 d'agost (DOGC 3447, de 07.08.01)

<sup>11</sup> Decret 50/2005, de 29 de març (DOGC 4353, de 31.03.05)

<sup>12</sup> Directiva 96/61/EC, de 24 de setembre, (DOCE L-257, de 10.10.96).

<sup>13</sup> Llei 3/1998, de 27 de febrer, (DOGC 2598, de 13.03.98).

<sup>14</sup> Directiva 91/271/CEE, de 21 de maig (DOCE L-135, de 30.05.91).

per la Directiva 98/15/CE<sup>1</sup>. En aquesta normativa es fixen concentracions màximes d'abocament, inclosos nitrogen i fòsfor, segons sensibilitat a l'eutrofització de la zona on es realitzi l'abocament i el nombre d'habitants equivalents als que doni servei la instal·lació. Més recentment, la Directiva 2000/60/CE<sup>2</sup> (directiva DMA) estableix un marc comú d'acció en l'àmbit de la política d'aigües.

A Espanya, per Reial Decret Legislatiu 1/2001<sup>3</sup> s'aprova el text refós de la Llei d'Aigües. Aquesta és la norma bàsica sobre la que es desenvolupa la resta de la reglamentació en matèria d'aigües. Finalment, a Catalunya s'aprova el text refós de la legislació en aquesta matèria mitjançant el Decret Legislatiu 3/2003<sup>4</sup>.

#### 1.2.4. Característiques dels purins

La composició dels purins és molt variable, depenent entre altres factors de l'espècie animal, el seu estat fisiològic, l'alimentació, el sistema de maneig, la gestió de l'aigua, el sistema de neteja o l'època de l'any. A mode il·lustratiu, la Taula 1.2 mostra un rang de valors típic per a la composició de purins de porc. En referències com Danès *et al.* (1996) o Babot *et al.* (2004) es quantifica la producció en funció del tipus d'animal, espècie i/o estat fisiològic.

**Tabla 1.2.** Composició, sobre matèria fresca, de purins de porc (Bonmatí, 2001).

Paràmetre	Unitats	Mínim	Màxim	Mitjana
pH		6.56	8.70	7.68
Alcalinitat Total (AT), com CaCO <sub>3</sub>	g kg <sup>-1</sup>	5.08	59.25	21.47
Sòlids Totals (ST)	g kg <sup>-1</sup>	13.68	169.00	62.16
Sòlids Volàtils (SV)	g kg <sup>-1</sup>	6.45	121.34	42.33
Demanda Química d'Oxigen (DQO)	g kg <sup>-1</sup>	8.15	191.23	73.02
Nitrogen Total Kjeldahl (N <sub>TK</sub> )	g kg <sup>-1</sup>	2.03	10.24	5.98
Nitrogen amoniacal (N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> )	g kg <sup>-1</sup>	1.65	7.99	4.54
Fòsfor (P)	g kg <sup>-1</sup>	0.09	6.57	1.38
Potassi (K)	g kg <sup>-1</sup>	1.61	7.82	4.83
Coure (Cu)	mg kg <sup>-1</sup>	9	192	40
Zinc (Zn)	mg kg <sup>-1</sup>	7	131	66

A grans trets, els purins es caracteritzen per:

- *Contingut elevat en aigua*, superant fàcilment el 90%. Aquest baix contingut en sòlids totals (ST) és el principal limitant per al seu transport.

- *Poca matèria orgànica*. Aquest paràmetre es mesura a partir dels sòlids volàtils (SV), la demanda química d'oxigen (DQO), el carboni orgànic total (COT), etc. La relació SV/ST indica quina fracció dels sòlids presents és assimilable a orgànica. Elevats temps d'emmagatzematge dels purins sota els engrallats comporta la volatilització de compostos orgànics volàtils (COV), reduint la seva disponibilitat per a posteriors processos de tractament que requereixin de matèria orgànica biodegradable (DQO<sub>B</sub>).

<sup>1</sup> Directiva 98/15/CE, de 27 de febrer (DOCE L-67, de 07.03.98).

<sup>2</sup> Directiva 2000/60/CE, de 23 d'octubre (DOCE L-327, 22.12.00).

<sup>3</sup> Reial Decret Legislatiu 1/2001, de 20 de juny (BOE 176, de 24.07.01).

<sup>4</sup> Decret Legislatiu 3/2003, de 4 de novembre (DOGC 4015, 21.11.03).

- *Contingut alt en nitrogen amoniacal.* El nitrogen amoniacal ( $N-NH_4^+$ ) representa aproximadament el 75% del nitrogen total Kjeldahl ( $N_{TK}$ ) contingut en els purins. Aquest fet junt amb la poca matèria orgànica present situa als purins més propers a un fertilitzant mineral que a una esmena orgànica. En el moment de la seva generació, els purins no contenen quantitats apreciables de formes oxidades de nitrogen (nitrits i nitrats).
- *Contingut en fòsfor i potassi.* El fòsfor (P) i el potassi (K) són elements fertilitzants necessaris per als cultius, presents en els purins en quantitats significatives.
- *Contingut apreciable en metalls (Cu i Zn).* En el cas d'aplicació al sòl, aquests metalls es van acumulant i poden arribar a ocasionar problemes de fitotoxicitat.
- *Elevada capacitat tampó,* segons indica la seva alcalinitat (AT). Aquest fet afavoreix alguns processos de tractament, com per exemple la nitrificació, però en dificulta altres, especialment aquells que requereixen una modificació del pH.

### 1.2.5. Plans de gestió

Un pla de gestió de les dejeccions ramaders és un pla d'actuacions, individual o col·lectiu, que condueixin a adequar la seva producció a les necessitats dels cultius en l'espai i el temps. Aquest pla ha d'incloure també la resta de residus orgànics produïts i susceptibles de ser aplicats al sòl. La gestió conjunta d'aquests residus permet passar d'una situació de competència pel sòl a una altra de complementarietat.

Un pla de gestió ha de contemplar actuacions en tres àmbits diferents (Teira *et al.*, 1999): 1) mesures de reducció en origen, tant de cabals com de components limitants; 2) pla de fertilització de la superfície agrícola considerada; 3) definició de tractaments segons les necessitats posades de manifest pel pla de gestió. A mode d'exemple, es pot consultar el treball de Teira-Esmatges i Flotats (2003).

#### *Mesures de reducció en origen*

El condicionant més important per a la gestió, el tractament i la valorització dels purins és la seva composició (Flotats i Campos, 2001). És per això que, qualsevol acció encaminada a: 1) reduir el seu contingut en aigua mitjançant la utilització d'abeuradors més eficients; 2) evitar que les aigües pluvials arribin a basses i fosses d'emmagatzematge; 3) utilitzar sistemes de neteja d'alta pressió i baix cabal; 3) reduir el contingut en nutrients (N i P) així com en metalls mitjançant la modificació de les dietes; 4) reduir el temps d'emmagatzematge sota les naus disposant de basses exteriors, entre altres, permetrà millorar la qualitat dels purins.

La minimització del consum d'aigua en les explotacions permet reduir els costos associats a la gestió dels purins, i es tradueix en un augment de les concentracions. Danès *et al.* (1996) quantifiquen entre un 23 i 57% de la producció total de purins les pèrdues d'aigua en els abeuradors d'explotacions porcínes d'aptitud engreix. En aquest context, el volum de purins produït per porc i dia varia de 4.5 a 6.4 litres. També, cobrir les basses d'emmagatzematge exteriors evitarà la dilució dels purins per les aigües de pluja.

El nitrogen en els purins prové de la proteïna alimentària i es troba en major o menor quantitat depenent de la digestibilitat de les proteïnes i de la formulació de les racions. El porc, durant l'engreix, excreta per via fecal del 15 al 20% del nitrogen ingerit i del 40 al 45% per via urinària, quantitats que representen un 60-70% del nitrogen total ingerit. El fòsfor subministrat a partir d'aliments vegetals es troba en forma orgànica, fitina, i el porc només n'aprofita entre el 25 i el 35%. El fòsfor fitínic forma fitats amb el calci, zinc, ferro, coure, etc., fet que comporta una reducció important de la seva absorció intestinal. Això representa un dèficit d'aquests minerals en la dieta i un augment del seu contingut en els purins. Per reduir la formació de fitats es pot utilitzar cultius de llevats o fongs inferiors, emprar varietats de cereals amb baixos continguts en fitina, addicionar substàncies de tipus enzimàtic que augmentin la disponibilitat del fòsfor o reduir el contingut en fòsfor de les racions depenent de les necessitats nutricionals de l'animal. Finalment, el coure i el zinc són dos metalls pesants que actuen com a factors de creixement. Cal ajustar les quantitats als requeriments de l'animal d'acord amb l'estat productiu, ja que si se'ls subministra en més quantitat de la necessària no els absorbeix i passen als purins (Danès *et al.*, 1996). Piva *et al.* (1993) ja apuntaven que l'aplicació d'algunes idees simples en l'alimentació permet una reducció de la quantitat de nitrogen, fòsfor i metalls pesants excretats del 30-40%.

### **Plans d'aplicació al sòl**

Fins fa relativament pocs anys s'havia considerat que el sòl era un recurs inesgotable, en el que els medis tecnològics de què disposava l'home eren capaços de contrarestar els possibles danys que s'hi ocasionessin. Com a màxim es valoraven els danys per erosió i salinitat. En els últims temps però, s'ha produït una conscienciació mediambiental important i cada cop es té més clar que el sòl és un recurs no renovable a escala humana (Porta *et al.*, 1994).

Cal considerar als purins com a una font de nutrients per a les plantes. Si la seva utilització és equilibrada, tot procurant igualar aportacions i extraccions, permet reduir les despeses en fertilitzants d'origen industrial i millorar les característiques fisicoquímiques del sòl (Bernal *et al.*, 1992). Ara bé, una limitació important per a l'aprofitament dels purins com a fertilitzant és el seu elevat contingut en aigua, condició que pot fer econòmicament inviable el seu transport fins a zones excessivament allunyades (Flotats *et al.*, 2000). L'execució d'un pla de fertilització és d'elevada complexitat quan es gestionen gran quantitat de parcel·les i granges. En aquest cas, és aconsellable l'ús d'aplicacions informàtiques (Porrà i Mujeriego, 1998).

Un pla de fertilització s'ha de confeccionar a partir del coneixement de la composició de les dejeccions, el mapa de sòls de la zona d'aplicació, els cultius existents, el sistema agrícola i les característiques climatològiques i hidrològiques de la zona. Aquest pla ha de contemplar:

- *Dosis d'aplicació*: nombre d'aplicacions a l'any i dosi anual total.
- *Moment d'aplicació*: dies entre precipitacions i aplicació, en funció de la pluviometria, el període de gelades i mesos sense possible aplicació.
- *Forma d'aplicació*: superficial, injecció, etc.
- *Mesures complementàries*: distàncies mínimes entre àrea d'aplicació i cursos d'aigua.

La quantitat de purins que pot aplicar-se com a fertilitzant per a obtenir el màxim creixement dels cultius sense un efecte mediambiental negatiu s'ha de calcular mitjançant un balanç de

nutrients. Aquest balanç es pot realitzar per a macronutrients (N, P i K) o per a micronutrients, i també per a components limitants tals com metalls pesants i/o patògens (Boixadera i Teira, 2001). L'elecció del criteri a utilitzar per al càlcul depèn de factors com: legislació, característiques edàfiques o pràctiques locals de fertilització. A mitjans de l'any 2006, dels components anteriorment mencionats, a Espanya únicament estava regulada l'aplicació del nitrogen mitjançant els *Codis de Bones Pràctiques Agràries* elaborats per les comunitats autònomes. En altres països de la Unió Europea ja s'ha començat a legislar amb el propòsit de limitar les dosis d'aplicació en base al fòsfor.

### **Tractaments**

Satisfetes les consideracions anteriors, pot donar-se el cas que el ramader no disposi de prou superfície accessible on fer l'aplicació, o que el transport a parcel·les llunyanes li representi un cost excessiu, o que necessiti adequar la capacitat d'emmagatzematge a les necessitats temporals dels cultius, o que li sobri una part del nitrogen que produeix, o que les males olors que genera creïn un problema addicional a resoldre, etc. És en aquest moment quan cal plantejar els tractaments.

Cal entendre com a procés de tractament aquells procediments que permeten aconseguir un objectiu concret. Aquests processos alhora podran combinar-se per tal de donar lloc a estratègies globals de tractament. No existeix cap tractament que faci desaparèixer completament els purins o els fems. Els únics components eliminables, mitjançant la seva transformació en compostos gasosos, són l'aigua, la matèria orgànica i el nitrogen, els quals poden convertir-se en vapor d'aigua, diòxid de carboni (CO<sub>2</sub>) i nitrogen molecular (N<sub>2</sub>). La resta de components tan sols es poden separar o concentrar.

Sense pretendre ser exhaustius, en la Taula 1.3 s'enumeren alguns dels processos aplicables al tractament de les dejeccions del bestiar, indicant les formes d'energia limitants. En tots els casos, l'energia elèctrica es refereix a consum d'energia mecànica per a separar fases, agitar o transferir oxigen, produïble amb motor elèctric. Més informació sobre aquests processos es pot trobar a [http://www.arc-cat.net/ca/altres/purins/guia/pdf/guia\\_dejeccions.pdf](http://www.arc-cat.net/ca/altres/purins/guia/pdf/guia_dejeccions.pdf) (Campos *et al.*, 2004) i en referències com Burton i Turner (2003).

La combinació de processos pot portar a diverses estratègies de tractament, segons mostra a nivell il·lustratiu la Taula 1.4. La solució idònia dependrà de cada problemàtica (objectius plantejats en el pla de gestió, característiques de la matèria prima, condicionants de l'entorn, escala de tractament,...), encara que el propòsit final sempre sigui el mateix: augmentar la capacitat de gestió sobre el residu (Flotats *et al.*, 1998) i, per tant, la capacitat de presa de decisions. No existeix, doncs, una solució universal única aplicable en qualsevol circumstància. Flotats i Palatsi (2003) avaluen econòmicament algunes d'aquestes possibilitats. Campos *et al.* (2004) presenten algorismes per a la selecció de la solució tecnològica més adient en funció de quin sigui l'escenari.

Davant la necessitat d'aplicar un tractament, cal decidir si aquest s'ha de fer en la pròpia granja o bé, de manera col·lectiva, en una planta gestora de residus. La millor opció serà aquella que impliqui un menor cost, tenint en compte els costos totals de transport i tractament (inversió i explotació). Experiències disperses són recollides en la bibliografia. Mentre a Dinamarca, el tractament col·lectiu ha tingut èxit (DEA, 1992), l'experiència a Holanda no ha estat tan positiva (Rulkens *et al.*, 1998).

En un escenari en el que hi hagi un equilibri entre la producció anual de residus orgànics i les necessitats dels cultius, la construcció estratègica de basses d'homogeneïtzació i una planificació eficient poden ser suficients per tal d'assolir una correcta gestió. Si es plantegen altres objectius com cobrir consums propis d'energia, i/o estabilitzar la matèria orgànica, tractaments com la digestió anaeròbia (Flotats i Gibert, 2002) o el compostatge (Teira *et al.*, 1999) poden també ser interessants.

Les solucions tecnològiques a una situació d'excedent de nitrogen derivada de la producció de purins s'agrupen en dos grans grups, basats en: la recuperació o l'eliminació. Conceptualment, en un context de tendència a tancar cicles, cal prioritzar els processos de recuperació de nutrients per sobre dels d'eliminació. Tot i així, condicionants econòmics, de localització, o bé dificultats per tal de valoritzar els productes recuperats poden influir en la decisió del tipus de tractament a aplicar, fent aconsellable eliminar enlloc de recuperar.

**Taula 1.3.** Síntesi de processos aplicables en el tractament de les dejeccions ramaderes, principals objectius i requeriments energètics limitants, adaptat de Flotats *et al.* (2000).

Procés	Aplicat a	Principals objectius	Energia
1. Emmagatzematge <i>femers, basses, fosses</i>	T, S, L	Adequar la producció a la necessitat dels cultius Regular entrades i sortides en instal·lacions tractament	
2. Incorporació d'additius <i>adsorbents, minerals, fluïditzants, floculants, enzims, bacteris</i>	T, S, L	Reduir emissions d'olors i gasos contaminants Fluïdificar, evitant la formació de crostes i deposicions Transformar part del nitrogen amoniacal en orgànic Afavorir la separació de fases Modificar la composició	
3. Separació fases sòlida i líquida <i>tamisos, centrífugues, premses</i>	T	Propiciar línies diferents de tractament, transport o aplicació a les fraccions resultants	Elèctrica
4. Compostatge <i>piles estàtiques piles voltejades</i>	S	Obtenir una esmena orgànica (compost) Estabilitzar i higienitzar amb temperatura Reduir pes i volum per la descomposició de la matèria orgànica i l'evaporació d'humitat	Elèctrica Mecànica
5. Digestió aeròbia	T, L	Eliminar i estabilitzar la matèria orgànica	Elèctrica
6. Digestió anaeròbia	T, S, L	Produir biogàs, font d'energia Eliminar i estabilitzar la matèria orgànica Higienitzar	
7. Assecatge o evaporació	S, L	Reduir el volum Recuperar els nutrients en la fase sòlida Aprofitar l'energia tèrmica excedent d'una cogeneració	Tèrmica
8. <i>Stripping</i> i absorció	L	Recuperar el nitrogen amoniacal	Tèrmica Elèctrica
9. Nitrificació i desnitrificació <i>sistema continu, discontinu</i>	L	Eliminar nitrogen amoniacal i matèria orgànica en la fase líquida	Elèctrica
10. Ultrafiltració o osmosi inversa	L	Reduir la conductivitat i la presència de materials solubles en la fase líquida Higienitzar	Elèctrica
11. Ozonització	L	Oxidació de compostos orgànics recalcitrants	Elèctrica
12. Precipitació química	L	Recuperar nitrogen i/o fòsfor (estruvita, apatites) Reduir la presència de mat. solubles en la fase líquida	

T: residu íntegre, S: fracció sòlida, L: fracció líquida

El nitrogen amoniacal contingut en els purins pot ser separat mitjançant arrossegament (*stripping*) amb una corrent gasosa i posteriorment recuperat mitjançant absorció en una



solució àcida. Temperatura i pH són dos paràmetres operacionals clau del procés. Una digestió anaeròbia prèvia dels purins evita la contaminació de la solució àcida rica en nitrogen per compostos orgànics volàtils alhora que permet recuperar part de l'energia necessària mitjançant la producció de metà (Bonmatí, 2001; Bonmatí i Flotats, 2003a). La utilització de reactius químics permetria cristal·litzar el nitrogen recuperat. No sempre és factible l'aprofitament energètic dels purins mitjançant cogeneració del biogàs produït per digestió anaeròbia. L'ús eficient de l'energia tèrmica generada en excés pels sistemes de cogeneració és un dels principals limitants (Bonmatí, 2001). El fet que una estratègia de tractament basada únicament en el procés de digestió anaeròbia no solucioni un problema d'excés de nitrogen fa que, possibles aplicacions de l'energia tèrmica en el propi sistema de tractament amb aquest propòsit esdevinguin interessants.

**Taula 1.4.** Algunes estratègies de tractament en funció de la caracterització de la situació i dels objectius particulars a complir, adaptat de Flotats *et al.* (2000).

Situació	Condicionant/objectiu	Estratègia/diagrama
Equilibri anual entre producció i necessitats dels cultius	A. Regulació de cabals	1
	B. Cobrir necessitats específiques dels cultius	
	C. Cobrir consums propis d'energia	6 → 1
	D. Modificar la relació NPK	1+2
Excedent anual per al nitrogen, equilibri dels altres components	E. Eliminar part del nitrogen	
Excedent anual per al nitrogen, equilibri per a altres components. Demanda del mercat de compostos nitrogenats	F. Recuperar nitrogen	
Excedent estructural en la zona i en zones pròximes. Demanda en el mercat d'esmenes orgàniques	G. Eliminar part del nitrogen. Obtenir una esmena orgànica higienitzada. Depuració terciària de la fracció líquida (10 pot no ser considerat)	
Excedent estructural en la zona i en zones pròximes. Demanda en el mercat de fertilitzants minerals	H. Recuperar nitrogen en forma amoniacal. Obtenir un producte sec, de fàcil transport, mineralitzat. Finalitzat l'assecatge de la fracció líquida es podria considerar pel·letització.	

*Nota: la numeració dels processos es correspon amb la introduïda en la Taula 1.3*

En cas que, a més a més del nitrogen, altres components siguin limitants, cal recórrer a estratègies de concentració que afavoreixin el seu transport i ús en zones geogràfiques allunyades amb demanda de fertilitzants. En aquest context, són susceptibles de ser aplicats processos tèrmics com l'assecat (sòlids) o l'evaporació (líquids). Igual que en el cas anterior, la digestió anaeròbia permet recuperar part de l'energia necessària mitjançant la producció de metà i millorar l'eficiència del procés, reduint la volatilització dels COV i l'amoníac (Bonmatí, 2001; Bonmatí i Flotats, 2003b). Un exemple de la combinació dels processos de digestió anaeròbia i concentració tèrmica per al tractament de purins és descrita per

Rodríguez (2001). La promulgació del Reial Decret 2818/1998<sup>1</sup> pretenia afavorir aquesta estratègia de tractament a l'estat espanyol, establint incentius econòmics a la producció elèctrica mitjançant cogeneració si l'energia tèrmica s'utilitzava per a la reducció del volum de purins. Els resultats aconseguits en aquest marc, però, no sempre han estat els previstos. Més detalls sobre els sistemes de concentració tèrmica poden trobar-se a Flotats *et al.* (2004).

Els processos d'eliminació biològica de nitrogen poden tenir un paper important en el tractament de fracció líquida de purins (Magrí i Flotats, 2000a; 2000b) i habiliten el compostatge de la fracció sòlida (Bonazzi i Piccinini, 1997). També poden ser interessants en aquelles situacions en què existeixi excedent de nitrogen però no demanda d'energia tèrmica. Mitjançant aquest tipus de tractament només s'ha de plantejar l'eliminació de la part sobrera del nitrogen generat en una explotació ramadera. La quantificació d'aquesta fracció cal fer-la d'acord amb el corresponent pla de gestió. Si l'objectiu plantejat fos eliminar la màxima quantitat possible del nitrogen, en determinades situacions podria donar-se la paradoxa de necessitar adquirir fertilitzants minerals per tal de satisfer les necessitats dels propis cultius alhora que s'elimina nitrogen. Una separació inicial de fases permet gestionar les dues fraccions obtingudes de forma independent. Les eficiències de separació depenen de la tecnologia utilitzada (Ford i Fleming, 2002). En una estratègia de tractament que inclogui el procés convencional de nitrificació-desnitrificació (NDN), els requeriments de matèria orgànica biodegradable per tal de poder desnitrificar els nitrats generats durant l'etapa de nitrificació condicionen l'aplicació d'una digestió anaeròbia prèvia. Aquesta limitació deixa d'existir en cas de considerar el nou procés combinat, totalment autòtrof, SHARON-Anammox<sup>2</sup> (van Dongen *et al.*, 2001a; 2001b). La qualitat del líquid tractat en un procés de NDN difícilment assolirà l'estàndard necessari per tal de realitzar un abocament a llera pública. Per bé que tractaments terciaris d'afinat permeten aconseguir-ho, el seu cost pot ser prohibitiu. Cal buscar doncs un compromís entre la qualitat de l'aigua recuperada i l'ús posterior que se'n faci. La gestió dels fangs generats durant el tractament és un altre factor a tenir en compte.

## 1.3. PROCESSOS BIOLÒGICS I ELIMINACIÓ DE NITROGEN

### 1.3.1. Eliminació de matèria orgànica (fangs activats)

El principal mecanisme per a l'eliminació de la matèria orgànica en un tractament biològic de fangs activats és la seva oxidació en presència d'oxigen (condicions aeròbies). Mitjançant la transformació del carboni orgànic a diòxid de carboni i aigua, els microorganismes heteròtrofs obtenen l'energia necessària per tal de realitzar les seves funcions vitals i síntesi cel·lular. El rendiment energètic de la degradació aeròbia és lleugerament superior al de la desnitrificació (Henze *et al.*, 1995b). La Eq. 1.1 mostra el procés de descomposició de la matèria orgànica (fórmula genèrica  $C_{18}H_{19}O_9N$ ) sense tenir en compte la nitrificació.

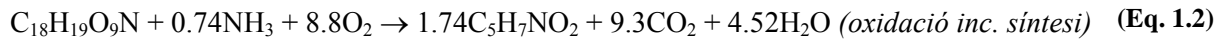


---

<sup>1</sup> Reial Decret 2818/1998, de 23 de desembre (BOE 312, de 30.12.98).

<sup>2</sup> SHARON: *Single reactor High Ammonia Removal Over Nitrite*.  
Anammox: *ANAerobic AMMonium OXidation*

Pel que fa al procés d'oxidació i síntesi dels bacteris heteròtrofs aerobis (amb una expressió genèrica de la biomassa igual a  $C_5H_7NO_2$ ), pot expressar-se segons la reacció Eq. 1.2.



Segons aquesta última reacció, es produeixen 0.5 grams de noves cèl·lules per gram de matèria orgànica oxidada. Notar com per al creixement cel·lular resulta necessària la presència de nitrogen amoniacal en el medi. Factors com la temperatura, el pH, la concentració de substrats o la presència de substàncies inhibidores i tòxiques afecten un procés heteròtrof aerobi.

## 1.3.2. Eliminació de nitrogen

### Cicle del nitrogen

El nitrogen molecular ( $N_2$ ) és el component més abundant de l'atmosfera terrestre, representant-ne aproximadament el 78% en volum. Tot i així, al tractar-se d'un gas químicament inert, no és aprofitable per la major part de formes vives. En un entorn agrícola (Figura 1.2), però, és habitual la fixació biològica de nitrogen atmosfèric. Un gènere bacterià amb aquesta capacitat és *Rhizobium*, en simbiosis amb espècies vegetals de la família *Leguminosae* (Urbano, 1992). Els òxids de nitrogen tals com l'òxid nítrós ( $N_2O$ ), l'òxid nítric (NO), i el diòxid de nitrogen ( $NO_2$ ) són també compostos gasosos. A diferència del nitrogen molecular, cal considerar a aquests gasos com agents contaminants de l'atmosfera. La pluja àcida, l'efecte hivernacle, la destrucció de la capa d'ozó o la boira fotoquímica són alguns dels seus efectes perjudicials (U.S. EPA, 1998).

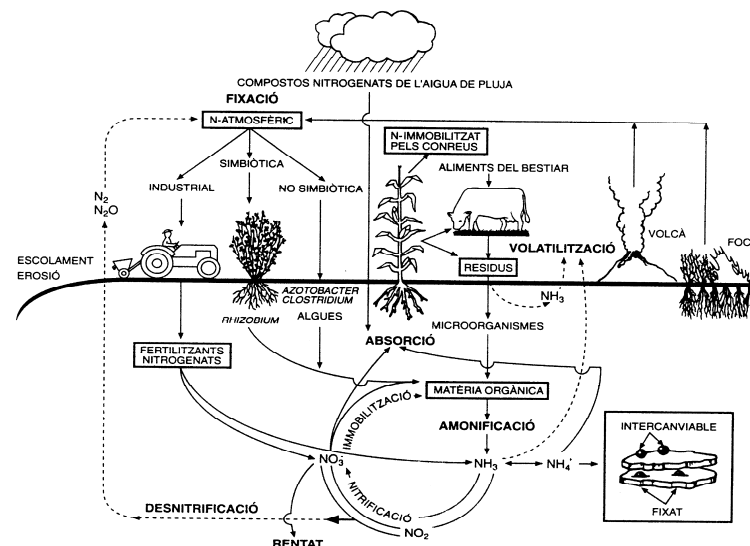


Figura 1.2. Cicle del nitrogen en sòls agrícoles (Danès *et al.*, 1996).

Els compostos nitrogenats orgànics ( $N_{org}$ ) no són directament assimilables per les plantes, però poden arribar a ser-ho, prèvia mineralització. Les formes de nitrogen mineral més habituals en el sòl són l'amoni ( $NH_4^+$ ) i el nitrat ( $NO_3^-$ ). El nitrogen amoniacal pot trobar-se lliure en la solució del sòl, adsorbit en el complex argil·lohúmic o bé fixat en l'interior de la xarxa cristal·lina d'algunes argiles (Urbano, 1992). La forma nítrica es troba lliure en la solució del sòl, no experimentant fenomen de fixació algun. Els nitrats són assimilats

directament per les plantes però poden ser arrossegats cap a horitzons profunds per les aigües de pluja o de rec, lluny de la zona accessible per a les arrels.

En quant al medi aquàtic, l'amoni en solució és tòxic per a molts organismes. A més a més, la seva oxidació biològica comporta el consum de l'oxigen dissolt en el medi i, conjuntament amb les formes oxidades de nitrogen ( $\text{NO}_x^-$ ), contribueix a l'eutrofització. També, la presència de nitrats en l'aigua de boca pot originar importants problemes de salut pública, com la metahemoglobinèmia infantil o l'aparició de càncer d'estómac (ECETOC, 1988). Segons la Directiva 80/778/CEE<sup>1</sup>, la concentració màxima admissible de nitrats en aigües destinades a consum humà és de  $50 \text{ mg NO}_3^- \text{ l}^{-1}$  amb un nivell guia de  $25 \text{ mg NO}_3^- \text{ l}^{-1}$ .

En les aigües residuals i els residus orgànics, el nitrogen es presenta tant en forma orgànica (soluble o no) com inorgànica (amoniacal). En el cas del nitrogen amoniacal, el pH i la temperatura governen l'equilibri químic existent entre la forma ionitzada (amoni,  $\text{NH}_4^+$ ) i la no ionitzada (amoniac,  $\text{NH}_3$ ), essent aquesta darrera espècie volàtil. Els nivells de nitrats i nitrits ( $\text{NO}_2^-$ ), en canvi, acostumen a ser testimonials. Donat que, determinats processos de tractament biològic es fonamenten en l'oxidació en presència d'oxigen, és d'esperar que formes oxidades de nitrogen puguin aparèixer en el líquid efluent d'un tractament. L'àcid nítric ( $\text{HNO}_2$ ) és un àcid feble, i per tant, al igual que en el cas  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ , les condicions de pH i temperatura determinaran l'estat de dissociació  $\text{HNO}_2/\text{NO}_2^-$ . Finalment, l'estudi de noves tecnologies d'eliminació biològica de nitrogen ha posat de manifest la importància de determinats intermedis de reacció, com la hidrazina ( $\text{N}_2\text{H}_4$ ) o la hidroxilamina ( $\text{NH}_2\text{OH}$ ) (Ahn, 2006).

### **Assimilació**

El nitrogen és un dels constituents essencials de les cèl·lules bacterianes d'un sistema de fangs activats. Aquest element és assimilat pels microorganismes a partir del  $\text{N-NH}_4^+$  i transformat a nitrogen orgànic per a formar substàncies estructurals (12% en pes si considerem l'expressió  $\text{C}_5\text{H}_7\text{NO}_2$ ). En general, els procariotes no produeixen materials de reserva de nitrogen orgànic. Així doncs, part del nitrogen amoniacal afluent a un sistema de tractament serà eliminat en forma orgànica al realitzar la purga dels fangs.

La velocitat d'assimilació del nitrogen és proporcional al creixement net de la biomassa. Aquest creixement variarà en funció del contingut en matèria orgànica biodegradable en l'afluent i de les condicions d'operació del sistema en relació a factors com el temps de residència cel·lular.

### **Nitrificació**

La nitrificació és el procés microbiològic aerobi, de dues etapes, pel qual l'amoni és oxidat a nitrit i, posteriorment, el nitrit és oxidat a nitrat.

El procés de nitrificació el realitzen un grup molt limitat de microorganismes autòtrofs: els bacteris nitrificants. En la primera etapa, l'amoni és oxidat a nitrit (nitritació) per un grup de bacteris conegut com a 'oxidants de l'amoni'. Seguidament, el nitrit és oxidat a nitrat

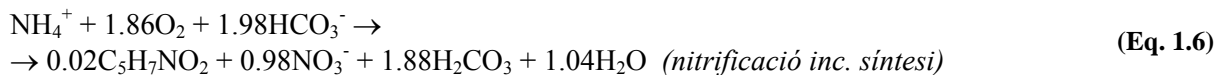
---

<sup>1</sup> Directiva 80/778/CEE, de 15 de juny (DOCE L-229 de 30.08.80).

(nitratació) per un altre grup de bacteris, els ‘oxidants del nitrit’. El procés catabòlic per etapes pot ser descrit per les reaccions Eq. 1.3-1.4 (Henze *et al.*, 1995b). Cal fer notar que els dos grups de bacteris autòtrofs als que es fa referència són diferents, i fins no fa massa temps s’havien identificat amb els generes *Nitrosomonas* i *Nitrobacter* respectivament.



Els bacteris nitrificants són un grup homogeni de bacteris autòtrofs quimiosintètics. Això significa que mitjançant reaccions d’oxidació-reducció obtenen l’energia necessària per sintetitzar el teixit cel·lular i que la font de carboni utilitzada per aconseguir-ho és inorgànica. Concretament, els bacteris nitrificants obtenen el carboni del  $\text{CO}_2$  (equilibri  $\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ ), molècula que és redueix abans de formar part de la massa cel·lular gràcies a l’oxidació de la font de nitrogen de l’organisme. Donada la poca energia obtinguda amb l’oxidació de l’amoni i el nitrit, els bacteris nitrificants es caracteritzen per baixes velocitats de creixement i baixes també produccions de biomassa. Les reaccions Eq. 1.5-1.6 en descriuen el procés global.



Considerant la reacció de la nitrificació sense incloure la síntesi cel·lular (Eq. 1.5) es dedueix que, per cada gram de N- $\text{NH}_4^+$  oxidat es consumeixen 4.57 grams d’oxigen i 7.14 grams d’alcalinitat, expressada com a  $\text{CaCO}_3$ . Aquest darrer consum pot comportar variacions importants en el pH de medis que deuen la seva capacitat tampó bàsicament al sistema  $\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ , podent arribar a condicionar l’oxidació completa de l’amoni. En aquest sentit, la Eq. 1.7 mostra l’estequiometria d’una nitritació parcial al 50% (sense considerar síntesi), per a un substrat amb una relació molar  $\text{NH}_4^+/\text{HCO}_3^-$  de 1/1.



En quant a la producció de noves cèl·lules, d’acord amb la Eq. 1.6, aquesta es xifra en 0.16 grams per gram de N- $\text{NH}_4^+$  oxidat, amb dominància dels organismes oxidants de l’amoni sobre els organismes oxidants del nitrit.

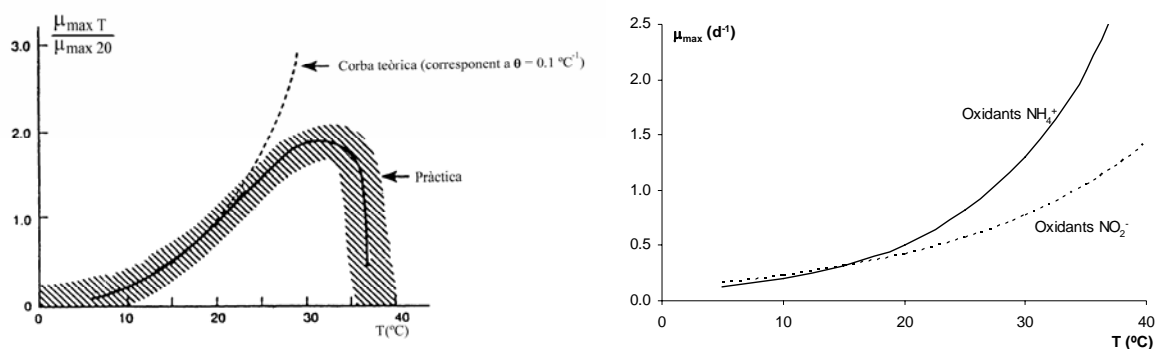
Els principals factors que poden afectar a la nitrificació són: la temperatura, el pH, l’edat dels fangs, la relació DBO/N del líquid a tractar, la concentració de substrats dins el reactor ( $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$  i  $\text{HNO}_2$ ) i la presència de substàncies inhibidores i tòxiques.

### Temperatura

La temperatura ( $T$ ) condiona l’activitat biològica en els processos de tractament, inclosa la nitrificació, influint sobre el valor de paràmetres com la velocitat màxima de creixement ( $\mu_{max}$ ). L’equació d’Arrhenius (Eq. 1.8) permet descriure la variació exponencial que experimenta un cert paràmetre  $K$  en variar la temperatura (Tchobanoglous *et al.*, 2003). En cas que la temperatura de treball sigui molt diferent a la de referència ( $T_{ref}$ ), o bé s’apropi molt al valor màxim, pot ser convenient acudir a altres expressions matemàtiques (Figura

1.3a). En el cas de la nitrificació, l'activitat màxima de la biomassa se situa entre els 35-40°C, disminuint ràpidament fins a aturar-se a temperatures superiors. No es coneix de bacteris nitrificants autòtrofs que creixin en condicions termòfiles, sí d'algunes espècies nitrificants heteròtrofes (Mével i Prieur, 2000).

$$K_T = K_{T_{ref}} \cdot e^{\theta \cdot (T - T_{ref})} \quad (\text{Eq. 1.8})$$



**Figura 1.3.** Efecte de la temperatura sobre: **a.** el procés global de nitrificació (adaptat de Henze *et al.*, 1995b), **b.** la velocitat de creixement dels bacteris oxidants de l'amoni i el nitrit (adaptat de Hellinga *et al.*, 1998).

La relació entre temperatura i velocitat màxima de creixement ( $\mu_{max}$ ) és diferent per als organismes oxidants de l'amoni que per als oxidants del nitrit (Figura 1.3b). A temperatures suficientment baixes la nitrificació és l'etapa limitant d'un procés de nitrificació, doncs l'amoni és oxidat a nitrit més lentament que no pas els nitrats a nitrats. Aquest fet justifica que en processos convencionals de nitrificació no s'acostumin a acumular nitrats. A elevades temperatures, però, aquest comportament s'inverteix. A 35°C, la velocitat màxima de creixement dels organismes oxidants del nitrit és aproximadament la meitat que la dels oxidants de l'amoni. Així doncs, treballar a elevades temperatures derivarà en una acumulació de nitrats en el sistema de tractament.

A l'hora de considerar l'efecte de la temperatura sobre el procés de nitrificació, també ha de tenir-se en compte la influència que exerceix sobre els equilibris  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ ,  $\text{HNO}_2/\text{NO}_2^-$  i  $\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ .

### pH

El pH pot influir de dos maneres diferents sobre el procés de nitrificació:

- i. Indirectament, condicionant la disponibilitat de substrats i inhibidors. A l'igual que la temperatura, el pH juga un paper determinant en les reaccions de dissociació de les bases i àcids dèbils que intervenen en el procés. Aquest és el cas dels sistemes  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ ,  $\text{HNO}_2/\text{NO}_2^-$  i  $\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ .
- ii. Directament, degut a l'activació o desactivació dels bacteris nitrificants. Els enzims necessaris per al procés de nitrificació es veuen afectats per un bloqueig reversible dels seus punts actius per part dels ions  $\text{H}^+$  i  $\text{OH}^-$ . Mitjançant una funció resposta de tipus unimodal és possible modelitzar aquest fenomen.

### Edat dels fangs

Els bacteris heteròtrofs aerobis creixen més ràpidament que els autòtrofs. En un sistema de fangs activats amb nitrificació, per tal d'assegurar que els microorganismes autòtrofs no són rentats, cal incidir en el temps de retenció cel·lular ( $TRC$ ). El valor mínim que cal assegurar per a aquest paràmetre ( $TRC_{min}$ ) es pot estimar a partir de l'expressió Eq. 1.9, utilitzant per al càlcul el valor dels paràmetres cinètics  $\mu_{max}$  i  $k_d$  (velocitat de descomposició endògena) de la població bacteriana més lenta.

$$TRC_{min} \approx \frac{1}{\mu_{max} - k_d} \quad (\text{Eq. 1.9})$$

### Relació DBO/N

La relació DBO/N del líquid a tractar generalment determina la fracció de bacteris nitrificants presents en el reactor, de tal forma que, a mesura que augmenta aquest quocient disminueix la velocitat específica de nitrificació (Tchobanoglous *et al.*, 2003).

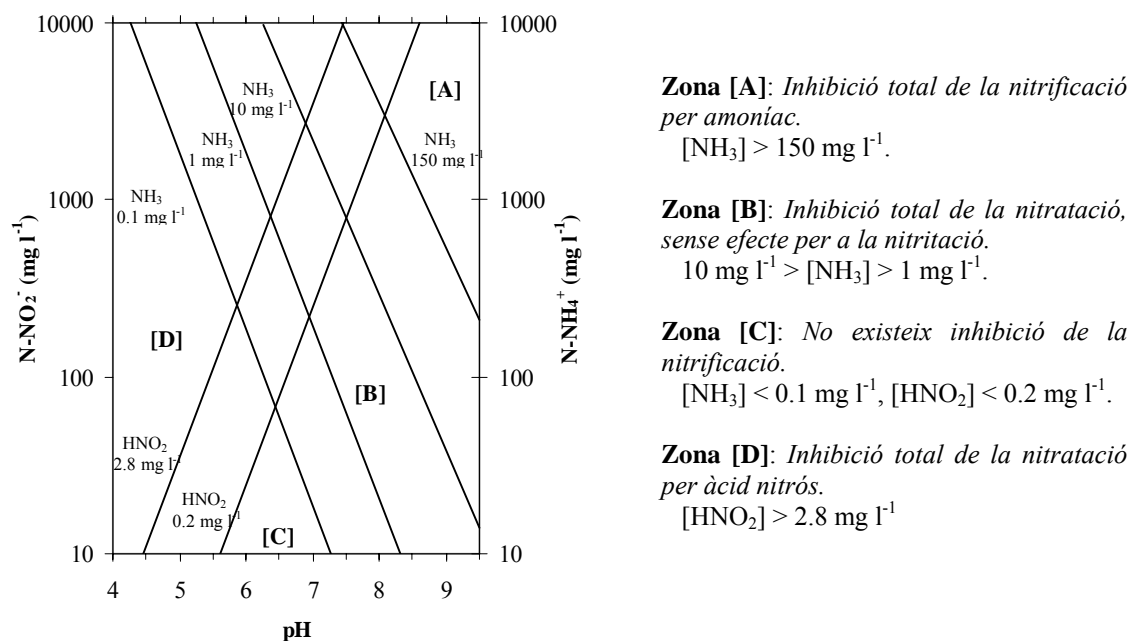
### Oxigen dissolt

Els bacteris nitrificants són microorganismes aerobis, més sensibles a concentracions baixes d'oxigen dissolt (OD) que els bacteris heteròtrofs. En quant a les etapes de la nitrificació, la nitratació es veu més afectada per una baixa concentració d'oxigen que la nitrificació. Això explica que, quan l'oxigen dissolt no és suficient per al desenvolupament dels organismes oxidants del nitrit però sí per als oxidants de l'amoni, es produeixi una acumulació de nitrats en el sistema (Hanaki *et al.*, 1990).

### Amoníac i àcid nítrós

L'amoniac i l'àcid nítrós són substàncies no ionitzades que poden resultar tòxiques per als bacteris nitrificants (Sharma i Ahlert, 1977), tot i ser el seu propi substrat. Per al càlcul de la seva concentració cal tenir present la concentració total (forma ionitzada + no ionitzada), el pH (que influeix directament sobre l'equilibri), la temperatura (que influeix sobre el valor de les constants de ionització) i la força iònica del medi. L'efecte d'aquests compostos és diferent segons l'etapa de la nitrificació considerada, essent els organismes oxidants del nitrit més sensibles. Aquest comportament diferencial permet explicar casos d'acumulació de nitrats en plantes on es tracten afluents carregats en amoni.

La Figura 1.4 mostra els resultats obtinguts per Anthonisen *et al.* (1976) en un estudi referent a la toxicitat del  $\text{NH}_3$  i el  $\text{HNO}_2$  sobre l'activitat dels bacteris nitrificants. Els límits d'inhibició inferior i superior observats per als organismes oxidants de l'amoni ( $\text{NH}_3$ : 0% a 10  $\text{mg l}^{-1}$  i 100% a 150  $\text{mg l}^{-1}$ ) i els oxidants del nitrit ( $\text{NH}_3$ : 0% a 0.1  $\text{mg l}^{-1}$  i 100% a 1  $\text{mg l}^{-1}$ ;  $\text{HNO}_2$ : 0% a 0.2  $\text{mg l}^{-1}$  i 100% a 2.8  $\text{mg l}^{-1}$ ) estan representats per les línies diagonals del gràfic. Quan existeix una inhibició parcial de la nitrificació, el procés continua succeint però de forma més lenta. Per bé que no va ser observat per Anthonisen i els seus col·laboradors, l'àcid nítrós també pot resultar tòxic per als organismes oxidants de l'amoni (Hellingsa *et al.*, 1999).



**Figura 1.4.** Efecte de l'amoniac i l'àcid nítrós sobre la nitrificació, descrit per Anthonisen *et al.* (1976).

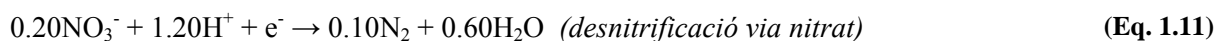
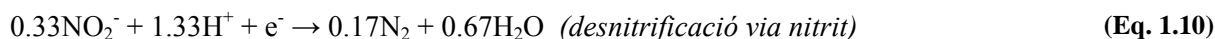
### Substàncies inhibidores i tòxiques

El procés de nitrificació és susceptible de ser inhibit per un elevat nombre de substàncies, tant orgàniques com inorgàniques (Henze *et al.*, 1995b). És freqüent que quan una substància tòxica entra en una planta de nitrificació no provoqui una aturada instantània del procés, però sí una disminució de la velocitat de creixement dels microorganismes. Aquest fet pot comportar que, passat un cert temps, la nitrificació s'aturi definitivament com a conseqüència del rentat a què s'han sotmès els bacteris autòtrofs.

### Desnitrificació heteròtrofa

La desnitrificació és el procés microbiològic pel qual els nitrats són reduïts a nitrogen molecular. En realitat es tracta d'un procés seqüencial en què els nitrats són reduïts progressivament a nitrits, òxid nítric, òxid nítrós i finalment nitrogen molecular, que és alliberat a l'atmosfera (Knowles, 1982). Precisament, un dels principals problemes de la desnitrificació és que el nitrogen s'alliberi en forma d'òxids, doncs aquests gasos contribueixen a la contaminació atmosfèrica. El risc que això succeeixi s'accentua en determinades situacions: procés de tractament sotmès a contínues variacions, absència d'una font de matèria orgànica o d'altres nutrients, etc. (Henze *et al.*, 1995b).

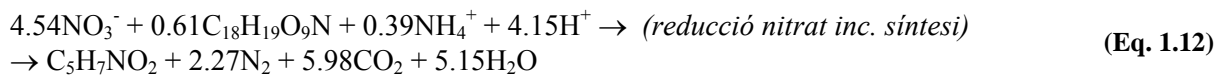
Els microorganismes heteròtrofs responsables d'aquest procés de reducció són principalment aerobis facultatius, capaços d'adaptar-se a les condicions del medi en què es troben. En condicions anòxiques, és a dir, absència d'oxigen i presència de nitrits o nitrats, els bacteris desnitrificants utilitzen aquests compostos com a acceptor final d'electrons (Eq. 1.10-1.11).





Per dur a terme el procés de desnitrificació, els microorganismes heteròtrofs necessiten una font de carboni orgànic a oxidar. La composició d'aquesta matèria orgànica condicionarà l'estequiometria del procés. Bàsicament es poden diferenciar tres tipus distints de font de carboni: externa, interna i el propi material cel·lular.

Si el substrat orgànic emprat per a desnitrificar és el contingut en la pròpia aigua residual (fórmula genèrica:  $C_{18}H_{19}O_9N$ ), els processos de reducció del nitrat i síntesi de la biomassa es poden expressar d'acord amb l'estequiometria de la Eq. 1.12.



De les anteriors reaccions es dedueix que el procés de desnitrificació està associat a una producció d'alcalinitat, que es xifra en aproximadament un 50% del consum existent durant la nitrificació. En quant als requeriments de matèria orgànica, d'acord amb la Eq. 1.12, aquests són de l'ordre de 5.35 grams de DQO per cada gram de  $N-NO_3^-$  reduït. Els principals factors que poden afectar a la desnitrificació són: la temperatura, el pH, el potencial redox, l'oxigen dissolt, la font de carboni orgànic i la presència de substàncies inhibidores/tòxiques.

### Temperatura

La desnitrificació es veu afectada per la temperatura de manera semblant als processos heteròtrofs aerobis. Aquest procés pot també succeir en condicions termòfiles (50-60°C), en les que la velocitat és aproximadament el doble que a 35°C (Henze *et al.*, 1995b). Cal destacar l'efecte sinèrgic existent entre la temperatura i l'oxigen, doncs al augmentar la temperatura disminueix la solubilitat de l'oxigen, fet que afavoreix el procés de desnitrificació.

### pH

Durant la desnitrificació es genera alcalinitat, fet que suposa un augment del pH del medi. El pH condiona el producte final de la desnitrificació de tal forma que, a valors baixos d'aquest paràmetre augmenta el risc d'emissió de  $N_2O$ .

### Font de carboni orgànic

L'activitat dels bacteris heteròtrofs desnitrificants està condicionada a la disponibilitat de carboni orgànic. L'existència d'una relació C/N adient i una font de carboni fàcilment biodegradable és essencial per una bona cinètica de desnitrificació. Caldrà que aquesta relació sigui suficientment alta per a què no existeixi falta de carboni i suficientment baixa per a què el sistema no esdevingui metanogènic (Akunna *et al.*, 1992).

Com ja ha estat esmentat, bàsicament es poden diferenciar tres tipus de font de carboni: externa, interna i el propi material cel·lular. Les fonts externes de carboni amb què s'ha experimentat per poder dur a terme la desnitrificació són molt variades per bé que el metanol és el substrat històricament més utilitzat. Més interessant, però, resulta considerar l'ús del carboni orgànic contingut en la pròpia aigua residual o inclús el material cel·lular, doncs no suposen un consum addicional de reactius. En cas de considerar la degradació endògena, són d'esperar velocitats de desnitrificació sensiblement inferiors. La quantitat total de carboni

necessari per a una completa desnitrificació dependrà de la concentració de nitrats, nitrits i oxigen dissolt existent en el líquid a tractar.

### *Oxigen dissolt*

L'oxigen dissolt es pot considerar com el regulador més important de l'activitat desnitrificant. El rendiment energètic de la respiració aeròbia és lleugerament superior al de la desnitrificació i això fa que l'entrada d'oxigen a un sistema anòxic inhibeixi el procés.

Cal tenir en compte que la influència real de l'oxigen en el procés de desnitrificació depèn de la concentració existent dins els agregats, que acostuma a ser diferent de la del líquid mescla. La concentració d'oxigen en el interior dels agregats dependrà de la seva mida, de la concentració d'oxigen en el líquid mescla, i de la quantitat de matèria orgànica i nitrogen amoniacal presents en el medi, que influiran sobre la velocitat amb què aquest és consumit. En aquest sentit, s'han publicat experiències en què s'observa nitrificació i desnitrificació simultànies en condicions aeròbies i baixa concentració de OD (Smith i Evans, 1982).

Un altre aspecte important en sistemes de tractament que combinin anòxia i aerobiosi és el temps necessari per part de la biomassa heteròtrofa i els seus enzims per tal d'adaptar-se a un canvi en la presència/absència d'oxigen (Randall *et al.*, 1992). Tal i com ja s'ha comentat amb anterioritat, la desnitrificació és un procés seqüencial. Cada pas del procés és catalitzat per un enzim específic. L'enzim responsable de la reducció del  $N_2O$  a  $N_2$  és el més sensible a la presència d'oxigen i, per tant, per tal de minimitzar les emissions d'òxid nítrós, eliminar nitrogen mitjançant aeració intermitent sembla millor estratègia que fer-ho amb aeració continuada (Béline i Martinez, 2002).

### *Potencial d'oxidació-reducció*

El potencial d'oxidació-reducció, també anomenat potencial Redox o ORP és una mesura de l'activitat dels electrons que participen en les reaccions d'oxidació-reducció en medis aquosos i es considera com una mesura de l'estat oxidatiu del sistema. Resultats empírics han demostrat que el potencial Redox és una variable útil per al control dels processos d'eliminació biològica de nutrients (Yu *et al.*, 1997; Vives, 2004; etc.). En comparació amb l'oxigen dissolt, el ORP proporciona informació addicional del bioprocés sota condicions anòxiques i anaeròbies.

En quant a la seva implementació, possiblement sigui més interessant seguir-ne l'evolució temporal, per detectar canvis de tendència indicatius d'un determinat fenomen, que no pas fixar un valor de consigna. A nivell orientatiu i en el cas de la desnitrificació, si el potencial es troba per sota de -200 mV pot assegurar-se que els nitrats són reduïts completament a  $N_2$  (García i Fernández-Polanco, 1996).

### *Substàncies inhibidores i tòxiques*

Existeix poca informació sobre les substàncies que inhibeixen el procés de reducció de nitrats a  $N_2$ , tot i que es pot assumir que els bacteris desnitrificants són inhibits pels mateixos compostos que els bacteris heteròtrofs aerobis.

### Desnitrificació autòtrofa

El procés de desnitrificació també pot ser efectuat per bacteris autòtrofs, utilitzant doncs una font inorgànica de carboni. Ahn (2006) agrupa els processos de desnitrificació autòtrofa en dos blocs diferents: 1) desnitrificació en condicions anòxiques per bacteris específics a partir de l'oxidació de compostos reduïts de sofre o hidrogen, 2) nitrificació i desnitrificació simultànies en condicions aeròbies o anòxiques per bacteris nitrificants.

### Anammox

Anammox és l'acrònim de *Anaerobic Ammonium Oxidation* (Mulder *et al.*, 1995), procés anòxic autòtrof en què amoni i nitrit són transformats a nitrogen molecular. Aquest procés biològic pot expressar-se de forma simplificada mitjançant la reacció Eq. 1.13.



En realitat, per bé que en el procés Anammox el principal producte resultat de l'oxidació de l'amoni és el  $\text{N}_2$ , al voltant d'un 10% del nitrogen contingut en el substrat surt transformat en forma de nitrat. Donat que és un procés autòtrof, el procés Anammox permet desnitrificar sense necessitat de matèria orgànica. Altres característiques relacionades amb la biomassa són la baixa velocitat de creixement (temps de duplicació d'uns 11 dies), i la baixa producció de fangs (0.066 g de cèl·lules per gram de  $\text{N-NH}_4^+$ ). Aquesta darrera propietat queda reflectida en l'estequiometria recollida per la Eq. 1.14 (Strous *et al.*, 1998), on s'ha utilitzat la fórmula  $\text{CH}_2\text{O}_{0.5}\text{N}_{0.15}$  per representar la biomassa Anammox.



Temperatura i pH són dos paràmetres operacionals que condicionen l'activitat dels organismes Anammox. Com a interval de treball, es pot considerar els 20-43°C en cas de la temperatura (òptim: 40°C), i 6.7-8.3 en cas del pH (òptim: 8.0). També, substàncies com l'oxigen, els fosfats o varis compostos orgànics s'han mostrat com a potents inhibidors del procés Anammox (Jetten *et al.*, 1999). Una altra característica dels microorganismes responsables d'aquest procés és que no ha estat possible cultivar-los de forma aïllada, d'acord amb les tècniques microbiològiques convencionals (Strous *et al.*, 1999).

### 1.3.3. Fenòmens associats d'adsorció i precipitació

Els processos de tractament biològic de corrents líquids poden anar acompanyats de fenòmens associats d'adsorció i complexació dels metalls amb els microorganismes. Els microorganismes es combinen amb els metalls, adsorbint-los en la superfície de les cèl·lules, degut a la interacció entre els ions metàl·lics i les superfícies microbianes, carregades negativament. Altres mecanismes de fixació biològica són també possibles (Tchonobanoglous *et al.*, 2003).

Així mateix, es poden produir fenòmens de precipitació. Musvoto *et al.* (2000a; 2000b i 2000c) il·lustren aquesta casuística. Menció especial mereix la formació d'estruvita ( $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), doncs suposa la fixació del nitrogen en forma de sal mineral.

## 1.4. ESTRATÈGIES DE TRACTAMENT PER A L'ELIMINACIÓ BIOLÒGICA DE NITROGEN

Els mecanismes de tractament anteriorment descrits poden combinar-se per tal d'eliminar biològicament el nitrogen contingut en substrats amb elevat contingut en  $\text{NH}_4^+$ , com les dejeccions ramaderes. Les tres principals estratègies resultants serien:

- Nitrificació i desnitrificació convencional via nitrat (NDN)
- Nitrificació i desnitrificació via nitrit (NDN via nitrit)
- Nitritació parcial i oxidació anaeròbia de l'amoni (NP-Anammox)

La Taula 1.5 recull una comparativa teòrica de les anteriors estratègies per a l'eliminació de nitrogen en relació al consum d'oxigen, els requeriments de DQO, les emissions de  $\text{CO}_2$  i la producció de fangs. Els requeriments de DQO durant la desnitrificació han estat quantificats considerant metanol com a font externa de matèria orgànica ( $1.5 \text{ g DQO g}^{-1}$  metanol). Els coeficients estequiomètrics tabulats, a excepció de la producció de fangs, han estat calculats sense considerar el creixement de la biomassa.

**Taula 1.5.** Comparació teòrica de diferents estratègies de tractament biològic per a l'eliminació de nitrogen, considerant un substrat amb una relació molar amoni/bicarbonat igual a 1 (Volcke, 2006).

Estratègia	Consum $\text{O}_2$ ( $\text{g O}_2 \text{ g}^{-1} \text{ N}$ )	Requeriment DQO ( $\text{g DQO g}^{-1} \text{ N}$ )	Emissió $\text{CO}_2$ ( $\text{g CO}_2 \text{ g}^{-1} \text{ N}$ )	Producció fangs ( $\text{g mat. seca g}^{-1} \text{ N}$ )
NDN	4.57	2.86	5.76	1.0-1.2
NDN via nitrit	3.43	1.71	4.72	0.8-0.9
NP-Anammox	1.71	0.00	3.14	< 0.1

D'acord amb l'anterior taula, l'estratègia convencional de NDN és la menys sostenible per a l'eliminació biològica de nitrogen. Altres estratègies permeten millorar el valor dels indicadors de procés establerts. En aquest sentit, la tecnologia NP-Anammox, actualment en fase de desenvolupament, està generant grans expectatives. La tecnologia NP-Anammox permet reduir en més d'un 60% el consum d'oxigen associat a la nitrificació, considerar un valorització energètica del substrat mitjançant producció de biogàs prèvia a l'eliminació de nitrogen sense que aquest fet comporti una manca de matèria orgànica durant la desnitrificació i minimitzar la producció de fangs resultant del tractament.

Pel que fa a la NDN via nitrit, varis paràmetres han estat suggerits per al control de la producció de nitrits amb inhibició simultània de la generació de nitrats: concentració elevada d'amoniac dins el reactor nitrificant (Abeling i Seyfried, 1992), alta temperatura combinada amb un baix temps de retenció cel·lular (Hellings *et al.*, 1998), aeració limitada (Pollice *et al.*, 2002), etc. En comparació amb una NDN convencional, aquesta estratègia permet disminuir els requeriments de matèria orgànica per desnitrificar en un 40%, les necessitats d'oxigen en un 25% i treballar amb una cinètica de procés més elevada (Jenicek *et al.*, 2004). La presència de compostos orgànics en el substrat pot, però, condicionar la viabilitat tècnica d'aquesta estratègia (Yun *et al.*, 2004).

### 1.4.1. Tipus de reactors i configuracions possibles

Els reactors biològics per al tractament de corrents líquides es poden classificar en dos grans grups (Taula 1.6), segon si la biomassa es troba en suspensió (els microorganismes formen

flocs, agregats o grànuls, que es mantenen en suspensió gràcies als sistemes d'agitació i/o aeració) o bé fixada (els microorganismes s'adhereixen a una superfície sòlida formant una biopel·lícula).

**Taula 1.6.** Classificació genèrica dels principals tipus de reactors biològics per al tractament d'aigües residuals.

Reactors biològics	Biomassa en suspensió	Fangs activats	Continus	Mescla perfecta (CSTR) Flux pistó (PFR) Altres
			Discontinus	Reactor discontinu seqüencial (SBR) Altres
	Biomassa fixada	Fangs granulars	UASB Altres	
		Biodiscs rotatoris Filtres percoladors Filtres submergits Llits fluiditzats Reactors <i>airlift</i> Altres		

CSTR: *Continuously Stirred Tank Reactor*; PFR: *Plug Flow Reactor*; UASB; *Upflow Anaerobic Sludge Blanket*; SBR: *Sequencing Batch Reactor*

Varies configuracions són possibles per tal d'alternar condicions aeròbiques i anòxiques que habilitin l'eliminació del nitrogen mitjançant nitrificació-desnitrificació. Segons el tipus de flux hidràulic es pot parlar de sistemes continus (SC) o bé de sistemes discontinus. La diferència bàsica entre un sistema de flux continu i un de discontinu és que el funcionament del primer està orientat en l'espai, mentre que el del segon ho està en el temps (Irvine i Ketchum, 1989). Tchobanoglous *et al.* (2003) citen, entre altres, les següents possibilitats:

- SC aerobi-anòxic de 2 etapes (postdesnitrificació), amb degradació aeròbia del C.
- SC anòxic-aeròbi de 2 etapes (predesnitrificació), i recirculació interna.
- SC Bardenpho de 4 etapes, predesnitrificació i postdesnitrificació + etapa final aeròbia.
- SC anòxic-aeròbi multietapa.
- SC amb aeració intermitent en 1 etapa i decantació dels fangs fora del reactor.
- Canal d'oxidació d'1 etapa amb aeració per zones.
- Canal d'oxidació d'1 etapa amb aeració per zones i seqüències.
- Sistema discontinu (SBR), amb decantació dels fangs en el propi reactor.

Finalment, també seria possible eliminar nitrogen en una única etapa aeròbia, amb nitrificació i desnitrificació simultànies, en cas de treballar amb concentracions d'oxigen dissolt suficientment baixes.

## 1.4.2. El reactor discontinu seqüencial (SBR)

### *Història i evolució*

Els processos de tractament biològic d'aigües residuals es van començar a desenvolupar a principis de segle. La primera referència de fangs activats data de 1914, feta per Arden i Lockett a Manchester, i es basava en una instal·lació de flux discontinu, que en aquella època era anomenada reactor d'emplenat i buidat. Entre 1914 i 1920 es van instal·lar varis reactors

d'aquest tipus al Regne Unit. En la major part dels casos foren convertits en sistemes de flux continu, ja que els costos d'operació d'un reactor d'emplenat i buidat eren més elevats. Els motius principals d'aquest fet eren: la ràpida obturació dels difusors d'aire degut al fang decantat, la gran quantitat d'energia que calia dissipar en el procés de buidat i la necessitat d'operadors que controlessin el bon funcionament de les vàlvules i l'estat dels difusors d'aire (Irvine i Ketchum, 1989).

A finals dels anys 50 va sorgir un altre sistema de tractament biològic de flux discontinu, el *Pasveer ditch*. La diferència amb els reactors d'emplenat i buidat i els reactors discontinus seqüencials és que l'entrada era contínua i es prolongava durant totes les fases del cicle. Tenien l'inconvenient de què la decantació era pobra, al coincidir amb l'emplenat, perquè el buidat interceptava el llit de fang. Molts d'aquests sistemes van ser convertits en sistemes de flux continu a Europa. Tan sols a Dinamarca i Austràlia es van mantenir introduint algunes modificacions (Irvine i Ketchum, 1989). En aquesta època ja s'havien solucionat els problemes de tipus tecnològic observats a principis de segle.

No va ser fins a la dècada dels setanta que Irvine va desenvolupar els principis de funcionament del *Sequencing Batch Reactor* (SBR) (Irvine i Busch, 1979; Arora *et al.*, 1985; Wilderer *et al.*, 2001). Gràcies als avenços aconseguits amb els equips informatitzats de control, els sistemes de tractament de flux discontinu s'han convertit en una alternativa vàlida i en ocasions més avantatjosa que els sistemes tradicionals de flux continu. Els professionals a favor dels SBR els promocionen com a menys cars, més eficients i més controlables que qualsevol altre sistema biològic de tractament. Pel que fa al tractament de residus, un dels avantatges dels SBR radica en poder operar en un gran rang de concentracions del contaminant (2 o inclús 3 ordres de magnitud (Litchfield, 1991)).

En els darrers anys s'han proposat nombroses variants als SBR convencionals, com el SBBR (*Sequencing Batch Biofilm Reactor*) o l'ASBR (*Anaerobic Sequencing Batch Reactor*) (Irvine *et al.*, 1997). Una altra proposta és treballar amb dos *-TSSBR-* (Andreadakis *et al.*, 1995) o inclús tres (Jones *et al.*, 1990) SBRs en sèrie.

Com a alternativa als SBR cal destacar el sistema dissenyat per Goronszy (Goronzy, 1994; Demoulin *et al.*, 1997) anomenat CASS (*Cyclic Activated Sludge System*). La diferència amb els SBR és que l'entrada d'aigua al reactor és contínua i es disposa d'una pantalla que impedeix que aquesta es barregi amb l'aigua residual efluent durant els períodes de decantació i extracció. La zona creada per aquesta pantalla a l'entrada del reactor actua també com a selector microbià.

Algunes característiques dels sistemes SBR són:

- Instal·lació compacta, amb menor necessitat de superfície que els sistemes continus.
- Flexibilitat per tal d'adaptar-se a variacions en les característiques del líquid a tractar.
- Flexibilitat per tal d'adaptar-se a diferents exigències de qualitat del líquid tractat.
- Estalvi en instal·lacions, doncs no és necessària la recirculació de cabals ni decantador.
- Millora de la decantació, doncs es realitza amb el líquid mescla totalment en repòs.
- Efecte de selector microbià, gràcies a una relació F/M (*food/microorganisms*) favorable, evitant així la proliferació excessiva de microorganismes filamentosos.

- Efecte preventiu davant situacions potencials de rentat de la biomassa.
- Necessitat de control i manteniment del sistema de vàlvules, així com dels diferents equips d'agitació i aeració.

### Principi d'operació dels SBR

Els reactors discontinus seqüencials es caracteritzen per un funcionament de flux discontinu, basat en una seqüència de tractament (cicle) que es repeteix al llarg del temps. Aquest funcionament cíclic els proporciona una gran flexibilitat per tal d'adaptar-se a diferents modalitats de tractament i en concret a l'eliminació de nutrients. Cada cicle comprèn una sèrie de fases (Figura 1.5) que es succeeixen en el temps i que en ocasions poden sobreposar-se segons les necessitats del procés. Les fases de què consta un cicle són: emplenat, reacció, decantació, buidat i espera.

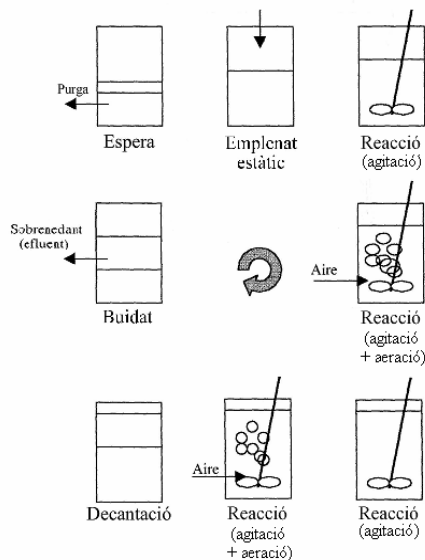


Figura 1.5. Exemple de cicle de tractament en un SBR.

#### Emplenat

En aquesta primera etapa s'introdueix l'aigua residual a tractar (afluent) al reactor. Al principi el reactor conté un cert volum de fangs biològics decantats romanents del cicle anterior, que correspon al volum inicial. A mesura que s'introdueix l'afluent, el volum del líquid dins el reactor augmenta fins a un valor màxim al final d'aquesta fase, que serà el volum final. Durant l'emplenat, el líquid mescla a l'interior del reactor pot mantenir-se en repòs (emplenat estàtic) o bé pot estar en agitació i/o aeració. Aquesta alternativa permet sobreposar en el temps la fase d'emplenat i la de reacció. Autors com Yu *et al.* (1996) van avaluar diferents estratègies d'emplenat segons les necessitats del tractament.

#### Reacció

Durant aquesta fase és quan es produeixen les reaccions que permeten la depuració de l'aigua residual. El líquid mescla es manté en agitació, i això permet que els microorganismes entrin en contacte íntim amb les substàncies contingudes a l'aigua residual i puguin utilitzar-les en

el seu metabolisme. Mitjançant sistemes d'aeració s'introduirà l'oxigen dins el sistema, creant condicions aeròbies. Si només hi ha agitació, les condicions seran anòxiques o anaeròbies. Durant aquesta fase també es poden combinar períodes amb condicions ambientals diferents segons l'estratègia de depuració.

### *Decantació*

Els fangs biològics decanten en el mateix reactor seqüencial en què han tingut lloc els processos de depuració. Resulta suficient parar els mecanismes d'agitació i aeració per crear condicions de repòs del líquid mescla. Els fangs biològics es dipositen al fons del reactor i a la part superior queda l'aigua residual tractada.

### *Buidat*

Un cop finalitzada la fase de decantació es procedeix a l'extracció de l'aigua residual tractada (efluent). Existeixen diferents mecanismes d'extracció. El més simple és un orifici en la paret del reactor situat a una certa profunditat i connectat a una canonada a través de la qual s'extreu l'efluent. Aquesta sortida pot estar regulada per una vàlvula o per una bomba, segons si l'aigua surt per gravetat o bé ha de ser impulsada fins una certa alçada. El volum final al reactor després del buidat serà el volum inicial del nou cicle.

### *Espera*

Un cop finalitzada la fase de buidat, el reactor està a punt per iniciar un nou cicle de tractament. En algunes ocasions pot transcórrer un cert període de temps des del buidat fins al començament d'un nou cicle. Si el final de la fase de buidat coincideix amb l'inici d'una nova fase d'emplenat, no hi haurà fase d'espera.

### *Purga*

No es tracta d'una fase per sí sola, doncs es pot incloure en alguna de les anteriors. Si la purga de fangs es realitza durant l'etapa de reacció, consisteix en extreure una certa quantitat de líquid mescla per tal de mantenir un determinat temps de retenció cel·lular. Si la purga es fa al final de la fase de decantació o durant la fase d'espera, els fangs extrets del sistema seran més espessos que si es purguen durant la fase de reacció.

## ***Alternatives en el cicle de tractament***

### *Eliminació de matèria orgànica*

Si existeix suficient oxigen dissolt en el medi, la matèria orgànica és oxidada pels microorganismes heteròtrofs aerobis. L'aeració permet el control de males olors, reduir la contaminació d'aire i aigua o el control de patògens, entre altres (Burton, 1992). Quan les condicions són anòxiques, aquesta matèria orgànica és utilitzada com a font de carboni per microorganismes heteròtrofs aerobis facultatius en el procés de desnitrificació. Operant en condicions anòxiques s'aconsegueix reduir la despesa energètica associada a la introducció d'oxigen en el reactor per tal de degradar la matèria orgànica.



### *Eliminació de nitrogen mitjançant NDN*

La flexibilitat d'operació d'un SBR permet nitrificar, desnitrificar o bé combinar tots dos processos per tal d'aconseguir eliminar el nitrogen amoniacal contingut en un medi líquid.

Els tractaments per a l'eliminació de nitrogen en un SBR basats en una postdesnitrificació adopten un cicle en què la fase de reacció consta d'un període aerobi seguit d'un altre anòxic. Com que la matèria orgànica haurà estat oxidada durant el període aerobi no podrà ser utilitzada posteriorment en el procés de desnitrificació. Per tant, a menys que s'afegeixi una font de carboni externa (Abufayed i Schroeder, 1986a; 1986b), la desnitrificació es durà a terme mitjançant la respiració endògena (Irvine *et al.*, 1979; Alleman i Irvine, 1980; Silverstein i Schroeder, 1983) i el procés serà lent.

Els tractaments basats en una predesnitrificació consten d'un cicle en què la fase de reacció inclou un període anòxic seguit d'un altre aerobi. Els nitrats romanents en el reactor a l'inici del cicle es mesclen amb la matèria orgànica aportada durant la fase d'emplenat, fet que possibilita una ràpida desnitrificació heteròtrofa (McCartney i Oleszkiewicz, 1990). En cas que els nitrats s'exhaureixin, el medi es converteix en anaerobi. Aquesta circumstància, junt amb la disponibilitat de matèria orgànica i fòsfor, pot afavorir el desenvolupament d'organismes acumuladors de fòsfor.

Operant en configuració de predesnitrificació, és també possible que la fase de reacció inclogui varis parells de períodes anòxic/aerobi. L'alimentació del reactor es pot realitzar de forma continua (Palis i Irvine, 1985; Hamamoto *et al.*, 1997), únicament al principi del primer període anòxic (Osada *et al.*, 1991; Johansen *et al.*, 1997; Lacalle *et al.*, 1999) o bé al principi de cada període anòxic (Bortone *et al.*, 1992; Puig *et al.*, 2004).

També es possible eliminar nitrogen en condicions exclusivament aeròbies, mitjançant processos simultanis de nitrificació i desnitrificació, en cas d'existir baixes concentracions d'oxigen dissolt dins el reactor. Münch *et al.* (1996) descriuen el fenomen com a favorable, tot i que el pas de nitrit a nitrat acostuma a quedar inhibit.

L'eliminació de nitrogen mitjançant un procés de NDN via nitrit és també possible en un SBR, ja sigui a partir del control de l'aeració (Katsogiannis *et al.*, 2003), l'addició de reactius (Peng *et al.*, 2004) o bé l'acumulació d'amoníac (Fux *et al.*, 2003; Gee i Kim, 2004; Galí *et al.*, 2007) entre altres factors. En aquest darrer cas, l'ús d'una font externa de carboni durant la desnitrificació és habitual.

### *Eliminació de nitrogen mitjançant NP-Anammox*

La utilització de dos reactors SBR connectats en sèrie pot permetre també la implementació de la tecnologia NP-Anammox. En el primer reactor part de l'amoní seria oxidat a nitrit (Pambrun *et al.*, 2006; Ganigué *et al.*, 2007) i a continuació, en el segon SBR, hi tindria lloc l'oxidació anaeròbia de l'amoní restant utilitzant els nitrits prèviament generats com a acceptor final d'electrons (Strous *et al.*, 1998; Fux *et al.*, 2002).

### 1.4.3. El procés combinat SHARON-Anammox

El recent descobriment del procés biològic d'oxidació anaeròbia de l'amoni (Anammox) ha obert noves expectatives en el camp del tractament de corrents residuals amb un elevat contingut en nitrogen amoniacal. La reacció Anammox va ser observada per primera vegada en un reactor de llit fluïditzat a escala laboratori tractant l'efluent d'un reactor metanogènic (Mulder *et al.*, 1995), per bé que, dues dècades abans Broda (1977) ja havia postulat que el procés era possible des d'un punt de vista termodinàmic.

Prèvia alimentació del líquid susceptible de tractament al reactor anaerobi, una quantitat lleugerament superior al 50% del nitrogen amoniacal ha de ser, però, oxidada a nitrit. En aquest sentit, la nitrificació parcial del substrat es pot aconseguir mitjançant el procés SHARON (*Single reactor High activity Ammonia Removal Over Nitrite*) (Hellings *et al.*, 1998). Aquest procés es caracteritza per tenir lloc en un únic reactor de mescla perfecta, que opera sense retenció de biomassa a mode de quimiostat, amb un TRH aproximat d'1 dia, temperatura de 30-40°C i pH 6.6-7.0.

El procés global resultant, conegut com a procés SHARON-Anammox (van Dongen *et al.*, 2001a; 2001b), és totalment autòtrof i, per tant, es tracta d'una tecnologia que habilita l'eliminació de nitrogen sense requeriments de matèria orgànica. Altres avantatges d'aquest procés respecte a una NDN convencional són l'estalvi elèctric associat a la disminució dels requeriments d'aeració, la baixa producció de fangs o la possibilitat de treballar a càrregues nitrogenades més elevades (Strous *et al.*, 1997).

Tal i com s'ha mencionat en l'anterior apartat, la NP també seria possible en altres tipus de reactors, com els SBR. Una alternativa a la combinació de dos reactors amb aeració diferenciada, característica del procés SHARON-Anammox, és el procés CANON (*Completely Autotrophic Nitrogen-removal Over Nitrite*), el qual es basa en el creixement conjunt de bacteris oxidants de l'amoni i Anammox en un únic reactor gràcies al control de l'oxigenació (Third *et al.*, 2001; Sliekers *et al.*, 2002). Dos processos més d'una única etapa per a l'eliminació d'amoni en presència limitada d'oxigen i sense requeriments de matèria orgànica han estat descrits en la bibliografia. Aquests són el procés OLAND (*Oxygen-Limited Autotrophic Nitrification and Denitrification*) i la desamonificació aeròbia. La principal diferència entre aquests processos i el CANON és que els primers recorren a la capacitat desnitrificant dels organismes nitrificants, mentre que el procés CANON incorpora biomassa Anammox (Jetten *et al.*, 2001).

## 1.5. ELIMINACIÓ DE NITROGEN DE FRACCIÓ LÍQUIDA DE PURINS (FLP)

Per bé que en la bibliografia, en relació a l'eliminació de nitrogen mitjançant NDN de la FLP, s'han localitzat nombroses referències de sistemes continus de fangs activats amb varies etapes (Willers *et al.*, 1993; Bonazzi i Piccinini, 1997; Gonzalo, 2004; Hur *et al.*, 2004), aquestes no seran descrites en aquest apartat. La mateixa consideració s'ha realitzat per a altres sistemes continus de biomassa fixada (Boiran *et al.*, 1996) o aeració continuada (Smith i Evans, 1982). Els esforços de recopilació d'experiències s'orientaran, doncs, vers els sistemes de fangs activats amb aeració intermitent en un únic reactor, especialment vers els sistemes discontinus tipus SBR, estudiats en detall en aquesta tesi.

### 1.5.1. NDN convencional mitjançant aeració intermitent

La càrrega contaminant d'una fracció líquida de purins pot arribar a superar en més de dos ordres de magnitud la d'una aigua residual urbana. Aquest fet comporta que els SBR destinats al tractament de la FLP mitjançant NDN acostumin a operar amb un elevat temps de retenció hidràulic, sinònim de baix volum d'intercanvi per cicle i elevat volum de reacció. La baixa relació  $DQO_{\text{biodegradable}}/N_{\text{nitrificable}}$ , característica de la FLP, pot arribar a limitar el procés de desnitrificació, fent necessària l'addició d'una font externa de carboni orgànic. Aquesta situació es fa molt més evident en cas d'efectuar una digestió anaeròbia prèvia del substrat. També, la relació AT/N de la FLP així com la temperatura d'operació del reactor són claus per a una eficient eliminació del nitrogen.

Les Taules 1.7 i 1.8 recullen les principals experiències localitzades en la bibliografia en relació al tractament de purins mitjançant NDN convencional, en sistemes discontinus seqüencials de fangs activats (també alguns continus d'1 etapa amb aeració intermitent), tant a escala laboratori, pilot com industrial. L'heterogeneïtat en la forma de caracteritzar els sistemes estudiats ha dificultat la seva tipificació. Les dades aquí presentades amplien la revisió feta en aquest sentit per Mace i Mata-Alvarez (2002).

#### *Experiments a escala laboratori*

*Universitat de British Columbia, Canadà*

A escala laboratori, Lo i Liao (1986) van ser dels primers autors en descriure la utilització dels SBR per al tractament de la fracció líquida de dejeccions ramaderes (bovines), per bé que l'aplicació d'aquesta tecnologia en el tractament d'aigües d'origen ramader ja havia estat referenciada en treballs anteriors del mateix grup de recerca. L'objectiu plantejat en aquest treball era estudiar l'eliminació de la matèria orgànica, no degradada durant una etapa prèvia de digestió anaeròbia, sota condicions aeròbies i diferents nivells de càrrega orgànica. Elevades eficiències van ser obtingudes, properes al 90% (DQO). Així mateix, es va observar acumulació de nitrats dins el reactor, amb una important reducció del contingut total en nitrogen de la fase líquida (47-83%). Anys més tard, Lo i Liao (1995) van comparar l'operativa d'un SBR convencional amb el d'un SBBR conclouent que, per a cicles curts i càrregues orgàniques relativament elevades la retenció de la biomassa dins el SBBR permetia millorar l'estabilitat i eficiència del procés.

Ra *et al.* (1999) van introduir el control dinàmic del procés, utilitzant el potencial Redox per al control de l'eliminació de C, N i P, en dos reactors de tipus SBR disposats en sèrie. El primer reactor ( $V_1 = 7.5$  l) treballava en condicions d'aeració intermitent, mentre que el segon ( $V_2 = 3$  l), operava en condicions exclusivament anòxiques. En el reactor amb aeració intermitent, un cicle constava de les etapes d'emplenat, reacció anòxica (3 hores), reacció aeròbia, decantació (15 minuts) i buidat (5 minuts). La durada de l'emplenat i la reacció aeròbia es controlaven a temps real. El segon SBR tractava l'efluent del primer reactor, amb l'objectiu de desnitrificar les formes oxidades de nitrogen romanents en el líquid, sense considerar una font externa de carboni. En les condicions d'operació descrites, el TRH era variable, prenent un valor mig de 4.1 dies, equivalent a una càrrega de  $0.10 \text{ kg N}_{\text{TK}} \text{ l}^{-1} \text{ d}^{-1}$ . Les eficiències d'eliminació aconseguides per al C, N i P van ser superiors al 96%. Han estat localitzades altres referències dels mateixos autors complementàries a l'experiència descrita en aquest paràgraf (Ra *et al.*, 1998; 2000).

Donades les limitacions d'utilitzar el potencial redox com a únic paràmetre de control (valor dependent de les condicions específiques en què s'ha mesurat, sensible a interferències per altre equipament elèctric, emmascarament de punts clau de control, etc.), Cheng *et al.* (1999) i (2000) van proposar complementar-lo amb el pH. El sistema experimental estava també format per dos reactors SBR disposats en sèrie (anòxic/òxic i anòxic), el primer dels quals incorporava un biofilm en el seu interior. Per bé que en condicions de no aeració s'utilitza exclusivament el terme 'anòxic', el cert és que també es donaven condicions anaeròbies. En el reactor amb aeració intermitent, un cicle constava de les etapes d'emplenat (10 minuts), reacció anòxica (3 hores 21 minuts), reacció aeròbia, decantació (26 minuts) i buidat (3 minuts). La durada de la reacció aeròbia es controlava a temps real, i per tant, la càrrega aplicada era variable. Per a una càrrega mitjana de  $0.11 \text{ kg N-NH}_4^+ \text{ l}^{-1} \text{ d}^{-1}$  ( $\text{DBO}_5/\text{N-NH}_4^+ = 6.9$ ), les eficiències d'eliminació aconseguides per a la DQO, el  $\text{N-NH}_4^+$  i el  $\text{P-PO}_4$  van ser del 99%, 99% i 95%, respectivament.

Finalment, Lo *et al.* (2004) posen de manifest el major interès de les estratègies de control basades en la interpretació de mesures a temps real respecte a la basades en la temporització.

#### *Universitat Nacional de Singapur*

Wun-Jern (1987) va descriure la utilització d'un SBR ( $V = 8 \text{ l}$ ) per al tractament de la fracció líquida de purins de porc (frescos i digerits anaeròbiament) amb l'objectiu de reduir el seu contingut en matèria orgànica i sòlids suspesos. En aquests experiments també es va observar nitrificació, amb certa acumulació de nitrits, i desnitrificació durant la fase d'espera.

#### *Universitat de Ottawa, Canadà*

Fernandes *et al.* (1991) van estudiar l'efecte d'alternar condicions aeròbies/anòxiques en un SBR (previ emplenat anòxic) amb el propòsit d'eliminar nitrogen. Fernandes i McKyes (1991) van avaluar un SBR ( $V = 3 \text{ l}$ ) per al tractament de la fracció líquida de purins de porc a alta càrrega ( $\sim 28.5 \text{ g DQO l}^{-1}$  i  $\sim 1.2 \text{ g N-NH}_4^+ \text{ l}^{-1}$ ) i van desenvolupar un senzill model matemàtic. Els paràmetres avaluats van ser el TRH (3, 5, 7 i 9 dies) i el TRC (10, 20 i 30 dies). Els millors resultats es van obtenir per a un TRH de 9 dies i un TRC de 20 dies, amb una eficiència en l'oxidació de l'amoni superior al 99%. També, durant l'emplenat, es va detectar desnitrificació. Per tal de millorar el rendiment d'eliminació del nitrogen aquests autors proposaven utilitzar un segon SBR en sèrie. A partir d'aquests resultats, Fernandes (1994) van avaluar l'efecte de la temperatura (5, 10 i  $21^\circ\text{C}$ ), demostrant que el procés es veu força afectat a  $5^\circ\text{C}$  però que a  $10^\circ\text{C}$  s'aconsegueixen rendiments importants, tot i ser inferiors als obtinguts a  $21^\circ\text{C}$ .

#### *Institut Nacional de Producció Animal, Japó*

Osada *et al.* (1991) van preparar mescles de dejeccions sòlides i líquides de porc, amb l'objectiu d'ajustar la relació  $\text{DBO}_5/\text{N}_{\text{TK}}$  (2.2-5.6) de l'afluent a un reactor SBR ( $V = 2 \text{ l}$ ), que posteriorment diluirien amb aigua desionitzada. En aquest treball es va avaluar l'eliminació conjunta de matèria orgànica, nitrogen i fòsfor. El cicle bàsic de tractament tenia una durada de 24h: 0.5h d'emplenat anòxic, 21h de reacció, 2h de sedimentació i 0.5h de buidat. Es van considerar tres variants de l'etapa de reacció: sempre aeròbia, alternança d'etapes anòxica i aeròbia cada hora i alternança d'etapes anòxica i aeròbia cada 3.5h. Els resultats obtinguts

van demostrar que a mesura que disminuïa la relació  $DBO_5/N_{TK}$  també ho feia l'eficiència del tractament i que la millor configuració de l'etapa de reacció era la basada en una alternança de condicions anòxiques/aeròbies de 1h. Operant en condicions d'aeració intermitent també s'aconseguien reduir les emissions d'òxid nítrós respecte a les existents en condicions d'aeració continuada (Osada *et al.*, 1995).

*Entitat per a les Noves Tecnologies, Energia i el Medi Ambient (ENEA), Itàlia*

D'acord amb el plantejament fet per Tilche i Bortone (1992), Bortone *et al.* (1992) van avaluar l'eliminació de matèria orgànica, nitrogen i fòsfor de FLP porcina en un SBR ( $V = 5$  l) i van estudiar l'efecte de fragmentar el volum de substrat a tractar per cicle en tantes parts com nombre de seqüències anòxica/aeròbia constés la fase de reacció. L'addició de la corresponent fracció de substrat es realitzava de forma puntual a l'inici de cada període anòxic (2 alimentacions, en proporcions  $\frac{3}{4}$  i  $\frac{1}{4}$ ). Treballs complementaris a l'anterior van ser publicats per Germirli *et al.* (1993), en relació a la presència de materials orgànics refractaris en l'efluent del tractament o per Bortone *et al.* (1994), que van estudiar l'eliminació de fòsfor considerant els nitrats com a únic acceptor d'electrons. En aquest darrer cas, en el reactor SBR s'alternaven únicament condicions anaeròbies i anòxiques mentre que la nitrificació es realitzava per separat, en un SBBR de 3.5 l. Les eficiències obtingudes es van comparar amb les d'un SBR que operava amb cicles de 12 hores, obtenint resultats similars. També relacionat amb aquests estudis, Andreottola *et al.* (1997) van publicar un treball de modelització i optimització considerant l'eliminació de nitrogen de la FLP en un SBR. Finalment, el coneixement generat per tots aquests autors es va concretar en la construcció d'un SBR a escala industrial (Tilche *et al.*, 1999) que es descriurà més endavant, en aquest mateix apartat.

*Universitat de Tsukuba, Japó*

Liao *et al.* (1995) i Maekawa *et al.* (1995) van proposar l'eliminació del nitrogen amoniacal contingut en la FLP de porc mitjançant l'addició de magnesi i fòsfor per tal d'afavorir la precipitació d'estruvita, i posterior tractament del líquid resultant en un SBR ( $V = 3$  l). En els experiments amb major cristal·lització, l'eficiència de separació del nitrogen amoniacal per precipitació va superar el 90%. Amb la cristal·lització, a més a més, s'aconsegua millorar la relació C/N del substrat en vistes a un posterior tractament de NDN. En quant al fòsfor, no es va aconseguir acumular-lo biològicament en els fangs, essent necessari la utilització de  $CaCl_2$  per a precipitar-lo.

*Universitat Nacional de Chungbuk, Corea*

Lee *et al.* (1997) van experimentar en l'àmbit de l'eliminació de nutrients de la fracció líquida de purins de porc en un SBR ( $V = 22$  l), utilitzant purins fermentats i acetat com a suplement de matèria orgànica durant la desnitrificació. Els resultats aconseguits van ser pràcticament idèntics en ambdós casos.

*Institut Nacional de Recerca Agronòmica (INRA), França*

Bernet *et al.* (2000) descriuen una instal·lació formada per un reactor anaerobi (ASBR) alimentat amb FLP fresca i líquid recirculat del reactor aerobi (SBR) que tracta el digestat. En

el primer reactor tenia lloc la desnitrificació seguida de la digestió anaeròbia del carboni orgànic. A continuació, en el segon reactor prosseguia l'eliminació del carboni orgànic i tenia lloc l'oxidació de l'amoni, principalment a nitrit. En el reactor aerobi, també es va observar desnitrificació durant l'etapa d'emplenat. Les eficiències d'eliminació globals aconseguides van ser de 81-91% COT i 85-91%  $N_{TK}$ , experimentant amb diferents cabals de recirculació.

#### *Universitat Nacional de Pusan, Corea*

Kim *et al.* (2000a), en base a una velocitat específica màxima de nitrificació de  $0.09 \text{ g N-NH}_4^+ \text{ g}^{-1} \text{ SSV d}^{-1}$  i de desnitrificació de  $0.08 \text{ g N-NO}_3^- \text{ g}^{-1} \text{ SSV d}^{-1}$ , van proposar, en un cicle optimitzat de 24h per al tractament de la FLP en un SBR ( $V = 80 \text{ l}$ ), alternar condicions aeròbiques i anòxiques en intervals de 2 hores (5 parells anòxic-aerobi per cicle). L'alimentació de la FLP al reactor es realitzava a l'inici de cada etapa anòxica (durada: 1/12). Per tal de millorar l'eficiència de la desnitrificació, en l'últim període anòxic de cada cicle s'addicionava acetat de sodi al reactor, com a font externa de carboni.

#### *Universitat de Lleida, Espanya*

Magrí (2000), també Magrí i Flotats (2000a; 2000b), va operar un reactor SBR a escala laboratori ( $V = 20 \text{ l}$ ) per tal d'eliminar C, N i P de la fracció líquida de purins de porc. Prèviament a aquest assaig es va caracteritzar per separat tant la nitrificació (diferents càrregues:  $40\text{-}400 \text{ mg N-NH}_4^+ \text{ l}^{-1} \text{ d}^{-1}$ ) com la desnitrificació (diferents càrregues:  $60\text{-}400 \text{ mg N-NO}_3^- \text{ l}^{-1} \text{ d}^{-1}$  i fonts de carboni: respiració endògena, efluent de digestió anaeròbia, FLP de porc i metanol). Es tracta del Projecte Final de Carrera de l'autor d'aquesta tesi, que va ser mereixedor d'un accésit al premi per a estudiants atorgat per la *Institució Catalana d'Estudis Agraris* (ICEA, 17a convocatòria).

#### *Universitat de Barcelona, Espanya*

Obaja *et al.* (2003) van treballar amb elevades càrregues per tal d'eliminar C, N i P de fracció líquida de purins digerits anaeròbiament (FLPDA). Per fer-ho van operar un reactor a escala laboratori de  $3 \text{ l}$  considerant 3 cicles/dia, una temperatura de  $30^\circ\text{C}$ , àcid acètic com a font externa de carboni orgànic i control de pH amb *set-point* 8.1. Les càrregues aplicades van variar entre els  $909$  i  $1650 \text{ mg N-NH}_4^+ \text{ l}^{-1} \text{ d}^{-1}$ , amb velocitats específiques de nitrificació i desnitrificació de  $0.66\text{-}0.72 \text{ g N-NH}_4^+ \text{ g}^{-1} \text{ SSV d}^{-1}$  i  $0.75\text{-}0.91 \text{ g N-NO}_3^- \text{ g}^{-1} \text{ SSV d}^{-1}$  respectivament. Les eficiències d'eliminació del nitrogen van ser superiors al 96% en el pitjor dels casos. També, Obaja *et al.* (2005) van considerar la pròpia FLP com a font de carboni orgànic en el tractament de FLPDA mitjançant NDN.

#### *Universitat de Corea*

Kim *et al.* (2004a) proposen, igual que Bernet *et al.* (2000), la utilització en sèrie d'un ASBR i un SBR per al tractament de FLP d'origen porcí. L'objectiu, en aquest cas, era la digestió anaeròbia d'una part de la FLP (es considera un *by-pass*), a mode de pretractament, per tal de reduir la relació  $DQO/N_{TK}$  d'un substrat amb elevat contingut orgànic i aconseguir així controlar la temperatura dins el reactor SBR (per sota els  $35^\circ\text{C}$ ). Aquests autors van establir que, la relació temporal d'operació  $t_{anox}/t_{aer}$  del SBR era funció de la relació  $DQO/N_{TK}$  del substrat a tractar ( $0.5$  per a  $>8$ ,  $1.0$  per a  $5.5\text{-}8$  i  $3.5$  per a  $<3.5$ ).

**Taula 1.7.** Recull d'experiències de tractament de NDN per a fracció líquida de purins en un reactor SBR (escala laboratori).

Referència	Tipus FLP	Font C adicional	Operació				Cicle (h)	Afluent (g l <sup>-1</sup> )			Eficiència (%)		
			CV (g l <sup>-1</sup> d <sup>-1</sup> )	TRH (d)	TRC (d)	TDC (h)		C	N	P	C	N	P
Lo i Liao (1986)	DA+D	No	0.14-0.35 N-NH <sub>4</sub>	0.8	5	4	0.2_3_0.5_0.2_0.1 EAN_RA_D_B_E	7.93-14.68 DQO	0.11-0.29 N-NH <sub>4</sub>	-	86-90 DQO	47-83 N-NH <sub>4</sub>	-
Wun-Jern (1987)	F+D/ DA	No	0.27-0.44 N-NH <sub>4</sub>	1.3	∞	24	3_16_1_0.5_3.5 EA_RA_D_B_ESAN	2.19-2.79 DQO	0.35-0.56 N-NH <sub>4</sub>	-	48-58 DQO	66-2 N-NH <sub>4</sub>	-
Fernandes i McKyes (1991)	F	No	0.13-0.40 N-NH <sub>4</sub>	3-9	10-30	24	3_19_1_0.5_0.5 EAN_RA_D_B_ESAN	25.0-32.0 DQO	1.00-1.40 N-NH <sub>4</sub>	-	81-97 DQO	<35-84 N-NH <sub>4</sub>	-
Fernandes <i>et al.</i> (1991)	F	No	0.14-0.20 N <sub>TK</sub>	6-9	20	24	3_9-18_0-9_1_1_0.5_0.5 EAN_RA_RAN_RA_D_B_ESAN	30.7-31.2 DQO	2.41-2.58 N <sub>TK</sub>	-	95-97 DQO	80-93 N <sub>TK</sub>	-
Osada <i>et al.</i> (1991)	F+D	No	0.09-0.22 N <sub>TK</sub>	3	17-19	24	0.5_[1_1] <sup>10</sup> _1_2_0.5 EAN_[RA_RAN] <sup>10</sup> _RAN_D_B	1.50-2.25 DBO <sub>5</sub>	0.28-0.67 N <sub>TK</sub>	0.08-0.24 P <sub>T</sub>	91-96 DBO <sub>5</sub>	72-98 N <sub>TK</sub>	19-91 P <sub>T</sub>
Bortone <i>et al.</i> (1992)	F	No	0.13 N <sub>TK</sub>	10	28-34	24	6_7_4_6_0.8_0.2 [E <sub>p</sub> RAN] <sup>6</sup> _RA] <sup>7</sup> _D_B	10.6 DQO	1.26 N <sub>TK</sub>	0.24 P <sub>T</sub>	93 DQO	88-93 N <sub>TK</sub>	95 P <sub>T</sub>
Bortone <i>et al.</i> (1994)	F	No	0.12 N <sub>TK</sub>	11	15	12	3.1_3.5_2_2.5_0.7_0.2 [E <sub>p</sub> RAN] <sup>3</sup> _RA] <sup>5</sup> _D_B	18.0 DQO	1.31 N <sub>TK</sub>	0.36 P <sub>T</sub>	92 DQO	96 N <sub>TK</sub>	92 P <sub>T</sub>
Lo i Liao (1995)	F	No	0.05-0.14 N-NH <sub>4</sub>	0.6-0.3	-	3	0.1_2_0.9 EA_RA_D+B+E	3.7-3.0 DQO	0.03-0.04 N-NH <sub>4</sub>	-	77-73 DQO	83-51 N-NH <sub>4</sub>	-
Maekawa <i>et al.</i> (1995)	F+P	No	0.98 N <sub>TK</sub>	1.2	-	24	[1_1] <sup>12</sup> E <sub>p</sub> AN_[RA_D] <sup>12</sup> _B <sub>p</sub>	8.20 DBO	1.17 N <sub>TK</sub>	0.11 P <sub>T</sub>	~90 C <sub>org</sub>	91 N <sub>TK</sub>	-
Andreottola <i>et al.</i> (1997)	F	No	0.21 N <sub>TK</sub>	10	30	24	[3.3_4.2] <sup>3</sup> _1.5 [E <sub>p</sub> RAN] <sup>3</sup> _RA] <sup>2</sup> _D+B	19.1 DQO	2.06 N <sub>TK</sub>	-	-	98 N-NH <sub>4</sub>	-
Lee <i>et al.</i> (1997)	F+D	Si	0.07 N <sub>TK</sub>	2	19	24	0.2_13_7_3_0.6_0.2 EAN_RA_RAN <sub>c</sub> _RA_D_B	2.85 DQO	0.15 N <sub>TK</sub>	0.05 P <sub>T</sub>	96 DQO	90 N <sub>TK</sub>	89 P <sub>T</sub>
Kim <i>et al.</i> (2000a)	F	Si	0.40 N-NH <sub>4</sub>	8.5	-	24	[2_2] <sup>5</sup> _1_1_2 [E <sub>p</sub> RAN] <sup>5</sup> _RA] <sup>2</sup> _D_B_ESAN	5.50 DBO <sub>5</sub>	3.40 N-NH <sub>4</sub>	0.15 P <sub>T</sub>	99 DBO	99 N-NH <sub>4</sub>	-
Magri i Flotats (2000)	F	No	0.13 N <sub>TK</sub>	21	20	24	6_8_5_4_0.8_0.2 [E <sub>p</sub> RAN] <sup>6</sup> _RA] <sup>8</sup> _D_B+ESAN	18.7 DQO	2.67 N <sub>TK</sub>	1.05 P <sub>T</sub>	98 DQO	99 N <sub>TK</sub>	-
Kishida <i>et al.</i> (2003)	F+C	No/Si	0.11-0.13 N <sub>TK</sub>	10	46-560	8	3_3_4_0.6_0.1 E <sub>p</sub> RAN_RA_D_B	2.96-5.62 DBO <sub>5</sub>	1.13-1.25 N <sub>TK</sub>	-	98--100 DBO <sub>5</sub>	51-96 N <sub>TK</sub>	-
Obaja <i>et al.</i> (2003)	DA+D	Si	0.91-1.65 N-NH <sub>4</sub>	1	11	8	2_4_1_1 E <sub>p</sub> RAN_RA_RAN <sub>c</sub> _D+B	2.26-3.97 DQO	0.91-1.65 N-NH <sub>4</sub>	0.09-0.15 P-PO <sub>4</sub>	64-70 DQO	~100-97 N-NH <sub>4</sub>	95-98 P-PO <sub>4</sub>
Chen <i>et al.</i> (2004)	F+C	No/Si	~0.11-0.07 N <sub>TK</sub>	~6.3-10	-	Variable	0.1_Var_Var_0.9_0.1 E <sub>p</sub> AN_RAN <sub>c</sub> _RA_D_B	2.91 DBO <sub>5</sub>	0.71 N <sub>TK</sub>	0.05 P <sub>T</sub>	98--100 DBO <sub>5</sub>	61-96 N <sub>TK</sub>	16-56 P <sub>T</sub>
Kim <i>et al.</i> (2004a)	DA <sub>p</sub>	No	0.11-0.22 N <sub>TK</sub>	20-40	-	-	7-16.5_4.5-12_1-3_2 EAN_RA_RAN_D+B+ESAN	19.5-48.8 DQO	4.34-4.82 N <sub>TK</sub>	-	92-97 DQO	95-97 N <sub>TK</sub>	-
Kim <i>et al.</i> (2004b)	F+C	Estratègia control	~0.10-0.08 N <sub>TK</sub> , Variable	~7.5-9 Variable	32	~3.3-4.0 Variable	0.1_Var_Var_0.9_0.1 E <sub>p</sub> AN_RAN <sub>c</sub> _RA_D_B	3.21 DBO <sub>5</sub>	0.72 N <sub>TK</sub>	0.05 P <sub>T</sub>	~100 DBO <sub>5</sub>	96 N <sub>TK</sub>	50 P <sub>T</sub>
Obaja <i>et al.</i> (2005)	DA+D	Si	1.03 N-NH <sub>4</sub>	0.9	11	7	1_2_1_[0.5_0.5] <sup>3</sup> E <sub>p</sub> RAN_[RA_RAN] <sup>3</sup> +B <sub>p</sub>	1.74 DQO	0.90 N-NH <sub>4</sub>	0.08 P-PO <sub>4</sub>	-	~100 N <sub>TK</sub>	98 P-PO <sub>4</sub>
Deng <i>et al.</i> (2006)	DA <sub>p</sub>	No	0.26 N <sub>TK</sub>	3	30	12	3_3_3_1_1_1 RA_RAN_RA_EAN_D_B	2.81 DQO	0.79 N <sub>TK</sub>	-	90 DQO	93 N <sub>TK</sub>	-
Zhu <i>et al.</i> (2006)	F+D	No/Si	0.37 N <sub>TK</sub>	3.3	21	8	1.25_2.75_1.5_2_0.5 EAN_RA_E <sub>p</sub> RAN_D+B	8.80 DQO	1.22 N <sub>TK</sub>	0.60 P <sub>T</sub>	98-97 DQO	96-99 N <sub>TK</sub>	68-87 P <sub>T</sub>

**Nomenclatura.** FLP: fracció líquida purins; CV: càrrega volumètrica; TRH: temps retenció hidràulic; TRC: temps retenció cel·lular; TDC: temps durada cicle; EAN: emplenat anòxic; EA: emplenat aerobi; E<sub>p</sub>AN: emplenat puntual anòxic; E<sub>p</sub>RAN: emplenat puntual i reacció anòxica/anaeròbis; RAN: reacció anòxica/anaeròbia; RAN<sub>c</sub>: reacció anòxica/anaeròbia amb addició font externa de carboni; RA: reacció aeròbia, D: decantació; B: buidat; B<sub>p</sub>: buidat puntual; ESAN: espera anòxica/anaeròbia; °: vegades que es repeteix una determinada seqüència; Var: Variable. **Tipus FLP.** F: fresca; D: diluïda; DA: digerida anaeròbiament; DA<sub>p</sub>: parcialment digerida anaeròbiament; P: precipitada; C: coagulada. **Eficiència N.** Inclou també les formes oxidades de nitrogen, sobre fase líquida.

### Centre de Ciències Ambientals a Saitama, Japó

Kishida *et al.* (2004) van estudiar la dependència existent entre composició de la FLP de porc i emissions de N<sub>2</sub>O. Aquests autors van comprovar que, per a un substrat amb una relació DBO<sub>5</sub>/N<sub>TK</sub> de 2.5, les emissions d'òxid nítrós durant un tractament de NDN eren unes 270 vegades superiors a les emissions mesurades per a un substrat amb una relació DBO<sub>5</sub>/N<sub>TK</sub> de 4.5. Així doncs, per tal de controlar les emissions d'aquest gas contaminant es proposava ajustar la composició de la FLP a tractar, ja fos actuant sobre el procés previ de separació de fases o bé considerant l'addició d'una font externa de carboni orgànic. Aquest mateix grup de recerca ha publicat diferents treballs relacionats amb el control dinàmic de reactors SBR operats amb el propòsit d'eliminar nitrogen de la FLP (Kishida *et al.*, 2003; Chen *et al.*, 2004; Kim *et al.*, 2004b). En aquests treballs, es proposa una estratègia integrada de control a temps real basada en el seguiment de ORP i pH, per al control de la fase anòxica i aeròbia respectivament, amb ajust automàtic de la relació C/N del substrat a tractar.

*Universitat de Zhejiang, Xina*

Deng *et al.* (2006) van demostrar que el posttractament de FLPDA mitjançant un reactor SBR pot veure's millorat en cas de considerar un *by-pass* de part de la FLP. D'aquest treball sorprèn l'elevada eficiència reportada en l'eliminació de nitrogen (93%), tot i la baixa relació DQO/N<sub>TK</sub> del substrat a l'entrada del SBR (3.5) i la càrrega nitrogenada aplicada (0.26 mg N<sub>TK</sub> l<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup>). Per bé que els autors no hi fan referència de forma explícita (sempre fan referència a NO<sub>x</sub><sup>-</sup> com a producte de la nitrificació), l'anterior raonament quedaria justificat en cas que el procés d'eliminació de N esdevingués principalment mitjançant la via nítrit.

*Universitat de Minnesota, Estats Units*

Zhu *et al.* (2005), també Zhu *et al.* (2006), van estudiar l'eliminació simultània de carboni, nitrogen i fòsfor de la fracció líquida de purins en un reactor SBR a escala laboratori ( $V = 8$  l). La FLP amb què van treballar aquests autors tenia una relació DBO/N<sub>TK</sub> aproximadament de 7 (1.22 mg N<sub>TK</sub> l<sup>-1</sup>). El cicle plantejat era de 8h (1.25h aeració-*off*, 2.75h aeració-*on*, 1.5h aeració-*off*, 2h aeració-*on* i 0.5 de decantació i buidat), amb dues addicions de substrat per cicle (al principi de cada període amb aeració-*off*). Per tal de millorar l'acumulació biològica de fòsfor, en la segona addició, s'utilitzava FLP enriquida amb acetat de sodi (relació 1/1, en base a DQO). La càrrega nitrogenada amb que operava el reactor era de 0.37 kg N<sub>TK</sub> l<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup>. En la instal·lació descrita, Zhang *et al.* (2006) van mesurar emissions de metà i òxid nítrós i, per tant, plantejaven la necessitat de prendre mesures preventives al respecte. També, Han *et al.* (2007) van avaluar l'efecte de controlar la intensitat d'aeració (2.1-6.3 l m<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup>) durant el tractament així com diferents estratègies de control *on-line*.

### **Implementació a escala pilot o industrial**

*Politécnica de Hong Kong*

Wong i Choi (1989) i Wong *et al.* (1990) són les primeres referències de què es té constància relatives a la implementació la tecnologia SBR a escala industrial per al tractament de fracció líquida de purins de porc. La experiència detallada per aquests autors va consistir en transformar un sistema de llacunatge aerobi existent a Hong Kong en un sistema discontinu (60 m<sup>3</sup>). L'objectiu fixat era millorar els rendiments d'eliminació de sòlids suspesos i matèria orgànica, obtenint un efluent amb concentracions inferiors a 50 mg SST l<sup>-1</sup> i 50 mg DBO l<sup>-1</sup>. La transformació de la instal·lació existent en un SBR va ser orientada mitjançant experimentació preliminar a nivell de laboratori. Per bé que no es va quantificar, els autors també van constatar una reducció en el contingut de nitrogen.

*Universitat de British Columbia, Canadà*

Lo *et al.* (1991) van descriure un sistema de tractament aerobi que consistia en tres SBR disposats en sèrie. Cadascun dels reactors tenia un volum de 8 m<sup>3</sup> i funcionava amb cicles de 4 hores (0.1h emplenat, 3.3h reacció, 0.5h decantació i 0.1h buidat). L'eficiència del tractament va ser d'un 52% per a la DQO i d'un 23% per als ST. També es va produir nitrificació. Anys més tard, Lo *et al.* (2007) descriuen, en el mateix emplaçament, una instal·lació formada per un únic reactor SBR (130m<sup>3</sup>, cicle de 6h: 4.5h reacció aeròbia i 0.75h decantació) per al tractament de FLP de porc prèviament digerits anaeròbiament. El



tractament en el SBR permetia reduir el 82% de la DBO<sub>5</sub> i el 89% dels SST (fase líquida). Una fracció important del nitrogen, però, romanien en el líquid efluent en forma de nitrat.

*Universitat Nacional de Taiwan, Xina*

Liao i Maekawa (1994) descriuen una planta de tractament de purins de porc situada a Taiwan que disposava de separador sòlid-líquid, reactor anaerobi per a la digestió de la fracció líquida i reactor de fangs activats amb aeració intermitent per al tractament del digestat. Mitjançant aquest sistema de tractament es van aconseguir rendiments d'eliminació del 90-96% C, 58-69% N i 31-60% P. En relació amb el sistema de fangs activats, prèviament havia estat avaluat l'interès de treballar amb aeració intermitent respecte a aeració continua (Liao *et al.*, 1993).

**Taula 1.8.** Recull d'experiències de tractament de NDN per a fracció líquida de purins en un reactor SBR (escala pilot o industrial).

Referència	Tipus FLP	Font C externa	Operació				Cicle (h)	Afluent (g l <sup>-1</sup> )			Eficiència (%)		
			CV (g l <sup>-1</sup> d <sup>-1</sup> )	TRH (d)	TRC (d)	TDC (h)		C	N	P	C	N	P
Wong i Choi (1989)	F	No	0.08 N <sub>TK</sub>	9	9-12	24	3 18 1 2 ERAN_RA_D_B	2.88 DBO	0.70 N <sub>TK</sub>	-	>99 DBO	-	-
Lo <i>et al.</i> (1991)	F+D	No	0.34 N-NH <sub>4</sub>	1	14	4	0.1 3.3 0.5 0.1 EA_RA_D_B	2.35 DQO	0.33 N <sub>TK</sub>	-	52 DQO	0 N <sub>TK</sub>	-
Su <i>et al.</i> (1997)	F	No	0.09 N <sub>TK</sub>	3	-	24	0.5 [3.5 2] <sup>n</sup> 0.5 1 EAN_[RA_D] <sup>n</sup> _B_ESAN	3.77 DQO	0.28 N <sub>TK</sub>	0.26 P <sub>T</sub>	89 DQO	36-53 N <sub>TK</sub>	61 P <sub>T</sub>
Bicudo <i>et al.</i> (1999)	F	No	0.13-0.24 N <sub>TK</sub>	5-10	30-35	12-24	[1_1], [4-6_1-4], [2_2] EAN_[RA_RAN]_D+B	3.60-8.20 DQO	1.10-1.30 N <sub>TK</sub>	0.15-0.20 P <sub>T</sub>	65-93 DQO	75-95 N <sub>TK</sub>	15-70 P <sub>T</sub>
Su <i>et al.</i> (1999)	DA <sub>p</sub>	No	-	3	-	24	0.75 [3.5 2] <sup>n</sup> 1.25 E_[RA_D] <sup>n</sup> _B+ESAN	0.42 DQO	-	-	44 DQO	47-65 N <sub>TK</sub>	-
Tilche <i>et al.</i> (1999)	F	No	0.12 N <sub>TK</sub>	5.7	15	24	[2_2] <sup>n</sup> 1.5 2.5 [ERAN_RA] <sup>n</sup> _D_B+ESAN	6.46 DQO	0.70 N <sub>TK</sub>	0.09 P <sub>T</sub>	98 DQO	98 N <sub>TK</sub>	98 P <sub>T</sub>
Yang i Wang (1999)	DA <sub>p</sub>	No	0.26 N <sub>TK</sub>	3.2	-	24	[3_3] <sup>n</sup> [ERA_D] <sup>n</sup> _B	3.47 DQO	0.82 N <sub>TK</sub>	-	87 DQO	92 N <sub>TK</sub>	59 P <sub>T</sub>
Edgerton <i>et al.</i> (2000)	F	No	0.08 N-NH <sub>4</sub>	6.7	30	9.5	0.25 2 3.5 2.5 1 0.25 EAN_RAN_RA_RAN_D_B	4.50 DQO	0.55 N-NH <sub>4</sub>	0.06 P-PO <sub>4</sub>	79 DQO	~100 N-NH <sub>4</sub>	49 P-PO <sub>4</sub>
Kim <i>et al.</i> (2000b)	F	No	0.07 N <sub>TK</sub>	17	-	24	0.5 5 15 3.5 EAN_RAN_RA_D+B	3.27 DBO	1.19 N <sub>TK</sub>	0.24 P <sub>T</sub>	~100 DBO	94 N <sub>TK</sub>	-
Choi i Eum (2002)	F	No	0.10-0.20 N <sub>TK</sub>	54	54	24	8 16 ERAN_RA	45.3 DQO	6.68 N <sub>TK</sub>	0.67 P <sub>T</sub>	-	(30+50) N <sub>TK</sub>	-
Poo <i>et al.</i> (2004)	F/DA	Si	0.35-0.22 N <sub>TK</sub>	10-25	-	24	[1_3] <sup>n+1</sup> 3 1 [E <sub>p</sub> RAN_RA] <sup>n</sup> _D_B+ESAN	47.5-11.0 DQO	4.75-3.70 N-NH <sub>4</sub>	0.10-0.03 P-PO <sub>4</sub>	-	99-98 N <sub>TK</sub>	-
Poo <i>et al.</i> (2005)	F	Si	0.14-0.43 N-NH <sub>4</sub>	27-9 Variable	-	Variable	[1_Var] <sup>n+1</sup> [E_RAN_RA] <sup>n</sup> _D_B+ESAN	11.0 DQO	3.80 N-NH <sub>4</sub>	0.02 P <sub>T</sub>	-	~100 N-NH <sub>4</sub>	-

**Nomenclatura.** FLP: fracció líquida purins; CV: càrrega volumètrica; TRH: temps retenció hidràulic; TRC: temps retenció cel·lular; TDC: temps durada cicle; E: emplenat; EAN: emplenat anòxic; EA: emplenat aerobi; ERAN: emplenat i reacció anòxics/anaerobis; E<sub>p</sub>RAN: emplenat puntual i reacció anòxics/anaerobis; ERA: emplenat i reacció aerobis; RAN: reacció anòxica/anaeròbia; RA: reacció aeròbia, D: decantació; B: buidat; ESAN: espera anòxica; <sup>n</sup>: vegades que es repeteix una determinada seqüència; Var: Variable. **Tipus FLP.** F: fresca; D: diluïda; DA: digerida anaeròbiament; DA<sub>p</sub>: parcialment digerida anaeròbiament. **Eficiència N.** Inclou també les formes oxidades de nitrogen, sobre fase líquida.

*Laboratori Nacional d'Enginyeria Civil, Portugal*

Bicudo i Svoboda (1995a; 1995b; 1995c) van descriure un planta de fangs activats, formada per un únic reactor ( $V = 244 \text{ m}^3$ ) amb aeració intermitent i recirculació dels fangs, ubicada en una granja d'uns 1200 porcs. Durant l'experimentació, el temps d'aeració es va anar reduint des del 81% fins al 50% del total, sense que aquest fet afectés de forma significativa al tractament. El TRH es va mantenir en 17.5 dies i el TRC mig en 90 dies. La FLP a tractar presentava una DQO de 18.7 g l<sup>-1</sup> i una relació DQO/N<sub>TK</sub> de 8.9. Els rendiments d'eliminació aconseguits en la fase líquida després de 3 mesos d'operació van ser 90% DQO, 90% N i 20-90% P. Amb el tractament biològic també s'aconseguia disminuir en un 90% el Cu i en un 85% el Zn. Finalment, també es va constatar una reducció de bacteris indicadors en el líquid efluent per sobre el 99%, per bé que les concentracions finals eren encara elevades.

*Institut de Recerca del Porc a Taiwan, Xina*

Su *et al.* (1997) van descriure la implantació d'un reactor SBR ( $V = 37.5 \text{ m}^3$ ), en una granja d'uns 500 porcs que inicialment disposava d'un sistema de tractament continu (separació S/L – S: compostatge – L: digestió anaeròbia i tractament de fangs activats) que havia quedat obsolet. El tractament pretenia eliminar matèria orgànica i nutrients. En el cas del nitrogen i el fòsfor, les eficiències d'eliminació aconseguides van ser baixes, del 36-53% i 61% respectivament. Dos anys després, Su *et al.* (1999) van descriure una altra instal·lació, de capacitat similar. La principal diferència respecte a la primera planta descrita radicava en què la FLP era digerida anaeròbiament previ tractament en el SBR (es considerava un *by-pass* de part del substrat). En els diferents assajos realitzats, l'eficiència d'eliminació del N de la fase líquida (en el SBR) va estar compresa entre el 47 i el 65% (atribuït a una baixa relació F/M).

*Universitat de Hawaii, Estats Units*

Yang i Wang (1999) van estudiar l'efecte d'airejar de forma intermitent la fracció líquida de purins de porc (mescla de purins frescos i prèviament digerits), en una instal·lació similar a la descrita per Liao i Maekawa (1994). Es van testar diferents parells de temps aerobi-anòxic, obtenint els millors resultats, per a un rati horari 3:3. El volum del tanc d'aeració era de  $V = 20 \text{ m}^3$ . Poc temps abans, Yang i Gan (1998) ja havien publicat primers resultats.

*Entitat per a les Noves Tecnologies, Energia i el Medi Ambient (ENEA), Itàlia*

Tilche *et al.* (1999; 2001) van descriure una planta de tractament ubicada a Itàlia que consistia en dos reactors SBR disposats en paral·lel, cadascun amb un volum útil de  $1250 \text{ m}^3$  [25 x 10 x 5 m], en una granja porcina de cicle tancat, amb un cens equivalent a unes 800 tones d'animal viu. Després de la captació, els purins eren centrifugats i la FLP passava a un tanc d'homogeneïtzació, on es mesclava amb els sobrenedants provinents de la decantació i la centrifugació dels fangs i des d'on s'alimentava els dos reactors. El consum elèctric total de la instal·lació era d'uns 1700 kWh  $\text{d}^{-1}$ . Les velocitats de nitrificació i desnitrificació es van mesurar dins els intervals 0.06-0.10 g N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> g<sup>-1</sup> SST  $\text{d}^{-1}$  i 0.06-0.12 g N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> g<sup>-1</sup> SST  $\text{d}^{-1}$  respectivament. Treballs previs a escala laboratori com els de Bortone *et al.* (1992; 1994) o Andreottola *et al.* (1997) han estat fonamentals per al disseny d'aquesta instal·lació.

*Universitat de l'Estat de Carolina del Nord, Estats Units*

Bicudo *et al.* (1999) van presentar un estudi utilitzant un SBR pilot ( $V = 7.6 \text{ m}^3$ ) per comprovar l'efecte del TRH (5 i 10 dies) i les condicions d'aeració (TRH1: 1/1 h i 4-6/4 h aire *on/off*, TRH2: 1/1 h i 2/2 h aire *on/off*) durant el tractament de FLP porcina amb 1.1-1.3 g N<sub>TK</sub> l<sup>-1</sup>. Les eficiències en la reducció de les concentracions de contaminants (fase líquida) van ser funció dels dos paràmetres avaluats. Els millors resultats es van obtenir quan el SBR va operar amb un TRH de 10 dies i aeració 1/1 h *on/off* (93% DQO i 95% N). Aquest treball també incideix en la reducció d'olors derivada del tractament.

Humenik *et al.* (2004) feien referència a la tecnologia SBR per al tractament de purins de porc i descrivien dos unitats pilot, una de les quals incorporava un biofilm en el seu interior. L'aigua efluent del tractament es reciclava en la pròpia explotació, per a la neteja d'instal·lacions.

*Universitat de Sydney, Austràlia*

Edgerton *et al.* (2000) van descriure una planta pilot ubicada en una granja porcina a Austràlia, amb un volum d'1 m<sup>3</sup>. Aquests autors feien referència a possibles problemes derivats de l'operació del reactor, com la formació d'escumes o la cristallització d'estruvita. Els resultats reportats coincideixen amb els realitzats pel mateix grup d'investigadors a escala laboratori (Barford *et al.*, 2000).

*Universitat de Tohoku, Japó*

A nivell microbiològic, Kim *et al.* (2000b) van identificar alguns indicadors biològics en un reactor SBR pilot ( $V = 37.5 \text{ m}^3$ ) que tractava FLP de porc al Japó, establint relacions entre la microfauna observada i les condicions d'operació.

*Universitat de Corea, Corea*

Choi i Eum (2002), també Choi *et al.* (2005), van realitzar experiments per a caracteritzar l'eliminació biològica de nitrogen de purins d'origen porcí, treballant amb reactors de tipus SBR (o continus), tant a escala laboratori com industrial ( $V = 5400 \text{ m}^3$ ). A escala industrial, els autors van observar nitrificació tot i treballar entre els 35-45°C, atribuint-ho al creixement d'organismes nitrificants heteròtrofs termòfils (hipòtesi) i/o al creixement d'organismes nitrificants mesòfils adherits a les parets del reactor, on la temperatura podia ser sensiblement inferior. En aquestes condicions d'operació, però, les pèrdues de nitrogen per *stripping* de l'amoniac podien arribar a ser de l'ordre del 50% (a 25-35°C eren del 5-10%). Per a una relació DQO/N<sub>TK</sub> de la FLP de 6-7, i un temps d'aeració igual al 50% del temps de reacció, les càrregues màximes aplicables per tal de no augmentar la temperatura dins el reactor per sobre els 35°C (temperatura inhibidora d'una nitrificació convencional) es van estimar en 0.15 g N<sub>TK</sub> l<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup> durant l'estiu i 0.23 g N<sub>TK</sub> l<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup> durant l'hivern. Una digestió anaeròbia prèvia d'una part de la FLP (es considera un *by-pass*), a mode de pretractament, permetria reduir-ne la relació DQO/N<sub>TK</sub> amb el propòsit de controlar l'augment de la temperatura dins el reactor (Kim *et al.*, 2004a). En les referències Eum *et al.* (2003) i Choi *et al.* (2004), el mateix grup d'investigadors avaluava el tractament (conjunt o per separat) de purins de porc i aigües fecals humanes, en sistemes del tipus SBR. Aquests autors també plantejaven l'interès d'eliminar nitrogen via nitrit.

*Cemagref, França*

Béline *et al.* (2004) van identificar diferents configuracions de sistemes per al tractament de purins implementats a França i basats en l'aeració intermitent (1 reactor). Segons aquests autors, la separació de fases prèvia al tractament biològic comporta una reducció en els requeriments elèctrics de la instal·lació de tractament propera al 40% (en cas de tractar purins íntegres, el consum elèctric es situa en uns 28 kwh m<sup>-3</sup>). També, Béline *et al.* (2007) presenten un model matemàtic per tal de simular l'eliminació biològica de nitrogen durant el tractament de FLP fent menció explícita als sistemes SBR.

*Universitat Nacional de Pusan, Corea*

Poo *et al.* (2004) descriuen un SBR de 20 m<sup>3</sup> emplaçat a Corea, on van avaluar la màxima càrrega nitrogenada a aplicar per tal de satisfer el límit legal d'un abocament en relació amb

el nitrogen ( $60 \text{ mg N l}^{-1}$ ). Es va treballar amb tres tipus diferents de substrat: [1] FLP rica en matèria orgànica ( $\text{DQO/N-NH}_4 \sim 10$ ), [2] FLP pobra en matèria orgànica ( $\text{DQO/N-NH}_4 \sim 3$ ) i [3] FLPDA ( $\text{DQO/N-NH}_4 \sim 4.3$ ). La fase de reacció del cicle de tractament considerat constava de 5 parells d'etapes anòxica-aeròbia, cadascuna de durada 1+3 hores. L'alimentació de la FLP es realitzava al principi de cada etapa anòxica menys en el darrer cas, en el que la FLP era substituïda per metanol per tal de desnitrificar el  $\text{N-NO}_x^-$  acumulat. Les màximes càrregues aconsellables per tal d'aconseguir l'objectiu plantejat van ser de l'ordre dels  $0.35 \text{ g N l}^{-1} \text{ d}^{-1}$  per a [1] i dels  $0.22\text{-}0.25 \text{ g N l}^{-1} \text{ d}^{-1}$  per a [2]-[3]. Continuant aquesta línia de recerca, Poo *et al.* (2005) van avaluar 3 mètodes diferents, basats en el potencial redox i l'oxigen dissolt, per tal de controlar de manera dinàmica la durada de l'etapa aeròbia: el *plateau* en el perfil del ORP, la derivada del OD i el valor absolut del OD. Per sota càrregues de  $0.5 \text{ g N l}^{-1} \text{ d}^{-1}$  els 3 mètodes van donar resultats satisfactoris. Ara bé, per sobre aquesta càrrega, només el mètode basat en el valor absolut de OD seria fiable.

*Altres*

Finalment, cal mencionar que a l'estat espanyol la tecnologia SBR ha estat ja proposada pel sector empresarial com a alternativa per al tractament de purins amb l'objectiu d'eliminar nitrogen (Lekuona, 2004; Llagostera *et al.*, 2005).

### 1.5.2. NDN via nitrit en SBR

*Universitat de Corea*

Eum i Choi (2002) van ser dels primers autors en estudiar l'eliminació de nitrogen de FLP mitjançant NDN via nitrit utilitzant la tecnologia dels SBR (a escala laboratori). L'estratègia seguida per tal d'inhibir el segon pas de la nitrificació consistia en combinar valors elevats de pH i  $\text{N-NH}_4^+$  dins el reactor. Es va treballar amb dues relacions  $\text{DQO/N}_{\text{TK}}$  diferents (7 i 4). En el primer cas, el procés via nitrit va ser possible amb càrregues de nitrogen compreses entre  $0.3$  i  $2.0 \text{ g N}_{\text{TK}} \text{ l}^{-1} \text{ òxic d}^{-1}$  ( $t_{\text{aer}}/t_{\text{cicle}}$ : 10/24 h). En contraposició, en cas de treballar amb una relació  $\text{DQO/N}_{\text{TK}}$  de 4, va ser necessària l'addició de fonts externes d'alcalinitat i carboni orgànic. Els balanços de nitrogen realitzats indicaven que 80-90% del nitrogen va ser eliminat biològicament, 5-11% arrossegat a l'atmosfera (*stripping*) i 0-3% precipitat en forma d'estruvita. Els autors alertaven de què, a escala real, treballar amb càrregues elevades pot comportar un augment de la temperatura dins el reactor per sobre els  $35^\circ\text{C}$ , fet que suposaria la inhibició de la nitritació.

*Universitat de Barcelona, Espanya*

Recentment, Minoves *et al.* (2006a; 2006b) han estudiat a escala laboratori l'eliminació de nitrogen via nitrit de la fracció líquida de purins de porc prèviament digerits anaeròbiament i simulat numèricament el procés. La durada del cicle al SBR ( $V = 3 \text{ l}$ ) era de 8 hores, incloent 3 seqüències òxic-anòxic per cicle. La temperatura d'operació va ser de  $32^\circ\text{C}$ . No es va exercir control sobre el pH, assolint aquest valors força elevats (8.0-9.4). Donada la baixa relació C/N del substrat ( $0.27 \text{ g DBO}_5 \text{ g}^{-1} \text{ N-N}_4^+$ ;  $2.2 \text{ g N-N}_4^+ \text{ l}^{-1}$ ), es va utilitzar metanol com a font externa de matèria orgànica. Per a unes condicions de  $\text{TRC} = 12$  dies,  $\text{TRH} = 2.7$  dies i concentració de SSV dins el reactor de  $7300 \text{ mg l}^{-1}$  han estat possibles càrregues de  $0.81 \text{ kg N-NH}_4^+ \text{ m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ , amb eficiències d'eliminació del nitrogen amoniacal del 99%.

### 1.5.3. NP-Anammox

Dong i Tollner (2003) són els primers autors de qui es té constància que avaluen el procés Anammox per a l'eliminació de nitrogen de dejeccions ramaderes, concretament gallinassa, mitjançant un assaig en discontinu, treballant amb reactors ampolla. Els resultats obtinguts, però, no van ser massa esperançadors.

Ahn *et al.* (2004) van estudiar l'aplicació del procés Anammox al tractament de la fracció líquida purins de porc (56 g DQO l<sup>-1</sup> i 5 g N<sub>TK</sub> l<sup>-1</sup>) en un reactor del tipus UASB a escala laboratori. El nitrit necessari per al procés d'oxidació anaeròbia de l'amoni era subministrat mitjançant una solució de nitrit de sodi. La conversió total de nitrogen a la forma molecular es va mesurar en 0.59-0.66 g N l<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup> (0.06-0.08 g N g<sup>-1</sup> SSV d<sup>-1</sup>). Part del nitrit subministrat al reactor i del nitrat format eren eliminats via desnitrificació heteròtrofa.

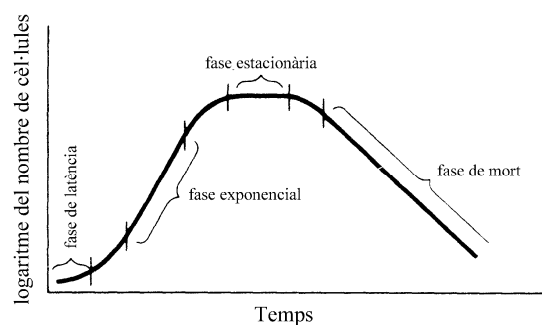
Hwang *et al.* (2005) van estudiar un sistema combinat NP-Anammox a escala laboratori per a l'eliminació de nitrogen de la fracció líquida de purins de porc digerida anaeròbiament (2.94 g DQO l<sup>-1</sup> i 1.55 g N<sub>TK</sub> l<sup>-1</sup>). Per bé que els autors fan referència a un sistema SHARON, en realitat el reactor de nitritació parcial operava a mode de SBR (TRH = 1 dia, T = 30-35°C i OD = 3-4 mg l<sup>-1</sup>). La càrrega mitjana amb què va funcionar aquest reactor va ser de 0.97 g N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> l<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup> i el grau de transformació aconseguït (en forma de N-NO<sub>x</sub>) del 75%. El reactor Anammox, de tipus *upflow sludge bed reactor*, també va ser operat en mode discontinu (TRH = 2.5 dies i T = 35°C). En aquest cas, la càrrega aplicada va ser de 1.36 g N<sub>soluble</sub> l<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup> i la conversió a N<sub>2</sub> del 53%. Hwang *et al.* (2006) complementen aquest treball, tot remarquant l'interès d'una etapa prèvia de digestió anaeròbia.

Waki *et al.* (2007) avaluen l'aplicabilitat del procés Anammox al tractament de tres tipus diferents d'efluents ramaders amb baix rati DQO<sub>B</sub>/N (amb/sense prèvia digestió anaeròbia) mitjançant assajos de tipus discontinu. En general, els substrats estudiats semblen adients per ser sotmesos al procés Anammox per bé que, en determinats casos, han aparegut fenòmens d'inhibició. La dilució del substrat, en aquest context, va possibilitar el posterior tractament.

## 1.6. MODELITZACIÓ MATEMÀTICA

### 1.6.1. Expressió matemàtica del creixement i la conversió del substrat

En el procés de creixement bacterià poden diferenciar-se quatre fases principals (Figura 1.6):



**Figura 1.6.** Corba de creixement bacterià.

- *Fase lag o de latència.* En aquesta etapa inicial els microorganismes s'adapten a les noves condicions del medi, sense que es produeixi un augment significatiu en la població.
- *Fase logarítmica o de creixement exponencial.* Només tindrà lloc en medis on els bacteris disposin d'aliment en excés. Les cèl·lules es dupliquen a un ritme constant.
- *Fase estacionària.* El creixement s'atura degut a que els microorganismes han esgotat el substrat limitant o bé per l'acumulació d'algun producte tòxic. La població roman estacionària ja que la generació de cèl·lules noves es compensa amb la desaparició de cèl·lules velles.
- *Fase de mort o lisi.* La velocitat de lisi és superior a la de generació de noves cèl·lules doncs, a falta de substrat, els bacteris metabolitzen el seu propi material cel·lular. La mort cel·lular segueix també una funció exponencial.

Es considera que la fase de creixement exponencial és la de major importància si es desitja eliminar un determinat substrat de l'aigua residual. En aquesta fase, la taxa de creixement dels microorganismes ( $r_X$ ) correspon a una cinètica de primer ordre, tal i com indica la Eq. 1.15.

$$r_X = \frac{dX}{dt} = \mu \cdot X \quad (1.15)$$

on:  $\mu$ : velocitat de creixement específic ( $d^{-1}$ )  
 $X$ : quantitat de microorganismes ( $mg\ l^{-1}$ ).

La taxa d'eliminació de substrat ( $r_S$ ) durant la fase de creixement exponencial està relacionada amb la taxa de creixement dels microorganismes segons la Eq. 1.16:

$$r_S = \frac{dS}{dt} = -\frac{1}{Y} \cdot r_X \quad (1.16)$$

on:  $S$ : substrat limitant ( $mg\ l^{-1}$ )  
 $Y$ : coeficient de conversió de substrat ( $g\ cèl·lules\ noves\ g^{-1}\ substrat\ consumit$ ).

Si es té en compte l'efecte del metabolisme endogen, considerant una velocitat de descomposició  $k_d$  ( $d^{-1}$ ), la nova taxa de creixement ( $r_X'$ ) s'expressa segons la Eq. 1.17:

$$r_X' = (\mu - k_d) \cdot X \quad (1.17)$$

Pel que fa a la velocitat de creixement específic, aquesta es defineix en funció del substrat limitant  $S$  segons la Eq. 1.18 (Taula 1.9), coneguda com a equació de Monod (1949).  $K_S$  es correspon amb la concentració de  $S$  per a la qual  $\mu = 0.5\mu_{max}$  (constant de saturació). En cas d'existir diferents substrats limitants, aquests poden incorporar-se en aquesta equació mitjançant termes multiplicatius del tipus  $S_i/K_{S_i} + S_i$ .

La majoria de molècules orgàniques d'elevat pes molecular no poden ser utilitzades directament pels microorganismes. Reaccions enzimàtiques extracel·lulars d'hidròlisi permeten la solubilització d'aquestes molècules, i per tant, habiliten la seva degradació

biològica. La cinètica de Contois (1959) permet relacionar la velocitat d'hidròlisi ( $k_h$ ) amb el quocient entre les concentracions de substrat hidrolitzable i biomassa ( $S/X$ ) (Eq 1.19, Taula 1.9).  $K_X$  es correspon amb el valor de la relació  $S/X$  per al qual  $k_h = 0.5 k_{h,max}$

**Taula 1.9.** Algunes equacions descriptives de les cinètiques de procés i d'inhibició microbiològiques.

Funció	Equació	Figura	Codi
Monod	$\mu = \mu_{max} \cdot \frac{S}{K_S + S}$		(1.18)
Contois	$k_h = k_{h,max} \cdot \frac{S/X}{K_X + S/X}$		(1.19)
Inhibició competitiva reversible	$K'_S = K_S \cdot \frac{K_I + S_I}{K_I}$		(1.20)
Inhibició no competitiva reversible	$\mu'_{max} = \mu_{max} \cdot \frac{K_I}{K_I + S_I}$		(1.21)
Haldane (Inhibició per substrat)	$\mu'_{max} = \mu_{max} \cdot \frac{S}{K_S + S + \frac{S^2}{K_I}}$		(1.22)
Funció resposta unimodal	$\mu'_{max} = \mu_{max} \cdot \frac{K_{pH}}{K_{pH} + 10^{ pH_{opt} - pH } - 1}$		(1.23)

L'efecte d'un inhibidor es manifesta en una disminució de la velocitat de creixement. Si l'inhibidor, de concentració  $S_{IN}$ , competeix amb una substància  $S$  com a substrat, l'efecte s'expressa mitjançant l'augment de la constant de saturació ( $K_S$ ), tractant-se d'una inhibició competitiva reversible que disminueix a mesura que també ho fa  $S_{IN}$ . El nou valor de  $K_S$ , ve donat per l'equació 1.20 (Taula 1.9), on  $K_I$  és la constant d'inhibició.

Si l'inhibidor afecta directament a  $\mu_{max}$  ( $d^{-1}$ ), sense entrar en competència amb el substrat, es tracta d'una inhibició no competitiva reversible i el nou valor de la constant màxima de creixement s'expressa mitjançant la 1.21 (Taula 1.9).

També poden donar-se altres tipus d'inhibició, com una combinació de les anteriors o bé una inhibició pel propi substrat segons la Eq. 1.22 (Taula 1.9), també coneguda com a cinètica de Haldane (1930). La inhibició deguda al pH pot expressar-se d'acord amb una funció resposta unimodal d'acord amb dos paràmetres característics:  $pH_{opt}$  i  $K_{pH}$  (Eq. 1.23, Taula 1.9).

## 1.6.2. Modelització dels processos biològics de tractament

Els models serveixen, en investigació i desenvolupament, per a integrar el coneixement actual dels processos estudiats i estructurar la complexitat, per a provar hipòtesis, per a revelar relacions entre variables, per a guiar el disseny d'experiments i estalviar en costos experimentals, per a avaluar resultats experimentals, per a predir situacions, per a aprendre i comunicar utilitzant un llenguatge comú, per a entrenar operadors i usuaris de processos i, en definitiva, per a obtenir dissenys i estratègies d'operació optimitzats.

La realitat dels processos biològics de tractament és complexa. A priori, hom pot pensar que quan major sigui el nombre de components i processos considerats, millors seran les prediccions, és a dir, el model serà capaç de reproduir de forma més precisa els resultats obtinguts en un major nombre de condicions diferents d'operació. En realitat, però, a mesura que augmenta la complexitat del model també ho fa el temps de càlcul necessari per a la seva aplicació així com el nombre de paràmetres a considerar (grau d'incertesa). En conseqüència, en el moment de definir un model cal establir un compromís entre simplicitat i complexitat.

Els principals models existents en la bibliografia relatius al tractament d'aigües residuals són de tipus determinista, és a dir, descriuen la realitat a partir dels principis de la física, la química i la biologia.

Davant un problema nou a modelitzar, el primer pas és recopilar el coneixement existent en relació a aquest, ja sigui a nivell teòric (models previs) o pràctic (dades experimentals). La definició del marc de treball consisteix en fixar les condicions sota les que el model serà utilitzat (per exemple: temperatura i/o pH constant/variable,...). A partir d'aquesta informació es procedeix a establir les equacions que constituïran el model matemàtic. L'estudi d'identificabilitat estructural, tasca no sempre fàcil, permet orientar el disseny d'experiments amb el propòsit d'obtenir un conjunt unívoc de valors (paràmetres característics del model i valors inicials de components) durant l'estudi d'identificabilitat pràctica (calibratge). En cas de no assegurar aquesta unicitat, pot donar-se el cas que existeixi més d'una combinació de paràmetres que permeti un bon ajust estadístic entre les dades mesurades i la resposta del model, amb conseqüents interpretacions errònies. Per tal de calibrar un model, dues estratègies són possibles: 1) realització d'assajos específics per tal de calcular una determinada incògnita o 2) fragmentació del model en subunitats i estimació conjunta



d'incògnites tot minimitzant el valor d'una determinada funció objectiu d'acord amb un disseny experimental optimitzat (Dochain i Vanrolleghem, 2001). En aquest sentit, la respirometria és una tècnica experimental complementària de la modelització matemàtica. El seu fonament radica en el seguiment de la velocitat de consum d'oxigen en condicions aeròbiques (OUR, *Oxygen Uptake Rate*) o de les formes oxidades de nitrogen en condicions anòxiques (NUR, *Nitrate Uptake Rate*) (Spanjers *et al.*, 1998; Sözen i Orhon, 2001). Una vegada calibrat el model, mitjançant l'anàlisi de sensibilitat és possible identificar aquells paràmetres que influeixen més en la seva resposta. Finalment, en l'etapa de validació o comprovació, les previsions del model són comparades amb valors experimentals diferents als utilitzats durant el calibratge amb el propòsit de corroborar la bondat del model. Una vegada el model validat, és possible afrontar amb garanties estudis teòrics d'optimització. Cal fer èmfasi en què la creació d'un model funciona en règim de *feed-back*, doncs la informació generada en un determinat estadi pot condicionar decisions preses anteriorment. També, l'ordre en la seqüència detallada en aquest paràgraf està subjecte a certa flexibilitat.

Dold *et al.* (1980), de la Universitat de Cape Town (UCT) a Sud-àfrica, van ser dels primers en definir un model integrat capaç de predir el comportament dinàmic d'un sistema de fangs activats. Amb la publicació del *Activated Sludge Model N<sup>o</sup>1*, el ASM1 (Henze *et al.*, 1987), per part de la IAWPRC (*International Association on Water Pollution Research and Control*) molts dels conceptes establerts en el model de la UCT, així com altres de nous, van poder ser estructurats i presentats d'una forma clara i senzilla a la comunitat científica gràcies a la notació matricial.

El ASM1 considera 2 grups de bacteris (heteròtrofs i autòtrofs) i un total de 8 processos: creixement dels bacteris heteròtrofs en condicions aeròbiques i anòxiques, creixement dels bacteris autòtrofs, mort d'ambdós grups de bacteris, hidròlisi de la matèria orgànica particulada i del nitrogen orgànic, i amonificació del nitrogen orgànic soluble. Així doncs, mitjançant el ASM1 es possible modelitzar processos relacionats amb la degradació biològica de la matèria orgànica i eliminació de nitrogen mitjançant nitrificació-desnitrificació.

Donat el interès en modelitzar els processos relacionats amb l'acumulació biològica de fòsfor per part de certs microorganismes, la IAWQ, *International Association on Water Quality* (antiga IAWPRC), va publicar el ASM2 (Henze *et al.*, 1995a) i posterior revisió ASM2d (Henze *et al.*, 1999). Aquests dos models permeten simular l'eliminació simultània del C, N i P durant el tractament biològic d'una aigua residual. Incorporen un nou grup de bacteris amb estructura interna, els PAO (*Phosphorus Accumulating Organisms*). A més a més dels processos biològics, també inclouen dos processos químics de precipitació de fòsfor. En els cas del ASM2d, es considera que els PAO tenen capacitat desnitrificant, resultant un model amb 19 components i 21 processos.

El mateix any 1999, es va publicar també el ASM3 (Gujer *et al.*, 1999). Aquest model pretenia revisar les limitacions detectades amb el temps en el model ASM1. Com a revisió que és del ASM1, el ASM3 tampoc inclou els processos d'acumulació biològica de fòsfor. Les principals diferències entre tots dos models són, respecte al ASM3:

- Els processos d'hidròlisi del nitrogen orgànic particulat i l'amonificació del nitrogen orgànic soluble estan inclosos de forma implícita en la hidròlisi de la matèria orgànica particulada i la degradació de la matèria orgànica soluble, respectivament. Aquest plantejament coincideix amb el del ASM2.

- El procés de degradació de la matèria orgànica soluble està dividit en dos etapes: una primera en què la matèria orgànica és emmagatzemada dins el bacteri, i una segona en què la matèria orgànica prèviament emmagatzemada és assimilada.
- Les expressions cinètiques utilitzades per descriure el creixement dels bacteris incorporen la limitació per baixes concentracions d'amoni o alcalinitat.
- És capaç de predir la concentració de sòlids suspesos dins el reactor biològic.
- La velocitat de degradació endògena en condicions aeròbies és major que en condicions anòxiques.

Nombroses variants i ampliacions dels models de fangs activats de la sèrie ASM, així com nous desenvolupaments, han estat presentats en els darrers anys en l'àmbit de la biodegradació de substrats orgànics (Novák *et al.*, 1995), la nitrificació (Andreottola *et al.*, 1997; Wett i Rauch 2003), la desnitrificació (Wild *et al.*, 1995; Plósz *et al.*, 2003), la modelització del pH (Serralta *et al.*, 2004), els fenòmens de precipitació associats al tractament biològic (Maurer i Boller, 1999; Musvoto *et al.*, 2000a; 2000b; 2000c), etc. La modelització matemàtica de processos biològics per a l'eliminació de nutrients ha esdevingut doncs una àrea de coneixement de gran interès.

En cas que es desitgi modelitzar sistemes de tractament d'alta càrrega nitrogenada com el SHARON, cal que el model inclogui els equilibris químics de dissociació que governen la disponibilitat de substrats i els fenòmens d'inhibició (Hellings *et al.*, 1998; Van Hulle *et al.*, 2004), a més de permetre la modelització del pH (Hellings *et al.*, 1999; Volecke *et al.*, 2002; 2006).

## 1.7. CONCLUSIONS

La ramaderia intensiva requereix d'estratègies de gestió que permetin minimitzar l'impacte ambiental de les dejeccions animals. No existeix una solució universal única, doncs aquesta varia segons la problemàtica específica a resoldre. L'elecció final dependrà bàsicament del cost a assumir, tot i que consideracions ambientals, d'escala o socials poden exercir certa influència. Dos premisses han de guiar la planificació de la gestió de fems i purins: la minimització en origen i el seu correcte ús com a fertilitzant. Satisfets aquests aspectes, diferents factors poden fer interessant un tractament.

El criteri nitrogen és un dels més importants a considerar en el moment de planificar la gestió de les dejeccions i, per tant, pot acabar determinant el tipus de tractament a aplicar. En relació amb la gestió del nitrogen, els processos de tractament de purins més habituals es poden agrupar en dos grans blocs: biològics i fisicoquímics. Els mètodes biològics es fonamenten, bàsicament, en la conversió de l'amoni a nitrogen molecular, que és transferit a l'atmosfera (eliminació). Els mètodes fisicoquímics -com per exemple separació de fases, precipitació d'estruvita, concentració tèrmica o *stripping*-absorció- s'acostumen a basar en la separació dels compostos nitrogenats en un corrent concentrat per tal de facilitar-ne el posterior maneig i transport (recuperació).

El procés biològic de nitrificació-desnitrificació (NDN) pot resultar una alternativa interessant per tal d'eliminar la part sobrera del nitrogen generat en una explotació ramadera. Una separació inicial de fases permet el maneig independent de les fraccions sòlida i líquida obtingudes, essent la fracció líquida susceptible de tractament. Nombroses experiències han estat localitzades en la bibliografia a escala laboratori, pilot o industrial. Les referències relatives a sistemes de fangs activats amb aeració intermitent, especialment sistemes discontinus tipus SBR, han estat estudiades amb detall. La qualitat del líquid tractat en un procés de NDN difícilment assolirà l'estàndard necessari per tal de realitzar un abocament a llera pública. Cal doncs buscar un compromís entre la qualitat de l'aigua recuperada i l'ús posterior que se'n faci. Els costos energètics associats als requeriments d'oxigen durant la nitrificació són un dels principals limitants per a una major implementació. També, la necessitat de matèria orgànica biodegradable per tal de poder desnitrificar els nitrats generats durant l'etapa de nitrificació condicionen l'aplicació d'una digestió anaeròbia prèvia. Una alternativa descrita per tal de superar aquesta limitació és considerar una font externa de carboni, per bé que aquest plantejament pot representar un encariment del tractament.

El procés Anammox (encara en fase de desenvolupament) combinat amb una nitrificació parcial prèvia obre noves expectatives, doncs no resulta necessària la presència de matèria orgànica per tal de desnitrificar (procés totalment autòtrof). Altres avantatges d'aquest procés combinat serien: la possibilitat de valoritzar energèticament el residu, la reducció dels requeriments elèctrics vinculats a l'aeració, una menor producció de fangs biològics, la possibilitat de treballar amb majors càrregues nitrogenades o la reducció en les emissions de diòxid de carboni durant el tractament.

## 1.8. BIBLIOGRAFIA

- Abeling U., Seyfried C.F. (1992). Anaerobic-aerobic treatment of high-strength ammonium wastewater - nitrogen removal via nitrite. *Water Sci. Technol.* 26(5-6): 1007-1015.
- Abufayed A.A., Schroeder E.D. (1986a). Kinetics and stoichiometry of SBR/denitrification with a primary sludge carbon source. *J. Water Pollut. Con. F.* 58(5): 398-405.
- Abufayed A.A., Schroeder E.D. (1986b). Performance of SBR/denitrification with a primary sludge carbon source. *J. Water Pollut. Con. F.* 58(5): 387-397.
- Ahn Y.-H. (2006). Sustainable nitrogen elimination biotechnologies: a review. *Process Biochem.* 41(8): 1709-1721.
- Ahn Y.-H., Hwang I.-S., Min K.-S. (2004). ANAMMOX and partial denitrification in anaerobic nitrogen removal from piggy waste. *Water Sci. Technol.* 49(5-6): 145-153.
- Akunna J.C., Bizeau C., Moletta R. (1992). Denitrification in anaerobic digesters: possibilities and influence of wastewater COD/N-NOx ratio. *Environ. Technol.* 13(9): 825-836.
- Alleman J.E., Irvine R.L. (1980). Nitrification in the sequencing batch biological reactor. *J. Water Pollut. Cont. F.* 52(11): 2747-2754.
- Andreadakis A.D., Kondili G., Mamais D., Noussi A. (1995). Treatment of septage using single and two stage activated sludge batch reactors systems. *Water Sci. Technol.* 32(9-10): 95-104.
- Andreottola G., Bortone G., Tilche A. (1997). Experimental validation of a simulation and design model for nitrogen removal in sequencing batch reactors. *Water Sci. Technol.* 35(1): 113-120.

- Anthonisen A.C., Loehr R.C., Prakasam T.B.S., Srinath E.G. (1976). Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid. *J. Water Pollut. Con. F.* 48(5): 835-852.
- Ardern E., Lockett W.T. (1914). Experiments on the oxidation of sewage without the aid of filters. *J. Soc. Chem. Ind.* 33: 523-539.
- Arora M.L., Barth E.F., Umphres M.B. (1985). Technology evaluation of sequencing batch reactors. *J. Water Pollut. Con. F.* 57(8): 867-875.
- Babot D., Andrés N., de la Peña L., Chávez E. R. (2004). *Tècniques de Gestió Mediambiental en Producció Porcina*. Fundació Catalana de Cooperació. Lleida. ([http://www.projectetrama.com/interior.asp?mod=guies&u=gga\\_guies#72](http://www.projectetrama.com/interior.asp?mod=guies&u=gga_guies#72)).
- Barford J.P., Wong C.H., Menoud P., Edgerton B., McNevin D.B. (2000). Laboratory and pilot plant studies on the application of sequencing batch reactors and biofiltration to the treatment of piggery effluent. *In: P. IWA 2<sup>nd</sup> International Symposium on Sequencing Batch Reactor Technology*. Narbonne (France), 10-12 Jul. Vol. 2: 23-26.
- Béline F., Boursier H., Guiziou F., Paul E. (2007). Modelling of biological nitrogen removal during treatment of piggery wastewater. *Water Sci. Technol.* 55(10): 11-19.
- Béline F., Daumer M.L., Guiziou F. (2004). Biological aerobic treatment of pig slurry in France: nutrients removal efficiency and separation performances. *T. ASAE.* 47(3): 857-864.
- Béline F., Martinez J. (2002). Nitrogen transformations during biological aerobic treatment of pig slurry: effect of intermittent aeration on nitrous oxide emissions. *Bioresource Technol.* 83(3): 225-228.
- Bernal M.P., Roig A., Lax A., Navarro A.F. (1992). Effects of the application of pig slurry on some physico-chemical and physical properties of calcareous soils. *Bioresource Technol.* 42(3): 233-239.
- Bernet N., Delgenes N., Akunna J.C., Delgenes J.P., Moletta R. (2000). Combined anaerobic-aerobic SBR for the treatment of piggery wastewater. *Water Res.* 34(2): 611-619.
- Bicudo J.R., Classen J.J., Goldsmith C.D., Smith T. (1999). Effects of aeration cycles and hydraulic retention time on the sequencing batch treatment of flushed swine manure. *Adv. Environ. Res.* 3(1): 58-73.
- Bicudo J.R., Svoboda I.F. (1995a). Effect of intermittent-cycle extended-aeration treatment on the fate of carbonaceous material in pig slurry. *Bioresource Technol.* 54(1): 53-62.
- Bicudo J.R., Svoboda I.F. (1995b). Effects of intermittent-cycle extended-aeration treatment on the fate of nutrients, metals and bacterial indicators in pig slurry. *Bioresource Technol.* 54(1): 63-71.
- Bicudo J.R., Svoboda I.F. (1995c). Intermittent aeration of pig slurry - farm scale experiments for carbon and nitrogen removal. *Water Sci. Technol.* 32(12): 83-90.
- Boiran B., Couton Y., Germon J.C. (1996). Nitrification and denitrification of liquid lagoon piggery waste in a biofilm infiltration-percolation aerated system (BIPAS) reactor. *Bioresource Technol.* 55(1): 63-77.
- Boixadera J., Teira M.R. (ed.). (2001). *Aplicación Agrícola de Residuos Orgánicos*. 5º Curso EA. Edicions UdL. Lleida.
- Bonazzi G., Piccinini S. (1997). Manure surplus processing at the farm level and in coordinated groups of farms. *In: P. International Workshop Environmentally Friendly Management of Farm Animal Waste*. Sapporo (Japan), 25-29 Nov.
- Bonmatí A. (2001). *Usos de l'Energia Tèrmica per a la Millora del Procés de Digestió Anaeròbia de Purins de Porc i per a la Recuperació de Productes d'Interès*. Tesi doctoral. Universitat de Lleida.
- Bonmatí A., Flotats X. (2003a). Air stripping of ammonia from pig slurry: characterisation and feasibility as a pre- or post-treatment to mesophilic anaerobic digestion. *Waste Manage.* 23(3): 261-272.

- Bonmatí A., Flotats X. (2003b). Pig slurry concentration by vacuum evaporation: influence of previous mesophilic anaerobic digestion process. *J. Air Waste Manage.* 53(1): 21-31.
- Bortone G., Gemelli S., Rambaldi A., Tilche A. (1992). Nitrification, denitrification and biological phosphate removal in sequencing batch reactors treating piggery wastewater. *Water Sci. Technol.* 26(5-6): 977-985.
- Bortone G., Malaspina F., Stante L., Tilche A. (1994). Biological nitrogen and phosphorus removal in an anaerobic/anoxic sequencing batch reactor with separated biofilm nitrification. *Water Sci. Technol.* 30(6): 303-313.
- Broda E. (1977). Two kinds of lithotrophs missing in nature. *Z. Allg. Mikrobiol.* 17(6): 491-493.
- Burton C.H. (1992). A review of the strategies in the aerobic treatment of pig slurry: purpose, theory and method. *J. Agr. Eng. Res.* 53(4): 249-272.
- Burton C.H., Turner C. (2003). *Manure Management: Treatment Strategies for Sustainable Agriculture*. Silsoe Research Institute. Bedford (UK).
- Campos E., Flotats X., Illa J., Magrí A., Palatsi J., Solé F. (2004). *Guia de Tractaments de les Dejeccions Ramaderes*. ARC i DARP, Generalitat de Catalunya. ([http://www.arc-cat.net/ca/altres/purins/guia/pdf/guia\\_dejeccions.pdf](http://www.arc-cat.net/ca/altres/purins/guia/pdf/guia_dejeccions.pdf)).
- Chen M., Kim J.-H., Kishida N., Nishimura O., Sudo R. (2004). Enhanced nitrogen removal using C/N load adjustment and real-time control strategy in sequencing batch reactors for swine wastewater treatment. *Water Sci. Technol.* 49(5-6):309-314.
- Cheng N., Lo K.V., Yip K.H. (1999). pH as a real-time control parameter in swine wastewater treatment process. *Adv. Environ. Res.* 3(2): 166-178.
- Cheng N., Lo K.V., Yip K.H. (2000). Swine wastewater treatment in a two stage sequencing batch reactor using real-time control. *J. Environ. Sci. Heal. B.* 35(3): 379-398.
- Choi E., Eum Y. (2002). Strategy for nitrogen removal from piggery waste. *Water Sci. Technol.* 46(6-7): 347-354.
- Choi E., Eum Y., Gil K.-I., Oa S.-W. (2004). High strength nitrogen removal from nightsoil and piggery wastes. *Water Sci. Technol.* 49(5-6): 97-104.
- Choi E., Kim D., Eum Y., Yun Z., Min K.-S. (2005). Full-scale experience for nitrogen removal from piggery waste. *Water Environ. Res.* 77(4): 381-389.
- Contois D.E. (1959). Kinetics of bacterial growth: relationship between population density and specific growth rate of continuous cultures. *J. Gen. Microbiol.* 21(1): 40-50.
- Danès R., Molina V., Prats I.Ll., Álamos M., Boixadera J., Torres E. (1996). *Manual de Gestió dels Purins i de la seva Reutilització Agrícola*. DMA, JR i DARP de la Generalitat de Catalunya. 2<sup>a</sup> edició. Barcelona.
- DARP, Departament d'Agricultura, Ramaderia i Pesca (2003). Estadístiques ramaderes. *Estadística i Conjuntura Agrària*. 194-195: 88-126.
- DEA, Danish Energy Agency (1992). *Update on Centralized Biogas Plants*. Biomass Section. Copenhagen.
- Demoulin G., Goronszy M.C., Wutscher K., Forsthuber E. (1997). Co-current nitrification/denitrification and biological P-removal in cyclic activated sludge plants by Redox controlled cycle operation. *Water Sci. Technol.* 35(1): 215-244.
- Deng L.-W., Zheng P., Chen Z.-A. (2006). Anaerobic digestion and post-treatment of swine wastewater using IC-SBR process with bypass of raw wastewater. *Process Biochem.* 41(4): 965-969.

- Dennis R.W., Irvine R.L. (1979). Effect of fill: react ratio on sequencing batch biological reactors. *J. Water Pollut. Con. F.* 51(2): 255-263.
- Dochain D., Vanrolleghem P.A. (2001). *Dynamical Modelling and Estimation in Wastewater Treatment Processes*. IWA Publishing. London.
- Dold P.L., Ekama G.A., Marais G.v.R. (1980). A general model for the activated sludge process. *Prog. Water Technol.* 12(6): 47-77.
- Dong X., Tollner E.W. (2003). Evaluation of Anammox and denitrification during anaerobic digestion of poultry manure. *Bioresource Technol.* 86(2): 139-145.
- ECETOC, European Chemical Industry Ecology and Toxicology Centre (1988). *Nitrate and Drinking Water*. Technical Reports, 27. Brussels.
- Edgerton B.D., McNevin D., Wong C.H., Menoud P., Barford J.P., Mitchell C.A. (2000). Strategies for dealing with piggery effluent in Australia: the sequencing batch reactor as a solution. *Water Sci. Technol.* 41(1): 123-126.
- Eum Y., Choi E. (2002). Optimization of nitrogen removal from piggery waste by nitrite nitrification. *Water Sci. Technol.* 45(12): 89-96.
- Eum Y., Oa S.-W., Choi E. (2003). Application of piggery waste to nightsoil plant towards sustainable development. *Water Sci. Technol.* 47(10): 147-153.
- Fernandes L. (1994). Effect of temperature on the performance of an SBR treating liquid swine-manure. *Bioresource Technol.* 47(3): 219-227.
- Fernandes L., McKyes E. (1991). Theoretical and experimental study of a sequential batch reactor treatment of liquid swine manure. *T. ASAE.* 34(2): 597-602.
- Fernandes L., McKyes E., Warith M., Barrington S. (1991). Treatment of liquid swine manure in the sequencing batch reactor under aerobic and anoxic conditions. *Can. Agr. Eng.* 33(2): 373-379.
- Flotats X. (2000). Perspectivas de futuros desarrollos e iniciativas en la gestión y tratamiento de purines. *Retema.* 75: 37-47.
- Flotats X., Bonmatí A., Campos E., Teira M.R. (2000). El proceso de secado de purines en el marco de una gestión integral de residuos ganaderos. *Residuos.* 53: 40-46.
- Flotats X., Campos E. (2001). Hacia la gestión integrada y co-tratamiento de residuos orgánicos. *Retema.* 81: 41-53.
- Flotats X., Campos E., Bonmatí (1998). Tecnologías para la modificación de las características de los residuos: caracterización general de métodos. A: Flotats X., Boixadera J. (ed.). *Aprofitament Agronòmic de Residus Orgànics*. 4<sup>th</sup> Curs EA. Paper Kite. Lleida, 26-28 Oct. 18-42.
- Flotats X., Campos E., Palatsi J. (2004). Concentración de deyecciones ganaderas mediante procesos térmicos. *II Encuentro Internacional Gestión de Residuos Orgánicos*. 28-29 Octubre. Pamplona.
- Flotats X., Gibert V. (2002). Mas el Cros biogas plant. Evaluation of 18 years in operation. P. 7<sup>th</sup> *FAO/SREN-Workshop Anaerobic Digestion for Sustainability in Waste(water)*. Treatment and Re-use. 19-22 May. Moscow. 172-180.
- Flotats X., Palatsi J. (2003). Tecnologías de tratamiento de purines de cerdo. *Nuestra Cabaña.* 323: 48-57.
- Ford M., Fleming R. (2002). *Mechanical Solid-Liquid Separation of Livestock Manure. Literature Review*. Ridgetown College. University of Guelph. Ontario (Canada). ([http://www.ridgetownc.on.ca/Research/documents/fleming\\_separator.pdf](http://www.ridgetownc.on.ca/Research/documents/fleming_separator.pdf)).

- Fux C., Boehler M., Huber P., Brunner I., Siegrist H. (2002). Biological treatment of ammonium-rich wastewater by partial nitrification and subsequent anaerobic ammonium oxidation (anammox) in a pilot plant. *J. Biotechnol.* 99(3): 295-306.
- Fux C., Lange K., Faessler A., Huber P., Grueniger B., Siegrist H. (2003). Nitrogen removal from digester supernatant via nitrite – SBR or SHARON? *Water Sci. Technol.* 48(8): 9-18.
- Galí A., Dosta J., Macé S., Mata-Álvarez J. (2007). Comparison of reject water treatment with nitrification/denitrification via nitrite in SBR and SHARON chemostat process. *Environ. Technol.* 28(2): 173-176.
- Ganigué R., López H., Balaguer M.D., Colprim J. (2007). Partial ammonium oxidation to nitrite of high ammonium content urban landfill leachates. *Water Res.* 41(15): 3317-3326.
- García P.A., Fernández-Polanco F. (1996). Parámetros de operación en sistemas de eliminación de nutrientes. A: Flotats X. (ed.). *Eliminació Biològica de Nutrients en Aigües Residuals*. 2<sup>n</sup> Curs EA. Paper Kite. Lleida, 28-30 Oct. 46-62.
- Gee C.S., Kim J.S. (2004). Nitrite accumulation followed by denitrification using sequencing batch reactor. *Water Sci. Technol.* 49(5-6): 47-55.
- Germirli F., Bortone G., Orhon D., Tilche A. (1993). Fate of residuals in nitrification-denitrification treatment of piggery wastewaters. *Bioresource Technol.* 45(3): 205-211.
- Gonzalo C. (2004). El sistema de tratamiento de purines ABT-CARBOFIL, un sistema de tratamiento de purines homologado, sencillo, eficaz y económico. *Retema*. 99: 32-36.
- Goronszy M.C. (1994). Coupled nitrogen and phosphorus removal in a cyclic activated sludge system. **In:** Horan N.J., Lowe P., Stentiford E.I. (ed.). *Nutrient Removal from Wastewaters*. Technomic Publishing Company, Inc. Lancaster (USA). 347-363.
- Gujer W., Henze M., Mino T., van Loosdrecht M. (1999). Activated Sludge Model No. 3. *Water Sci. Technol.* 39(1): 183-193.
- Haldane J.B.S. (1930). *Enzymes*. Longmans, Green and Co. London.
- Hamamoto Y., Tabata S., Okubo Y. (1997). Development of the intermittent cyclic process for simultaneous nitrogen and phosphorus removal. *Water Sci. Technol.* 35(1): 145-152.
- Han Z., Wu W., Chen Y., Zhu J. (2007). Characteristics of a twice-fed sequencing batch reactor treating swine wastewater under control of aeration intensity. *J. Environ. Sci. Heal. A.* 42(3): 361-370.
- Hanaki K., Wantawin C., Ohgaki S. (1990). Nitrification at low levels of dissolved oxygen with and without organic loading in a suspended-growth reactor. *Water Res.* 24(3): 297-302.
- Hellinga C., Schellen A.A.J.C., Mulder J.W., van Loosdrecht M.C.M., Heijnen J.J. (1998). The SHARON process: an innovative method for nitrogen removal from ammonium-rich waste water. *Water Sci. Technol.* 37(9): 135-142.
- Hellinga C., van Loosdrecht M.C.M., Heijnen J.J. (1999). Model based design of a novel process for nitrogen removal from concentrated flows. *Math. Comp. Mod. Dyn.* 5(4): 351-371.
- Henze M., Grady C.P.L., Gujer W., Marais G.v.R., Matsuo T. (1987). *Activated Sludge Model No.1*. IAWPRC Scientific and Technical Report, 1. London.
- Henze M., Gujer W., Mino T., Matsuo T., Wentzel M.C., Marais G.v.R. (1995a). *Activated Sludge Model No.2*. IAWQ Scientific and Technical Report, 3. London.
- Henze M., Gujer W., Mino T., Matsuo T., Wentzel M.C., Marais G.v.R., van Loosdrecht M.C.M. (1999). Activated Sludge Model No.2d, ASM2d. *Water Sci. Technol.* 39(1): 165-182.

- Henze M., Harremoës P., Jansen J.I.C., Arvin E. (1995b). *Wastewater Treatment. Biological and Chemical Processes*. Springer-Verlag. Berlin.
- Humenik F.J., Rice J.M., Baird C.L., Koelsch R. (2004). Environmentally superior technologies for swine waste management. *Water Sci. Technol.* 49(5-6): 15-22.
- Hur H.W., Park S.K., Chung K.Y., Kang H., Lee S.I. (2004). Nitrogen and phosphorus removal from swine wastewater by intermittently aerated dynamic-flow system. *Water Sci. Technol.* 49(5-6): 367-378.
- Hwang I.S., Min K.S., Choi E., Yun Z. (2005). Nitrogen removal from piggery waste using the combined SHARON and ANAMMOX process. *Water Sci. Technol.* 52(10-11): 487-494.
- Hwang I.S., Min K.S., Choi E., Yun Z. (2006). Resource recovery and nitrogen removal from piggery waste using the combined anaerobic processes. *Water Sci. Technol.* 54(8): 229-236.
- Irvine R.L., Ketchum L.H. (1989). Sequencing batch reactors for biological wastewater treatment. *Crit. Rev. Environ. Contr.* 18(4): 255-294.
- Irvine R.L., Miller G., Bhamrah A.S. (1979). Sequencing batch treatment of wastewaters in rural areas. *J. Water Pollut. Con. F.* 51(2): 244-254.
- Irvine R.L., Wilderer P.A., Flemming H.C. (1997). Controlled unsteady state processes and technologies - an overview. *Water Sci. Technol.* 35(1): 1-10.
- Jenicek P., Svehla P., Zabranska J., Dohanyos M. (2004). Factors affecting nitrogen removal by nitrification/denitrification. *Water Sci. Technol.* 49(5-6): 73-79.
- Jetten M.S.M., Strous M., van de Pas-Schoonen K.T., Schalk J., van Dongen U.G.J.M., van de Graaf, A.A., Logemann S., Muyzer G., van Loosdrecht M.C.M., Kuenen J.G. (1999). The anaerobic oxidation of ammonium. *FEMS Microbiol. Rev.* 22(5): 421-437.
- Jetten M.S.M., Wagner M., Fuerst J., van Loosdrecht M., Kuenen G., Strous M. (2001). Microbiology and application of the anaerobic ammonium oxidation ('anammox') process. *Curr. Opin. Biotech.* 12(3): 283-288.
- Johansen N.H., Andersen J.S., Jansen J.I.C. (1997). Optimum operation of a small sequencing batch reactor for BOD and nitrogen removal based on on-line OUR-calculation. *Water Sci. Technol.* 35(6): 29-36.
- Jones W.L., Wilderer P.A., Schroeder E.D. (1990). Operation of a three-stage SBR system for nitrogen removal from wastewater. *Res. J. Water Pollut. C.* 62(3): 268-274.
- Katsogiannis A.N., Kornaros M., Lyberatos G. (2003). Enhanced nitrogen removal in SBRs bypassing nitrate generation accomplished by multiple aerobic/anoxic phase pairs. *Water Sci. Technol.* 47(11): 53-59.
- Kim C.W., Choi M.W., Ha J.Y., Lee H.G., Park T.J. (2000a). Optimization of operating mode for sequencing batch reactor (SBR) treating piggery wastewater with high nitrogen. *In: P. IWA 2<sup>nd</sup> International Symposium on Sequencing Batch Reactor Technology*. Narbonne (France), 10-12 Jul. Vol. 1: 190-198.
- Kim D.-H., Choi E., Yun Z., Kim S.-W. (2004a). Nitrogen removal from piggery waste with anaerobic pretreatment. *Water Sci. Technol.* 49(5-6): 165-171.
- Kim J.-H., Chen M., Kishida N., Sudo R. (2004b). Integrated real-time control strategy for nitrogen removal in swine wastewater treatment using sequencing batch reactors. *Water Res.* 38(14-15): 3340-3348.
- Kim J.-H., Nishimura O., Xu K.-Q., Yamada K., Sudo R. (2000b). Protozoan populations in sequencing batch reactor used for swine wastewater treatment – a case study in pilot plant experiment. *In: P. IWA 2<sup>nd</sup> International Symposium on Sequencing Batch Reactor Technology*. Narbonne (France), 10-12 Jul. Vol. 1: 30-37.



- Kishida N., Kim J.-H., Chen M., Sasaki H., Sudo R. (2003). Effectiveness of oxidation-reduction potential and pH as monitoring and control parameters for nitrogen removal in swine wastewater treatment by sequencing batch reactors. *J. Bioesci. Bioeng.* 96(3): 285-290.
- Kishida N., Kim J.-H., Kimochi Y., Nishimura O., Sasaki H., Sudo R. (2004). Effect of C/N ratio on nitrous oxide emission from swine wastewater treatment process. *Water Sci. Technol.* 49(5-6): 359-371.
- Knowles R. (1982). Denitrification. *Microbiol. Rev.* 46(1): 43-70.
- Lacalle M.L., Villaverde S., García P., Fernández-Polanco F. (1999). Nitrificación y desnitrificación de aguas de alta carga en un sistema SBR con ciclos cortos de aireación. **En:** *Feria Internacional del Medio Ambiente (PROMA '99). VI Congreso de Ingeniería Ambiental. Aire-Agua. 23-25 Feb. Bilbao.*
- Lee S.-I., Park J.-H., Ko K.-B., Koopman B. (1997). Effect of fermented swine wastes on biological nutrient removal in sequencing batch reactors. *Water Res.* 31(7): 1807-1812.
- Lekuona A. (2004). Planta de tratamiento de purines de Egiluze. *Retema.* 103: 20-24.
- Liao C.-M., Maekawa T. (1994). Nitrification/denitrification in an intermittent aeration process for swine wastewater. *J. Environ. Sci. Heal. B.* 29(5): 1053-1078.
- Liao C.-M., Maekawa T., Chiang H.C., Wu C.F. (1993). Removal of nitrogen and phosphorus from swine wastewater by intermittent aeration processes. *J. Environ. Sci. Heal. B.* 28(3): 335-374.
- Liao C.-M., Maekawa T., Feng X.-D. (1995). Nitrogen and phosphorus removal from swine wastewater by ammonium crystallization and intermittent aeration process. *J. Environ. Sci. Heal. B.* 30(5): 733-758.
- Litchfield C.D. (1991). Practices, potential, and pitfalls in the application of biotechnology to environmental problems. **In:** Saylor G.S., Fox R., Blackburn J. (ed.). *Environmental Biotechnology for Waste Treatment. Environmental Science Research*, vol. 41. Plenum Press. New York (USA). 147-158.
- Llagostera R., Pigem J., Salgot M. (2005). Tratamiento avanzado de purines. Tecnología utilizada en la planta de Sant Climent de Peralta. *Ingeniería Química.* 425: 148-150.
- Lo K.V., Cheuk W.W.L., Tsai C.-T. (2004). A comparison of swine wastewater treatment using real-time and fixed-time two-stage sequencing batch reactors. *J. Environ. Sci. Heal. B.* 39(3): 483-490.
- Lo K.V., Liao P.H. (1986). Anaerobic-aerobic biological treatment of screened dairy manure. *Biomass.* 10(3): 187-193.
- Lo K.V., Liao P.H. (1995). Comparison between conventional and fixed film sequencing batch reactors in the treatment of screened dairy manure. *Can. Agr. Eng.* 37(4): 335-337.
- Lo K.V., Liao P.H. (2007). A full-scale sequencing batch reactor system for swine wastewater treatment. *J. Environ. Sci. Heal. B.* 42(2): 237-240.
- Lo K.V., Liao P.H., van Kleek R.J. (1991). A full-scale sequencing batch reactor treatment of dilute swine wastewater. *Can. Agr. Eng.* 33(1): 193-195.
- Mace S., Mata-Alvarez J. (2002). Utilization of SBR technology for wastewater treatment: an overview. *Ind. Eng. Chem. Res.* 41(23): 5539-5553.
- Maekawa T., Liao C.-M., Feng X.-D. (1995). Nitrogen and phosphorus removal for swine wastewater using intermittent aeration batch reactor followed by ammonium crystallization process. *Water Res.* 29(12): 2643-2650.
- Magrí A. (2000). *Tractament Biològic de la Fracció Líquida de Purins de Porc Mitjançant un Reactor Discontinu Seqüencial (SBR) amb l'Objectiu d'Eliminar Matèria Orgànica, Nitrogen i Fòsfor.* Projecte Final de Carrera. Universitat de Lleida.

- Magrí A., Flotats X. (2000a). Biological treatment of the liquid fraction of pig slurry in a sequencing batch reactor. **In:** *P. IWA 2<sup>nd</sup> International Symposium on Sequencing Batch Reactor Technology*. Narbonne (France), 10-12 Jul. Vol. 2: 132-135.
- Magrí A., Flotats X. (2000b). Tratamiento de la fracción líquida de purines de cerdo mediante un reactor discontinuo secuencial (SBR). *Residuos*. 57: 84-88.
- Maurer M., Boller M. (1999). Modelling of phosphorus precipitation in wastewater treatment plants with enhanced biological phosphorus removal. *Water Sci. Technol.* 39(1): 147-163.
- McCartney D.M., Oleszkiewicz J.A. (1990). Carbon and nutrient removal in a sequencing batch reactor at low temperatures. *Environ. Technol.* 11(2): 99-112.
- Mével G., Prieur D. (2000). Heterotrophic nitrification by a thermophilic *Bacillus* species as influenced by different culture conditions. *Can. J. Microbiol.* 46(5): 465-473.
- Minoves M., Dosta J., Galí A., Mata-Álvarez (2006a). Modelling and simulation, using a modified ASM2d model, of a nitrification/denitrification process in an SBR treating the liquid fraction of anaerobically digested piggery wastewater. **In:** *P. 7<sup>th</sup> International Symposium on Waste Management Problems in Agro-Industries*. Amsterdam, 25-27 September.
- Minoves M., Galí A., Dosta J., Mata-Álvarez (2006b). Optimisation of a nitrification-denitrification process via nitrite in an SBR for the treatment of the liquid fraction of mesophilic digested piggery wastewater. **In:** *P. 7<sup>th</sup> International Symposium on Waste Management Problems in Agro-Industries*. Amsterdam, 25-27 September.
- Monod J. (1949). The growth of bacterial cultures. *Annu. Rev. Microbiol.* 3: 371-394.
- Mulder A., van de Graaf A.A., Robertson L.A., Kuenen J.G. (1995). Anaerobic ammonium oxidation discovered in a denitrifying fluidized bed reactor. *FEMS Microbiol. Ecol.* 16(3): 177-183.
- Münch E.V., Lant P., Keller J. (1996). Simultaneous nitrification and denitrification in bench-scale sequencing batch reactors. *Water Res.* 30(2): 277-284.
- Musvoto E.V., Ekama G.A., Wentzel M.C., Loewenthal R.E. (2000a). Extension and application of the three-phase weak acid/base kinetic model to the aeration treatment of anaerobic digester liquors. *Water SA*. 26(4): 417-438.
- Musvoto E.V., Wentzel M.C., Ekama G.A. (2000b). Integrated chemical-physical processes modelling – I. Development of a kinetic-based model for weak acid/base systems. *Water Res.* 34(6): 1857-1867.
- Musvoto E.V., Wentzel M.C., Ekama G.A. (2000c). Integrated chemical-physical processes modelling – II. Simulating aeration treatment of anaerobic digester supernatants. *Water Res.* 34(6): 1868-1880.
- Novák L., Larrea L., Wanner J. (1995). Mathematical model for soluble carbonaceous substrate biosorption. *Water Sci. Technol.* 31(2): 67-77.
- Obaja D., Macé S., Costa J., Sans C., Mata-Alvarez J. (2003). Nitrification, denitrification and biological phosphorus removal in piggery wastewater using a sequencing batch reactor. *Bioresource Technol.* 87(1): 103-111.
- Obaja D., Macé S., Mata-Alvarez J. (2005). Biological nutrient removal by a sequencing batch reactor (SBR) using an internal organic carbon source in digested piggery wastewater. *Bioresource Technol.* 96(1): 7-14.
- Osada T., Haga K., Harada Y. (1991). Removal of nitrogen and phosphorus from swine wastewater by the activated sludge units with the intermittent aeration process. *Water Res.* 25(11): 1377-1388.
- Osada T., Kuroda K., Yonaga M. (1995). Reducing nitrous oxide gas emissions from fill-and-draw type activated sludge process. *Water Res.* 29(6): 1607-1608.

- Palis J.C., Irvine R.L. (1985). Nitrogen removal in a low-loaded single tank sequencing batch reactor. *J. Water Pollut. Con. F.* 57(1): 82-86.
- Pambrun V., Paul E., Spérandio M. (2006). Modeling the partial nitrification in sequencing batch reactor for biomass adapted to high ammonia concentrations. *Biotechnol. Bioeng.* 95(1): 120-131.
- Peng Y., Song X., Peng C., Li J., Chen Y. (2004). Biological nitrogen removal in SBR bypassing nitrate generation accomplished by chlorination and aeration time control. *Water Sci. Technol.* 49(5-6): 295-300.
- Piva G., Prandini A., Mortiacchini M. (1993). La alimentación como medio para reducir la acción contaminante de las deyecciones porcinas. **En:** Fundación "la Caixa" (ed.). *Residuos Ganaderos*. Editorial Aedos. Barcelona. 119-129.
- Plósz B.G., Jobbágy A., Grady C.P.L. (2003). Factors influencing deterioration of denitrification by oxygen entering an anoxic reactor through the surface. *Water Res.* 37(4): 853-863.
- Pollice A., Tandoi V., Lestingi C. (2002). Influence of aeration and sludge retention time on ammonium oxidation to nitrite and nitrate. *Water Res.* 36(10): 2541-2546.
- Poo K.-M., Im J.-H., Ko J.-H., Kim Y.-J., Woo H.-J., Kim C.-W. (2005). Control and nitrogen load estimation of aerobic stage in full-scale sequencing batch reactor to treat strong nitrogen swine wastewater. *Korean J. Chem. Eng.* 22(5): 666-670.
- Poo K.M., Jun B.H., Lee S.H., Im J.H., Woo H.J., Kim C.W. (2004). Treatment of strong nitrogen swine wastewater in a full-scale sequencing batch reactor. *Water Sci. Technol.* 49(5-6): 315-323.
- Porrà A., Mujeriego R. (1998). Eines per a la gestió i el control de les aplicacions. **En:** Flotats X., Boixadera J. (ed.). *Aprofitament Agronòmic de Residus Orgànics*. 4<sup>th</sup> Curs EA. Paper Kite. Lleida, 26-28 Oct. 215-230.
- Porta J., López-Acevedo M., Roquero C. (1994). *Edafología para la Agricultura y el Medio Ambiente*. Ediciones Mundi-Prensa. Madrid.
- Puig S., Vives M.T., Corominas Ll., Balaguer M.D., Colprim J. (2004). Wastewater nitrogen removal in SBRs, applying a step-feed strategy: from lab-scale to pilot-plant operation. *Water Sci. Technol.* 50(10): 89-96.
- Ra C.S., Lo K.V., Mavinic D.S. (1998). Real-time control of two-stage sequencing batch reactor system for the treatment of animal wastewater. *Environ. Technol.* 19(4): 343-356.
- Ra C.S., Lo K.V., Mavinic D.S. (1999). Control of a swine manure treatment process using a specific feature of oxidation reduction potential. *Bioresource Technol.* 70(2): 117-127.
- Ra C.S., Lo K.V., Shin J.S., Oh J.S., Hong B.J. (2000). Biological nutrient removal with an internal organic carbon source in piggery wastewater treatment. *Water Res.* 34(3): 965-973.
- Randall C.W., Barnard J.L., Stensel H.D. (1992). Design and retrofit of wastewater treatment plants for biological nutrient removal. **In:** Eckenfelder W.W., Malina J.F., Patterson J.W. (ed.). *Water Quality Management Library*, vol. 5. Technomic Publishing Company Inc. Lancaster (USA).
- Rodríguez J. (2001). TRACJUSA: planta de tratamiento de purines con producción de biogás y cogeneración asociada de 16,3 MW en Juneda (Lleida). *InfoPOWER*. 34: 19-45.
- Rulkens W.H., Klapwijk A., Willers H.C. (1998). Recovery of valuable nitrogen compounds from agricultural liquid wastes: potential possibilities, bottlenecks and future technological challenges. *Environ. Pollut.* 102(S1): 727-735.
- Serralta J., Ferrer J., Borrás L., Seco A. (2004). An extension of ASM2d including pH calculation. *Water Res.* 38(19): 4029-4038.
- Sharma B., Ahlert R.C. (1977). Nitrification and nitrogen removal. *Water Res.* 11(10): 897-925.

- Silverstein J.A., Schroeder E.D. (1983). Performance of SBR activated sludge processes with nitrification/denitrification. *J. Water Pollut. Con. F.* 55(4): 377-384.
- Sliekers A.O., Derwort N., Campos-Gomez J.L., Strous M., Kuenen J.G., Jetten M.S.M. (2002). Completely autotrophic nitrogen removal over nitrite in one single reactor. *Water Res.* 36(10): 2475-2482.
- Smith M.P.W., Evans M.R. (1982). The effects of low dissolved oxygen tension during the aerobic treatment of piggery slurry in completely mixed reactors. *J. Appl. Bacteriol.* 53(1): 117-126.
- Sözen S., Orhon D. (1999). The effect of nitrite correction on the evaluation of the rate of nitrate utilization under anoxic conditions. *J. Chem. Technol. Biot.* 74(8): 790-800.
- Spanjers H., Vanrolleghem P.A., Olsson G., Dold P.L. (1998). *Respirometry in Control of the Activated Sludge Process: Principles*. IAWQ Scientific and Technical Report, 7. London.
- Strous M., Fuerst J.A., Kramer E.H.M., Logemann S., Muyzer G., van de Pas-Schoonen K., Webb R., Kuenen J.G., Jetten M.S.M. (1999). Missing lithotroph identified as new planctomycete. *Nature.* 400(6743): 446-449.
- Strous M., Heijnen J.J., Kuenen J.G., Jetten M.S.M. (1998). The sequencing batch reactor as a powerful tool for the study of slowly growing anaerobic ammonium-oxidizing microorganisms. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 50(5): 589-596.
- Strous M., Van Gerven E., Zheng P., Kuenen J.G., Jetten M.S.M. (1997). Ammonium removal from concentrated waste streams with the anaerobic ammonium oxidation (ANAMMOX) process in different reactor configurations. *Water Res.* 31(8): 1955-1962.
- Su J.-J., Kung C.-M., Lin J., Lian W.-C., Wu J.-F. (1997). Utilization of sequencing batch reactor for *in situ* piggery wastewater treatment. *J. Environ. Sci. Heal. A.* 32(2): 391-405.
- Su J.-J., Lian W.-C., Wu J.-F. (1999). Studies on piggery wastewater treatment by a full-scale sequencing batch reactor after anaerobic fermentation. *Chung-Hua Nungxue Huibao.* 188: 47-58.
- Tchobanoglous G., Burton F.L., Stensel H.D. (2003). *Wastewater Engineering. Treatment and Reuse*. Metcalf & Eddy, Inc. McGraw-Hill. 4<sup>th</sup> edition. New York (USA).
- Teira M.R., Flotats X., Casañé A., Magrí A., Martín P., Montané L., Tarradas J., Campos E., Bonmatí A. (1999). A case study on livestock waste management: Juncosa de les Garrigues (Catalonia, Spain). **En: UPCT, Jornadas Internacionales de Ingeniería Ambiental.** Cartagena, 9-10 Sep.
- Teira-Esmatges M.R., Flotats X. (2003). A method for livestock waste management planning in NE Spain. *Waste Manage.* 23(10): 917-932.
- Third K.A., Sliemers A.O., Kuenen J.G., Jetten M.S.M. (2001). The CANON system (Completely Autotrophic Nitrogen-removal Over Nitrite) under ammonium limitation: interaction and competition between three groups of bacteria. *Syst. Appl. Microbiol.* 24(4): 588-596.
- Tilche A., Bacilieri E., Bortone G., Malaspina F., Piccinini S., Stante L. (1999). Biological phosphorus and nitrogen removal in a full scale sequencing batch reactor treating piggery wastewater. *Water Sci. Technol.* 40(1): 199-206.
- Tilche A., Bortone G. (1992). Depurazione biologica e recupero di biogas da liquami suinicoli. *Supplemento a l'Informatore Agrario.* 18: 51-55.
- Tilche A., Bortone G., Malaspina F., Piccinini S., Stante L. (2001). Biological nutrient removal in a full-scale SBR treating piggery wastewater: results and modelling. *Water Sci. Technol.* 43(3): 363-371.
- Urbano P. (1992). *Tratado de Fitotecnia General*. Ediciones Mundi-Prensa. 2<sup>a</sup> edición. Madrid.

- U.S. EPA, United States Environmental Protection Agency (1998). *NOx. How Nitrogen Oxides Affect The Way We Live and Breathe*. EPA-456/F-98-005.
- van Dongen L.G.J.M., Jetten M.S.M., van Loosdrecht M.C.M. (2001a). *The Combined Sharon/Anammox process. A Sustainable Method for N-Removal from Sludge Water*. STOWA, IWA Publishing. London.
- van Dongen U., Jetten M.S.M., van Loosdrecht M.C.M. (2001b). The SHARON-Anammox process for treatment of ammonium rich wastewater. *Water Sci. Technol.* 44(1): 153-160.
- Van Hulle S.W.H., Volcke E.I.P., López-Teruel J., Donckels B., van Loosdrecht M.C.M., Vanrolleghem P.A. (2004). Influence of temperature and pH on the kinetics of the SHARON nitrification process. **In:** *P. IWA 4<sup>th</sup> World Water Congress and Exhibition*. Marrakech (Morocco), 19-24 Sep. (on CD-ROM).
- Vives M.T. (2004). *SBR Technology for Wastewater Treatment: Suitable Operational Conditions for Nutrient Removal*. Tesi doctoral. Universitat de Girona.
- Volcke E.I.P. (2006). *Modelling, Analysis and Control of Partial Nitrification in a SHARON Reactor*. PhD thesis. Ghent University (Belgium).
- Volcke E.I.P., Hellinga C., Van Den Broeck S., van Loosdrecht M.C.M., Vanrolleghem P.A. (2002). Modelling the SHARON process in view of coupling with ANAMMOX. **In:** *P. Politechnika Gdańska 1<sup>st</sup> International Conference on Technology, Automation and Control of Wastewater and Drinking Water Systems (TiASWiK'02)*. Gdansk-Sobieszewo (Poland), 19-21 Jun. 65-72.
- Waki M., Tokutomi T., Yokoyama H., Tanaka Y. (2007). Nitrogen removal from animal waste treatment water by anammox enrichment. *Bioresource Technol.* 98(14): 2775-2780.
- Wett B., Rauch W. (2003). The role of inorganic carbon limitation in biological nitrogen removal of extremely ammonia concentrated wastewater. *Water Res.* 37(5): 1100-1110.
- Wild D., von Schulthess R., Gujer W. (1995). Structured modelling of denitrification intermediates. *Water Sci. Technol.* 31(2): 45-54.
- Wilderer P.A., Irvine R.L., Goronszy M.C. (ed.) (2001). *Sequencing Batch Reactor Technology*. IWA Scientific and Technical Report, 10. London.
- Willers H.C., ten Have P.J.W., Derikx P.J.L., Arts M.W. (1993). Temperature-dependency of nitrification and required anoxic volume for denitrification in the biological treatment of veal calf manure. *Bioresource Technol.* 43(1): 47-52.
- Wong S.H., Choi C.C. (1989). Pilot scale aerobic sequencing batch reactor for pig waste treatment. *J. Inst. Water Env. Man.* 3(1): 75-81.
- Wong S.H., Wu M.W., Choi C.C. (1990). Upgrading an aerated lagoon to a sequencing batch reactor for piggery waste treatment. *Biol. Waste.* 34(2): 113-122.
- Wun-Jern N. (1987). Aerobic treatment of piggery wastewater with the sequencing batch reactor. *Biol. Waste.* 22(4): 285-294.
- Yang P.Y., Gan C. (1998). An on-farm swine waste management system in Hawaii. *Bioresource Technol.* 65(1-2): 21-27.
- Yang P.Y., Wang Z. (1999). Integrating an intermittent aerator in a swine wastewater treatment system for land-limited conditions. *Bioresource Technol.* 69(3): 191-198.
- Yu H.Q., Gu G.W., Song L.P. (1996). The effect of fill mode on the performance of sequencing batch reactors treating various wastewaters. *Bioresource Technol.* 58(1): 49-55.
- Yu R.-F., Liaw S.-L., Chang C.-N., Lu H.-J., Cheng W.-Y. (1997). Monitoring and control using on-line ORP on the continuous-flow activated sludge batch reactor system. *Water Sci. Technol.* 35(1): 57-66.

- Yun Z., Jung Y.-H., Lim B.-R., Choi E., Min K.S. (2004). The stability of nitrite nitrification with strong nitrogenous wastewater: effects of organic concentration and microbial diversity. *Water Sci. Technol.* 49(5-6): 89-96.
- Zhang Z., Zhu J., King J., Li W. (2006). A two-step feed SBR for treating swine manure. *Process Biochem.* 41(4): 892-900.
- Zhu J., Zhang Z., Miller C. (2005). Simultaneous removals of nutrient and organic matter in liquid swine manure using a lab-scale sequencing batch reactor. **In:** *P. Symposium State of the Science Animal Manure and Waste Management*. San Antonio (USA), 5-7 Jan.
- Zhu J., Zhang Z., Miller C. (2006). A laboratory scale sequencing batch reactor with the addition of acetate to remove nutrient and organic matter in pig slurry. *Biosystems Eng.* 93(4): 437-446.

CAPÍTOL 2

## **DESENVOLUPAMENT DEL MODEL MONPURDIS**

---

**Model per a l'eliminació biològica de nitrogen de la fracció líquida de purins  
indistintament de la càrrega aplicada**

## 2.1. OBJECTIUS

Desenvolupar i implementar un model matemàtic per tal de simular el tractament de la fracció líquida de purins orientat a l'eliminació de nitrogen mitjançant nitrificació-desnitrificació. El model haurà de ser suficientment flexible com per a adaptar-se a un ampli rang de càrrega nitrogenada. Així mateix, haurà de considerar fenòmens de precipitació de sals i transferència líquid-gas. Degut a la importància del pH, caldrà que el model sigui capaç de predir la seva evolució. Inicialment, el model considerarà un reactor SBR com a sistema de tractament.

## 2.2. MODELITZACIÓ MATEMÀTICA: EINA INTEGRADORA DEL CONEIXEMENT

Els models matemàtics s'han convertit en una eina bàsica per augmentar la comprensió dels mecanismes de depuració biològica. En aquest sentit, la modelització permet crear un camp de comunicació comú, orientar el disseny experimental, avaluar resultats, contrastar hipòtesis, revelar relacions entre variables, preveure l'evolució del sistema i, en definitiva, dissenyar processos de tractament així com estratègies de gestió optimitzats.

Els diferents models de fangs activats de la nissaga ASMx -*Activated Sludge Models*- (Henze *et al.*, 2000), ampliacions d'aquests (Andreottola *et al.*, 1997; Plósz *et al.*, 2003) i treballs específics de modelització del procés SHARON (*Single reactor High Ammonia Removal Over Nitrite*) (Hellings *et al.*, 1998; 1999; Volcke *et al.*, 2002; Van Hulle *et al.*, 2004) seran la base per al desenvolupament d'un nou model que permeti simular el tractament biològic de la fracció líquida de purins (FLP) orientat a l'eliminació de nitrogen indistintament de quina sigui la càrrega aplicada.

El pH és considera com a una de les variables de control més importants en un sistema de depuració biològic (Serralta *et al.*, 2004). El seu valor condiciona la disponibilitat de substrats, l'existència de fenòmens d'inhibició, la precipitació de sals i la transferència de gasos. Així doncs, amb l'objectiu de simular l'evolució dinàmica d'aquest paràmetre, es considera necessària la seva modelització.

La modelització del pH fa necessària la incorporació dels principals equilibris àcid-base existents en un medi aquós i que estan relacionats amb el tractament biològic de nitrificació-desnitrificació (NDN). Amb la incorporació dels equilibris químics, serà possible estimar la concentració dels diferents estats d'ionització dels components solubles del model. Cal tenir en compte que, el valor de les constants d'equilibri es veu afectat per la temperatura, el pH i la força iònica del medi, tal i com es descriu a Snoeyink i Jenkins (2003). La incorporació dels equilibris de solubilitat també permetrà modelitzar fenòmens de precipitació associats al tractament biològic. Les referències Musvoto *et al.* (2000a; 2000b i 2000c) il·lustren aquest plantejament. Menció especial mereix la formació d'estruvita ( $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ ), doncs suposa la fixació del nitrogen en forma de sal mineral. La precipitació d'aquest mineral ha estat modelitzada de manera específica per nombrosos autors (Buchanan *et al.*, 1994; Loewenthal *et al.*, 1994; Ohlinger *et al.*, 1998; Doyle i Parsons, 2002).



Finalment, el model també inclourà processos físics de transferència líquid-gas, que s'explicaran d'acord amb la teoria de la doble capa descrita a Tchobanoglous *et al.* (2003), i que és usualment utilitzada en treballs de modelització.

En quant al sistema de tractament, la tecnologia dels SBR (*Sequencing Batch Reactor*) va ser desenvolupada durant la dècada dels 70 per al tractament d'aigües residuals (Irvine i Ketchum 1989; Wilderer *et al.*, 2001) per bé que les bases conceptuals són conegudes des de principis del segle XX. Els avenços tecnològics en el camp del control han permès que aquests sistemes de flux discontinu s'hagin convertit en una alternativa vàlida i en ocasions més avantatjosa que els sistemes convencionals de flux continu. Els SBR es caracteritzen per un funcionament de flux discontinu i volum de reacció variable. La seva operació es basa en una seqüència de tractament (cicle) que es repeteix al llarg del temps. Aquest funcionament cíclic els proporciona una gran flexibilitat per adaptar-se a diferents modalitats de tractament i en concret a l'eliminació de nutrients. Cada cicle comprèn una sèrie d'etapes que es succeeixen en el temps i que en ocasions poden sobreposar-se segons les necessitats del procés. Les etapes de què consta un cicle són: emplenat, reacció, decantació, buidat i espera.

## 2.3. BALANÇ DE MATÈRIA

Es planteja un model matemàtic format per  $n$  components ( $1 \leq i \leq n$ ) que es veuen afectades per  $m$  processos ( $1 \leq j \leq m$ ). Per tal d'avaluar el comportament d'aquestes components cal aplicar l'equació general d'un balanç de matèria (Eq. 2.1):

$$\text{Acumulació} = \text{Entrada} - \text{Sortida} \pm \text{Reacció} \quad (\text{Eq. 2.1})$$

Els SBR són sistemes discontinus de biomassa suspesa. Durant l'etapa de reacció, suposant emplenat simultani i que no existeix buidat d'efluent ni purga de fangs, les Equacions Diferencials Ordinàries (EDOs) que regeixen l'evolució del sistema es defineixen segons les Eq. 2.2-2.3 (volum i concentracions). S'assumeix una distribució uniforme de concentracions en tot moment, i per tant, condicions de mescla perfecta.

$$\frac{dV_L}{dt} = Q_E \quad (\text{Eq. 2.2})$$

$$\frac{d(V_L \cdot C_i)}{dt} = C_{i,E} \cdot Q_E + r_i \cdot V_L \quad (\text{Eq. 2.3})$$

On:

- $V_L$ : volum de líquid en el reactor, [l]
- $Q_E$ : cabal d'entrada, [l d<sup>-1</sup>]
- $C_{i,E}$ : concentració de la component  $i$  en el cabal d'entrada, [mg l<sup>-1</sup>] o [mol l<sup>-1</sup>]
- $C_i$ : concentració de la component  $i$  dins el reactor, [mg l<sup>-1</sup>] o [mol l<sup>-1</sup>]
- $r_i$ : terme de generació de la component  $i$ , [mg l<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup>] o [mol l<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup>]

A partir de les dues equacions anteriors pot establir-se que l'evolució temporal de la concentració de la component  $i$  (excepte protons) dins el reactor estarà regida per la Eq. 2.4.

Notar que, si no existeix entrada ( $Q_E = 0$ ) la variació temporal de la concentració coincideix amb el terme de reacció.

$$\frac{dC_i}{dt} = (C_{i,E} - C_i) \cdot \frac{Q_E}{V_L} + r_i \quad (\text{Eq. 2.4})$$

El terme de reacció del balanç de matèria per a la component  $i$  es calcula a partir de la Eq. 2.5, essent  $v_{ji}$  [ $\text{g g}^{-1} i_0$ ] la matriu de coeficients estequiomètrics i  $\rho_j$  [ $\text{mg l}^{-1} \text{d}^{-1}$ ] el vector de velocitats de procés. Es defineix  $i_0$  com la component de model en què es basa l'estequiometria del procés  $j$  ( $v_{ji0} = \pm 1$ ). Quan  $r_i$  prengui valors negatius es parlarà de consum enlloc de generació.

$$r_i = \sum_{j=1}^m v_{ji} \cdot \rho_j \quad (\text{Eq. 2.5})$$

En els processos biològics considerats s'aplica l'equació de conservació (Eq. 2.6) per als materials DQO, C, N, P i SST, essent  $i_{c,i}$  [ $\text{g g}^{-1}$ ] un factor de conversió per tal de convertir les unitats del material  $i$  a unitats del material  $c$ . En quant a la resta de processos, no s'aplica aquesta equació.

$$\sum v_{ji} \cdot i_{c,i} = 0 \quad (\text{Eq. 2.6})$$

No s'aplica l'equació de conservació per a la component protons, doncs  $[\text{H}^+]$  dins el reactor es calcula a partir del balanç de càrregues. Més endavant es plantejarà una EDO, inicialment proposada per Campos (2001), per tal d'avaluar el comportament d'aquesta component.

L'etapa de decantació es caracteritza per una sedimentació dels fangs biològics dins el propi reactor. Durant aquesta fase es considera que tots els termes del balanç de matèria són zero. Finalment, en les etapes de buidat i espera el terme de generació manté un valor nul i, per tant, el terme d'acumulació s'igualava amb el de sortida canviat de signe.

## 2.4. DESCRIPCIÓ DEL MODEL MONPURDIS

A continuació es descriu el model desenvolupat per a la simulació del tractament de la fracció líquida de purins orientat a l'eliminació de nitrogen i que ha estat batejat amb l'acrònim MONPURDIS (MOdel per a l'eliminació biològica de Nitrogen de la fracció líquida de PURins inDISTintament de la càrrega aplicada). Com a sistema de tractament, inicialment es considera un reactor del tipus SBR. Es tracta d'un model format per  $n = 20$  components i  $m = 19$  processos. Les components del model es detallen a la Taula 2.1. A nivell de terminologia, parlar de components equival a fer-ho de variables d'estat. A la Taula 2.2 es presenten els diferents processos considerats així com les cinètiques corresponents.

### 2.4.1. Components

El model es presenta d'acord amb la nomenclatura utilitzada en els models de la família ASMx: les components solubles s'identifiquen amb una  $S$  i les components particulades amb

una  $X$ . S'assumeix que les components particulades poden separar-se del líquid mescla per decantació, a diferència de les components solubles. Tal i com es detalla més endavant, algunes de les components solubles agrupen alhora espècies químiques amb diferent càrrega elèctrica. Les components particulades es consideren neutres, sense càrrega elèctrica.

La inclusió en el model de les components carboni inorgànic  $S_{CI}$ , i protons  $S_H$  possibilita, a diferència dels models ASMx, que l'alcalinitat no sigui considerada com a component. Aquest nou enfocament permet simular de manera més exacta la realitat dels processos que tenen lloc en una instal·lació de tractament, així com la incorporació en el model del càlcul del pH. El valor inicial de  $S_H$  es calcularà a partir del pH.

Taula 2.1. Components del model.

Components	Definició	Unitats	Espècies químiques incloses
<b>Solubles</b> ( $n_s = 13$ )			
1. $S_{O_2}$	Oxigen dissolt	mg O <sub>2</sub> l <sup>-1</sup>	O <sub>2</sub>
2. $S_{CI}$	Carboni inorgànic	mg C l <sup>-1</sup>	CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
3. $S_I$	Material orgànic soluble inert	mg DQO l <sup>-1</sup>	
4. $S_S$	Material orgànic fàcilment biodegradable	mg DQO l <sup>-1</sup>	
5. $S_{NH_4}$	Amoni total	mg N l <sup>-1</sup>	NH <sub>3</sub> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
6. $S_{NO_2}$	Nitrit total	mg N l <sup>-1</sup>	HNO <sub>2</sub> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>
7. $S_{NO_3}$	Nitrat	mg N l <sup>-1</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
8. $S_{N_2}$	Nitrogen molecular dissolt	mg N l <sup>-1</sup>	N <sub>2</sub>
9. $S_{PO_4}$	Fòsfor inorgànic soluble	mg P l <sup>-1</sup>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , HPO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>
10. $S_{Ca}$	Calci dissolt	mg Ca l <sup>-1</sup>	Ca <sup>2+</sup>
11. $S_{Mg}$	Magnesi dissolt	mg Mg l <sup>-1</sup>	Mg <sup>2+</sup>
12. $S_Z$	Càrregues positives addicionals	mol Z l <sup>-1</sup>	
13. $S_H$	Protons	mol H l <sup>-1</sup>	H <sup>+</sup>
<b>Particulats</b> ( $n_p = 6$ )			
14. $X_I$	Material orgànic particulat inert	mg DQO l <sup>-1</sup>	
15. $X_S$	Material orgànic lentament biodegradable	mg DQO l <sup>-1</sup>	
16. $X_H$	Organismes heteròtrofs	mg DQO l <sup>-1</sup>	
17. $X_{AO}$	Organismes oxidants de l'amoni	mg DQO l <sup>-1</sup>	
18. $X_{NO}$	Organismes oxidants del nitrit	mg DQO l <sup>-1</sup>	
19. $X_{SST}$	Sòlids suspesos totals	mg SST l <sup>-1</sup>	
<b>Reactor</b> ( $n_r = 1$ )			
20. $V_L$	Volum de líquid dins el reactor	l	

La component càrregues positives addicionals  $S_Z$  permet tancar el balanç de càrregues. Aquesta component engloba la càrrega de tots aquells ions que representen àcids o bases forts, amb una concentració independent del pH del medi (K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, etc.). En realitat, altres àcids o bases dèbils no considerats en el model (àcids grassos de cadena llarga, H<sub>2</sub>S, etc.) influiran també en el valor de  $S_Z$ . El signe de  $S_Z$  serà negatiu si existeixen més càrregues addicionals negatives que positives en el medi. Es tracta d'una component que no intervé en els processos de conversió ( $r_{12} = 0$ ) i que, per tant, depèn exclusivament de la composició de l'afluent i de la concentració inicial dins el reactor. Ambdós valors poden ser calculats aplicant un balanç de càrregues. La utilització de la variable artificial  $S_Z$  ja havia estat proposada en els altres treballs de modelització (Hellings *et al.*, 1999; Volcke *et al.* 2002). Altres autors diferencien entre càrregues positives addicionals i càrregues negatives addicionals, com en el cas del ADM1 -*Anaerobic Digestion Model N°1*- (Batstone *et al.*, 2002), o bé fins i tot diferencien segons quina sigui la valència dels ions (Campos, 2001). El plantejament aquí aplicat permet reduir el nombre de components considerades pel model i, per tant, disminueix la seva incertesa. Com a contrapartida, s'assumeix certa minoració en l'estimació de la concentració d'ions addicionals.

## 2.4.2. Processos

La Taula 2.2 mostra els processos biològics, químics i físics considerats pel model així com les expressions matemàtiques aplicades per al càlcul de les velocitats corresponents. Els factors  $f_{i_s,k}$  corresponen a la fracció de dissociació de la component soluble  $i_s$  per a la càrrega  $k$ . Més endavant, quan es descriu l'algoritme de càlcul del pH, aquests factors es definiran com a constituents de la Matriu  $F$ . Serà en aquest apartat on es detallarà la fórmula de càlcul.

**Taula 2.2.** Processos i cinètiques considerats.

Processos	Velocitats de procés ( $\rho$ )
<b>Biològics (<math>m_b = 10</math>)</b>	
1. Hidròlisi aeròbia	$K_h \cdot \frac{S_{O_2}}{K_{O_2}^H + S_{O_2}} \cdot \frac{X_S/X_H}{K_X + X_S/X_H} \cdot X_H$
2. Hidròlisi anòxica/anaeròbia	$K_h \cdot \eta_{NO_x,1} \cdot \frac{K_{O_2}^H}{K_{O_2}^H + S_{O_2}} \cdot \frac{X_S/X_H}{K_X + X_S/X_H} \cdot X_H$
3. Oxidació aeròbia per $X_H$ de $S_S$	$\mu_H \cdot \frac{S_{O_2}}{K_{O_2}^H + S_{O_2}} \cdot \frac{S_S}{K_S + S_S} \cdot \frac{K_{pH}^H}{K_{pH}^H + 10^{ pH_{opt}^H - pH } - 1} \cdot X_H$
4. Desnitrificació per $X_H$ de $S_{NO_2}$	$\mu_H \cdot \eta_{NO_x,2} \cdot \frac{K_{O_2}^H}{K_{O_2}^H + S_{O_2}} \cdot \frac{S_S}{K_S + S_S} \cdot \frac{S_{NO_2}}{K_{NO_2} + S_{NO_2}} \cdot \frac{K_{pH}^H}{K_{pH}^H + 10^{ pH_{opt}^H - pH } - 1} \cdot X_H$
5. Desnitrificació per $X_H$ de $S_{NO_3}$	$\mu_H \cdot \eta_{NO_x,3} \cdot \frac{K_{O_2}^H}{K_{O_2}^H + S_{O_2}} \cdot \frac{S_S}{K_S + S_S} \cdot \frac{S_{NO_3}}{K_{NO_3} + S_{NO_3}} \cdot \frac{K_{pH}^H}{K_{pH}^H + 10^{ pH_{opt}^H - pH } - 1} \cdot X_H$
6. Lisi de $X_H$	$b_H \cdot \left( \frac{S_{O_2}}{K_{O_2}^H + S_{O_2}} + \eta_{NO_x,4} \cdot \frac{K_{O_2}^H}{K_{O_2}^H + S_{O_2}} \right) \cdot X_H$
7. Oxidació aeròbia per $X_{AO}$ de $S_{NH}$	$\mu_{AO} \cdot \frac{S_{O_2}}{K_{O_2}^{AO} + S_{O_2}} \cdot \frac{f_{NH_4,0} \cdot S_{NH_4}}{K_{NH_4}^{AO} + (f_{NH_4,0} \cdot S_{NH_4}) + \left( \frac{f_{NO_2,0}^2 \cdot S_{NO_2}^2}{K_{I,NH_4}^{AO}} \right)} \cdot \frac{K_{I,HNO_2}^{AO}}{K_{I,HNO_2}^{AO} + (f_{NO_2,0} \cdot S_{NO_2})} \cdot \frac{K_{pH}^{AO}}{K_{pH}^{AO} + 10^{ pH_{opt}^{AO} - pH } - 1} \cdot X_{AO}$
8. Oxidació aeròbia per $X_{NO}$ de $S_{NO_2}$	$\mu_{NO} \cdot \frac{S_{O_2}}{K_{O_2}^{NO} + S_{O_2}} \cdot \frac{f_{NO_2,0} \cdot S_{NO_2}}{K_{HNO_2}^{NO} + (f_{NO_2,0} \cdot S_{NO_2}) + \left( \frac{f_{NO_2,0}^2 \cdot S_{NO_2}^2}{K_{I,HNO_2}^{NO}} \right)} \cdot \frac{K_{I,NH_4}^{NO}}{K_{I,NH_4}^{NO} + (f_{NH_4,0} \cdot S_{NH_4})} \cdot \frac{K_{pH}^{NO}}{K_{pH}^{NO} + 10^{ pH_{opt}^{NO} - pH } - 1} \cdot X_{NO}$
9. Lisi de $X_{AO}$	$b_{AO} \cdot \left( \frac{S_{O_2}}{K_{O_2}^{AO} + S_{O_2}} + \eta_{NO_x,4} \cdot \frac{K_{O_2}^{AO}}{K_{O_2}^{AO} + S_{O_2}} \right) \cdot X_{AO}$
10. Lisi de $X_{NO}$	$b_{NO} \cdot \left( \frac{S_{O_2}}{K_{O_2}^{NO} + S_{O_2}} + \eta_{NO_x,4} \cdot \frac{K_{O_2}^{NO}}{K_{O_2}^{NO} + S_{O_2}} \right) \cdot X_{NO}$
<b>Químics (<math>m_q = 4</math>)</b>	
11. Precipitació de $CaCO_3$	$40100 \cdot K_{PRE,CAL} \cdot \left( \left( \left( \frac{S_{Ca}}{40100} \right)^{1/2} \cdot \left( \frac{f_{Cl,-2} \cdot S_{Cl}}{12000} \right)^{1/2} \right) - K_{ps,CAL}^c \right)^2$
12. Precipitació de $MgCO_3$	$24300 \cdot K_{PRE,MAG} \cdot \left( \left( \left( \frac{S_{Mg}}{24300} \right)^{1/2} \cdot \left( \frac{f_{Cl,-2} \cdot S_{Cl}}{12000} \right)^{1/2} \right) - K_{ps,MAG}^c \right)^2$
13. Precipitació de $Ca_3(PO_4)_2$	$40100 \cdot K_{PRE,FCA} \cdot \left( \left( \left( \frac{S_{Ca}}{40100} \right)^{3/5} \cdot \left( \frac{f_{PO_4,-3} \cdot S_{PO_4}}{31000} \right)^{2/5} \right) - K_{ps,FCA}^c \right)^2$
14. Precipitació de $MgNH_4PO_4$	$24300 \cdot K_{PRE,EST} \cdot \left( \left( \left( \frac{S_{Mg}}{24300} \right)^{1/3} \cdot \left( \frac{f_{NH_4,+1} \cdot S_{NH_4}}{14000} \right)^{1/3} \cdot \left( \frac{f_{PO_4,-3} \cdot S_{PO_4}}{31000} \right)^{1/3} \right) - K_{ps,EST}^c \right)^3$
<b>Físics (<math>m_f = 4</math>)</b>	
15. Transferència líquid-gas de $O_2$	$K_L a_{O_2} \cdot (S_{O_2} - (He'_{O_2} \cdot P_T \cdot \chi_{O_2}))$
16. Transferència líquid-gas de $CO_2$	$K_L a_{CO_2} \cdot (f_{Cl,0} \cdot S_{Cl}) - (He'_{CO_2} \cdot P_T \cdot \chi_{CO_2})$
17. Transferència líquid-gas de $NH_3$	$K_L a_{NH_3} \cdot (f_{NH_4,0} \cdot S_{NH_4}) - (He'_{NH_3} \cdot P_T \cdot \chi_{NH_3})$
18. Transferència líquid-gas de $N_2$	$K_L a_{N_2} \cdot (S_{N_2} - (He'_{N_2} \cdot P_T \cdot \chi_{N_2}))$
<b>Reactor (<math>m_r = 1</math>)</b>	
19. Emplomat del reactor	$Q_E$

En la Taula 2.3 es defineixen els paràmetres cinètics introduïts en les velocitats de procés. El valor d'aquests paràmetres es calcularà a partir dels experiments de calibratge del model o bé es prendran directament de la bibliografia.

**Taula 2.3.** Paràmetres cinètics del model.

Paràmetre	Descripció	Unitats
<b>Hidròlisi</b>		
$K_h$	Velocitat màxima d'hidròlisi	$d^{-1}$
$\eta_{NO_x,1}$	Factor reductor de $K_h$ en condicions anòxiques	-
$K_{O_2}^H$	Coefficient de saturació/inhibició per $S_{O_2}$	$mg\ O_2\ l^{-1}$
$K_X$	Coefficient de saturació per $X_S$	$mg\ DQO\ mg^{-1}\ DQO$
<b>Organismes heteròtrofs</b>		
$\mu_H$	Velocitat màxima de creixement	$d^{-1}$
$\eta_{NO_x,2}$	Factor reductor de $\mu_H$ en condicions anòxiques per $S_{NO_2}$	-
$\eta_{NO_x,3}$	Factor reductor de $\mu_H$ en condicions anòxiques per $S_{NO_3}$	-
$K_{O_2}^H$	Coefficient de saturació/inhibició per $S_{O_2}$	$mg\ O_2\ l^{-1}$
$K_S$	Coefficient de saturació per $S_S$	$mg\ DQO\ l^{-1}$
$K_{NO_2}$	Coefficient de saturació per $S_{NO_2}$	$mg\ N\ l^{-1}$
$K_{NO_3}$	Coefficient de saturació per $S_{NO_3}$	$mg\ N\ l^{-1}$
$K_{pH}^H$	Coefficient d'inhibició per pH	-
$b_H$	Velocitat de lisi per $X_H$	$d^{-1}$
$\eta_{NO_x,4}$	Factor reductor de $b_i$ en condicions anòxiques	-
<b>Organismes autòtrofs</b>		
$\mu_{AO}$	Velocitat màxima de creixement de $X_{AO}$	$d^{-1}$
$\mu_{NO}$	Velocitat màxima de creixement de $X_{NO}$	$d^{-1}$
$K_{O_2}^{AO}$	Coefficient de saturació per $S_{O_2}$ de $X_{AO}$	$mg\ O_2\ l^{-1}$
$K_{O_2}^{NO}$	Coefficient de saturació per $S_{O_2}$ de $X_{NO}$	$mg\ O_2\ l^{-1}$
$K_{NH_3}^{AO}$	Coefficient de saturació per $NH_3$ de $X_{AO}$	$mg\ N\ l^{-1}$
$K_{HNO_2}^{NO}$	Coefficient de saturació per $HNO_2$ de $X_{NO}$	$mg\ N\ l^{-1}$
$K_{I,NH_3}^{AO}$	Coefficient d'inhibició per $NH_3$ de $X_{AO}$	$mg\ N\ l^{-1}$
$K_{I,NH_3}^{NO}$	Coefficient d'inhibició per $NH_3$ de $X_{NO}$	$mg\ N\ l^{-1}$
$K_{I,HNO_2}^{AO}$	Coefficient d'inhibició per $HNO_2$ de $X_{AO}$	$mg\ N\ l^{-1}$
$K_{I,HNO_2}^{NO}$	Coefficient d'inhibició per $HNO_2$ de $X_{NO}$	$mg\ N\ l^{-1}$
$K_{pH}^{AO}$	Coefficient d'inhibició per pH de $X_{AO}$	-
$K_{pH}^{NO}$	Coefficient d'inhibició per pH de $X_{NO}$	-
$b_{AO}$	Velocitat de lisi de $X_{AO}$	$d^{-1}$
$b_{NO}$	Velocitat de lisi de $X_{NO}$	$d^{-1}$

**Taula 2.3.** Paràmetres cinètics del model (continuació).

Paràmetre	Descripció	Unitats
<b>Precipitació química</b>		
$K_{PRE,CAL}$	Coefficient de velocitat de la precipitació de la calcita	d <sup>-1</sup>
$K_{PRE,MAG}$	Coefficient de velocitat de la precipitació de la magnesita	d <sup>-1</sup>
$K_{PRE,FCA}$	Coefficient de velocitat de la precipitació del fosfat càlcic amorf	d <sup>-1</sup>
$K_{PRE,EST}$	Coefficient de velocitat de la precipitació de l'estruvita	d <sup>-1</sup>
<b>Transferència líquid-gas</b>		
$K_{L}a_{O_2}$	Coefficient de transferència de l'O <sub>2</sub>	d <sup>-1</sup>
$K_{L}a_{CO_2}$	Coefficient de transferència del CO <sub>2</sub>	d <sup>-1</sup>
$K_{L}a_{NH_3}$	Coefficient de transferència del NH <sub>3</sub>	d <sup>-1</sup>
$K_{L}a_{N_2}$	Coefficient de transferència del N <sub>2</sub>	d <sup>-1</sup>

L'efecte de la temperatura sobre la velocitat màxima de creixement ( $\mu$ ) i la velocitat de lisi ( $b$ ) dels diferents organismes considerats s'inclou mitjançant una modificació del model de Ratkowsky *et al.* (1983) proposada per Zwietering *et al.* (1991) (Eq. 2.7).  $T_{min}$  i  $T_{max}$  representen respectivament la temperatura mínima i màxima a la que s'observa creixement mentre que  $c_1$  i  $c_2$  són paràmetres del model.

$$K_T = K_{T_{ref}} \cdot \frac{[c_1 \cdot (T - T_{min})]^2 \cdot [1 - e^{c_2 \cdot (T - T_{max})}]}{[c_1 \cdot (T_{ref} - T_{min})]^2 \cdot [1 - e^{c_2 \cdot (T_{ref} - T_{max})}]} \quad (\text{Eq. 2.7})$$

Per als processos d'hidròlisi ( $K_h$ ), precipitació ( $K_{PRE}$ ) i transferència líquid-gas ( $K_{La}$ ), l'efecte de la temperatura s'inclou aplicant un model de tipus potencial (Eq. 2.8). La Taula 2.4 mostra els valors del coeficient  $\theta$  en funció del tipus de procés considerat.

$$K_T = K_{T_{ref}} \cdot \theta^{(T - T_{ref})} \quad (\text{Eq. 2.8})$$

**Taula 2.4.** Valors del coeficient de temperatura  $\theta$  en funció del procés considerat.

Procés	$\theta$	Referència
Hidròlisi	1.105	Henze i Mladenovski (1991)
Precipitació	1.000	Henze <i>et al.</i> (2000)
Transferència líquid-gas	1.024	Vogelaar <i>et al.</i> (2003)

### Hidròlisi

1. Hidròlisi aeròbia ( $X_S \rightarrow S_I, S_S$ ).
2. Hidròlisi anòxica/anaeròbia ( $X_S \rightarrow S_I, S_S$ ).

Molts substrats orgànics d'elevat pes molecular no poden ser utilitzats directament pels microorganismes. Per ser-ho, necessiten ser prèviament hidrolitzats per reaccions enzimàtiques extracel·lulars. Així doncs, la hidròlisi de substrats orgànics lentament biodegradables  $X_S$  a substrats fàcilment biodegradables  $S_S$  es considera que està catalitzada

per organismes heteròtrofs. A nivell de modelització, el procés es descriu mitjançant una cinètica de Contois (Eq. 2.9), que inclou un terme equivalent a la constant de saturació de Monod proporcional a la concentració existent de biomassa heteròtrofa  $X_H$ . Durant el procés d'hidròlisi, una part minoritària de  $X_S$  serà transformada en material orgànic soluble inert,  $S_I$ . Tot i que Boursier *et al.* (2004) van estudiar l'aplicació de diferents models d'hidròlisi per al tractament de la fracció líquida de purins de porc, sense observar diferències remarcables entre una cinètica de Contois i altres més simplistes, en aquest treball s'ha adoptat el model de Contois per tractar-se del més generalista.

$$\frac{X_S}{(K_X \cdot X_H) + X_S} = \frac{(X_S/X_H)}{K_X + (X_S/X_H)} \quad (\text{Eq. 2.9})$$

Quan el procés té lloc en condicions anòxiques/anaeròbies, la constant d'hidròlisi ( $K_h$ ) experimenta una reducció del seu valor definida pel factor  $\eta_{NOx,1}$  ( $0 \leq \eta_{NOx,1} \leq 1$ ). A més, la presència d'oxigen inhibeix el procés segons una inhibició no competitiva reversible (INOCR) definida pel terme Eq. 2.10.

$$\frac{K_{O_2}^H}{K_{O_2}^H + S_{O_2}} \quad (\text{Eq. 2.10})$$

### Organismes heteròtrofs

3. Oxidació aeròbia per  $X_H$  de  $S_S$ , creixement aerobi de  $X_H$  ( $S_S, S_{O_2} \rightarrow S_{CI}, X_H$ ).
4. Desnitrificació per  $X_H$  de  $S_{NO_2}$ , creix. anòxic de  $X_H$  sobre nitrats ( $S_S, S_{NO_2} \rightarrow S_{CI}, S_{N_2}, X_H$ ).
5. Desnitrificació per  $X_H$  de  $S_{NO_3}$ , creix. anòxic de  $X_H$  sobre nitrats ( $S_S, S_{NO_3} \rightarrow S_{CI}, S_{NO_2}, X_H$ ).
6. Lisi de  $X_H$  ( $X_H \rightarrow X_S, X_I$ ).

Els organismes heteròtrofs són responsables de l'oxidació de  $S_S$  en presència de  $S_{O_2}$ ,  $S_{NO_2}$  i  $S_{NO_3}$ . En els processos d'oxidació en absència d'oxigen (desnitrificació), es considera que el  $S_{NO_3}$  és reduït a nitrit i posteriorment el  $S_{NO_2}$  a  $S_{N_2}$  (adaptat de Wild *et al.*, 1995 i Plósz *et al.*, 2003). No es consideren altres intermedis de reacció, com podria ser el cas de l'òxid nítrós. En aquests processos, la velocitat màxima de creixement específic s'obté multiplicant el valor d'aquest paràmetre en condicions aeròbies ( $\mu_H$ ) per un factor reductor,  $\eta_{NOx,2}$  o  $\eta_{NOx,3}$  respectivament:  $0 \leq \eta_{NOx,2} \leq 1$  i  $0 \leq \eta_{NOx,3} \leq 1$ . Una altra possible forma d'afrontar la modelització de la desnitrificació seria, d'acord amb la proposta de Marsili-Libelli *et al.* (2001), considerar la reducció de  $S_{NO_3}$  a  $S_{N_2}$  en una única etapa, igual que per a  $S_{NO_2}$ . Per fer-ho caldria utilitzar un terme de proporcionalitat per tal de variar el valor de la velocitat màxima de creixement en condicions anòxiques (processos 4 i 5) segons la concentració de les components  $S_{NO_2}$  i  $S_{NO_3}$ .

La presència d'oxigen inhibeix el procés de desnitrificació d'acord amb una inhibició no competitiva reversible. D'acord amb treballs específics de modelització de la desnitrificació (Wild *et al.* 1995; Plósz *et al.*, 2003), es considera que aquest procés no depèn de l'equilibri  $HNO_2/NO_2^-$ . En condicions anòxiques, la velocitat de lisi  $b_H$  experimenta una reducció de valor  $\eta_{NOx,4}$  respecte al valor aerobi (Gujer *et al.*, 1999).

No es consideren limitacions per  $S_{NH_4}$  i  $S_{PO_4}$  (nutrients) en les cinètiques de creixement, doncs s'esperen concentracions suficientment elevades. A més, s'incorpora un funció resposta de tipus unimodal (Henze *et al.*, 1995) per tal de considerar l'efecte directe del pH

sobre el procés de creixement de  $X_H$  (Eq. 2.11), tot i considerant un valor de pH òptim ( $pH_{\text{òptim}}^H$ ).

$$\frac{K_{pH}^H}{K_{pH}^H + 10^{|pH_{\text{òptim}}^H - pH|} - 1} \quad (\text{Eq. 2.11})$$

### Organismes autòtrofs

7. Oxidació aeròbia per  $X_{AO}$  de  $S_{NH_4}$ , creix. de  $X_{AO}$ , nitritació ( $S_{NH_4}, S_{Cl}, S_{O_2} \rightarrow S_{NO_2}, X_{AO}$ ).
8. Oxidació aeròbia per  $X_{NO}$  de  $S_{NO_2}$ , creix. de  $X_{NO}$ , nitratació ( $S_{NO_2}, S_{Cl}, S_{O_2} \rightarrow S_{NO_3}, X_{NO}$ ).
9. Lisi de  $X_{AO}$  ( $X_{AO} \rightarrow X_S, X_I$ ).
10. Lisi de  $X_{NO}$  ( $X_{NO} \rightarrow X_S, X_I$ ).

Prenent com a base els treballs específics de modelització del procés SHARON, resulta necessària la inclusió dels equilibris químics  $NH_4^+/NH_3$  i  $HNO_2/NO_2^-$  en el model per tal d'estudiar amb detall el creixement dels organismes nitrificants.

El model considera que els bacteris responsables de la nitritació  $X_{AO}$  utilitzen com a substrat l'amoniac ( $NH_3$ ) mentre que els bacteris responsables de la nitratació  $X_{NO}$  utilitzen com a substrat l'àcid nítrós ( $HNO_2$ ) (Sharma i Ahlert, 1977). Anthonisen *et al.* (1976) van concloure que, a concentracions suficientment elevades, el  $NH_3$  actua com a inhibidor de la nitritació i la nitratació mentre que el  $HNO_2$  actua únicament com a inhibidor de la nitratació. Segons aquests mateixos autors, factors com la temperatura, la concentració de biomassa nitrificant dins el reactor i la seva adaptació a substàncies inhibidores condicionen els fenòmens d'inhibició. D'altra banda, Hellinga *et al.* (1999) afirmen que el  $HNO_2$  és el component realment inhibitori de la nitritació. El model aquí presentat considera que tant l'amoniac com l'àcid nítrós poden protagonitzar fenòmens d'inhibició en cadascuna de les etapes de la nitrificació.

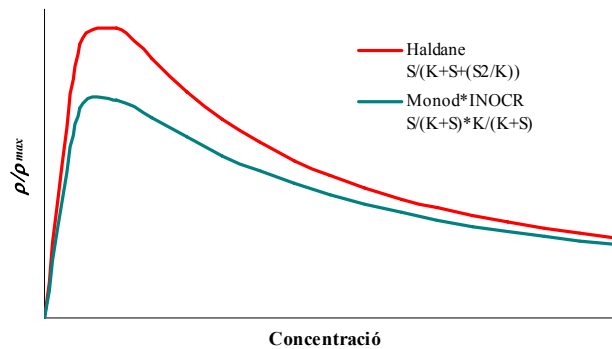
Carrera *et al.* (2004), entre altres autors, confirmen que el model de Haldane descriu correctament els fenòmens d'inhibició per substrat de les dues etapes de la nitrificació. El model aquí descrit implementa aquesta cinètica, segons s'il·lustra amb la Eq. 2.12 en el cas de la nitritació. Les altres dues inhibicions s'incorporen al model mitjançant una funció de tipus INOCR. Cal tenir en compte que el tipus de cinètica aplicada condiciona el valor dels paràmetres el model. En aquest sentit, la Figura 2.1 mostra com, mantenint constant el valor dels paràmetres cinètics, el comportament predit per una cinètica de Haldane és diferent del predit pel producte entre un terme de Monod i una funció de tipus INOCR. La modelització de la nitrificació segons aquest segon enfocament és també considerada a la bibliografia (Wett i Rauch, 2003; Van Hulle *et al.*, 2004).

$$\frac{[NH_3]}{K_{NH_3}^{AO} + [NH_3] + \frac{[NH_3]^2}{K_{I,NH_3}^{AO}}} \quad (\text{Eq. 2.12})$$

Anàlogament als processos de creixement dels organismes heteròtrofs, tampoc es consideren limitacions per nutrients en les cinètiques de creixement. L'efecte del pH sobre el procés de creixement de  $X_{AO}$  i  $X_{NO}$  es considera mitjançant una funció resposta unimodal. L'oxigen es considera com a substrat i s'inclou en el model mitjançant un terme de Monod. En condicions



anòxiques, les velocitats de lisi  $b_{AO}$  i  $b_{NO}$  experimenten una reducció equivalent a  $\eta_{NOx,4}$  respecte als valors aerobis (Gujer *et al.*, 1999).



**Figura 2.1.** Inhibició per substrat, cinètica de Haldane enfront al producte entre un terme de Monod i una funció d'inhibició no competitiva reversible INOCR (s'assumeix la mateixa constant d'inhibició/saturació  $K$ ).

### Precipitació química

11. Precipitació de carbonat de calci ( $S_{Cl}, S_{Ca} \rightarrow CaCO_3$ ).
12. Precipitació de carbonat de magnesi ( $S_{Cl}, S_{Mg} \rightarrow MgCO_3$ ).
13. Precipitació de fosfat càlcic amorf, FCA ( $S_{PO_4}, S_{Ca} \rightarrow Ca_3(PO_4)_2 \cdot xH_2O$ ).
14. Precipitació d'estruvita, EST ( $S_{NH_4}, S_{PO_4}, S_{Mg} \rightarrow MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ ).

En el present estudi, la precipitació química no es considera com a objectiu per si mateixa. Durant un tractament biològic de NDN, les concentracions dins el reactor així com el pH del medi fluctuen. Amb l'assoliment de valors de pH elevats certs processos de precipitació es poden veure afavorits. Musvoto *et al.* (2000a) revisen quins són els minerals formats per magnesi, calci, amoni, fosfats i/o carbonats que potencialment poden precipitar durant el tractament aerobi d'efluents d'una digestió anaeròbia. D'acord amb aquesta referència, el model inclou la precipitació de la calcita ( $CaCO_3$ ), la magnesita ( $MgCO_3$ ), el fosfat càlcic amorf ( $Ca_3(PO_4)_2 \cdot xH_2O$ ) i l'estruvita ( $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ ).

Tot i que són varis els fosfats de calci que poden precipitar a partir de solucions que continguin calci i fòsfor, el model únicament inclou la precipitació de FCA. Aquesta espècie actua com a precursora de la precipitació d'altres fosfats més estables des d'un punt de vista termodonàmic, com la hidroxiapatita ( $Ca_5(PO_4)_3OH$ ). L'estruvita precipita a valors de pH superiors a la neutralitat quan la relació molar Mg/Ca és superior a 0.6. No s'ha considerat necessari incorporar la precipitació de la newberyita ( $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ ), ja que aquest mineral únicament precipita de manera significativa a valors de pH inferiors a 6.

Els processos de precipitació només són possibles en condicions de supersaturació, és a dir, quan el producte d'activitat iònica ( $PAI$ ) supera el valor del producte de solubilitat ( $K_{ps}$ ). L'índex de saturació ( $IS$ ) es defineix segons l'equació Eq. 2.13 i permet avaluar el grau de supersaturació d'una solució. Es considera també que l'etapa limitant de la precipitació és la cristal·lització, que en condicions de baixa supersaturació, acostuma a estar controlada per processos de superfície (Musvoto *et al.* 2000b; Udert *et al.*, 2003a).

$$IS = \log_{10} \frac{PAI}{K_{ps}} \quad (\text{Eq. 2.13})$$

A efectes de modelització, es considera que la velocitat de precipitació d'un mineral  $C_{v^+A_{v^-}}$  depèn del grau de supersaturació, tal i com mostra la Eq. 2.14. En quant a la nomenclatura,  $k_{C_{v^+A_{v^-}}}$  representa el coeficient de velocitat de precipitació,  $[C^+]$  i  $[A^-]$  són les concentracions molars dels ions,  $v^+$  és el nombre d'espècies catióniques,  $v^-$  és el nombre d'espècies anióniques,  $v = v^+ + v^-$ , i  $p$  simbolitza un factor determinat experimentalment. El superíndex  $c$  de  $K_{ps}$  indica que el producte de solubilitat ha estat corregit per tal de incloure l'efecte de la força iònica i poder treballar així amb concentracions enlloc d'activitats. Les velocitats de procés considerades es basen en aquesta equació i són preses de Musvoto *et al.* (2000a).

$$\frac{dC_{v^+A_{v^-}}}{dt} = k_{C_{v^+A_{v^-}}} \cdot [PAI^{1/v} - K_{ps}^{1/v}]^p = k_{C_{v^+A_{v^-}}} \cdot \left[ \left( [C^+]^{v^+} \cdot [A^-]^{v^-} \right)^{1/v} - K_{ps}^c \right]^p \quad (\text{Eq. 2.14})$$

Cal tenir present que la cinètica aquí descrita únicament té en compte fenòmens de precipitació, i no de dissolució. Així doncs, abans de calcular les corresponents velocitats de procés cal comprovar que el valor de  $PAI$  sigui superior a  $K_{ps}$ . Tampoc han estat considerats altres possibles fenòmens d'adsorció o complexació.

### Transferència líquid-gas

15. Transferència de O<sub>2</sub>.
16. Transferència de CO<sub>2</sub>.
17. Transferència de NH<sub>3</sub>.
18. Transferència de N<sub>2</sub>.

L'intercanvi entre les fases líquid i gas té lloc a la superfície del reactor i a frontera de les bombolles introduïdes durant l'aeració. Per tal de modelitzar els processos de transferència líquid-gas, s'utilitzarà la teoria de la doble capa (Eq. 2.15). Segons aquest plantejament, el flux d'un determinat gas  $g$  dins un líquid en un procés de transferència és funció del gradient de concentracions existent entre l'interior del líquid ( $C_g$ ) i la capa límit a l'equilibri ( $C_g^*$ ). Aquesta darrera concentració s'expressa com a producte de la pressió parcial del gas en la fase gasosa i la constant de la llei de Henry ( $He_g$ ). Així doncs, el pas de substàncies d'una fase a una altra ve definit per una equació cinètica, no per un equilibri.

Krampe i Krauth (2003) mencionen com a principals factors que condicionen el valor del coeficient de transferència ( $K_L a_g$ ) el cabal de gas que travessa la secció transversal del reactor (velocitat superficial), l'aportació neta d'energia al reactor (densitat de potència) i les propietats de les substàncies (difusivitat, viscositat).

$$\frac{dC_g}{dt} = K_L a_g \cdot (C_g - C_g^*) = K_L a_g \cdot \left( C_g - (He_g' \cdot P_T \cdot \chi_g) \right) \quad (\text{Eq. 2.15})$$

La transferència d'oxigen des de la fase gasosa al medi líquid permet un tractament biològic aerobi. Notar com el sentit d'aquesta transferència és invers a l'usual per altres gasos com poden ser el CO<sub>2</sub> i el NH<sub>3</sub>. La transferència d'aquests gasos des de la fase líquida a l'atmosfera afecta el pH del medi. La seva concentració en dissolució es calcularà a partir dels equilibris H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub><sup>\*</sup>/HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>/CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> i NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/NH<sub>3</sub> respectivament.

La solubilitat d'un gas en un líquid és funció directa de la temperatura, fet que explica la dependència de  $He_g$  respecte a aquesta variable (Taula 2.5). Així mateix, a pressió i

temperatura constants, a mesura que augmenta la salinitat d'una solució aquosa disminueix la solubilitat dels gasos en ella. Per tal de considerar l'efecte de la salinitat (*SAL*) sobre la solubilitat màxima d'un gas en aigua, i conseqüentment sobre la constant de llei de Henry, es defineix un paràmetre  $\beta_g$  ( $0 \leq \beta_g \leq 1$ ) (Taula 2.6) tal que  $He'_g = \beta_g \cdot He_g$ , on  $He'_g$  representa la constant de la llei de Henry corregida en funció de la salinitat del medi.

En el present estudi,  $He_g$  s'expressa en unitats de  $\text{mg l}^{-1}$  i  $\text{atm}^{-1}$ . En la bibliografia es pot trobar aquesta constant expressada en altres unitats. Una forma alternativa i interessant de definir-la és com a una constant adimensional (*H*) (Eq. 2.16). En aquesta equació  $PM_r$  representa el pes molecular de l'element de referència del gas *g* i *R* la constant universal dels gasos [ $0.082 \text{ atm l K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ]. Segons les definicions donades, a majors valors de la constant de la llei de Henry major és la solubilitat d'un gas en el líquid.

$$H_g = \frac{He_g \cdot R \cdot T}{10^3 \cdot PM_r} \quad \text{(Eq. 2.16)}$$

**Taula 2.5.** Càlcul de les constants de la llei de Henry ( $\text{mg l}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ ) en funció de la temperatura (*T* en Kelvin).

$He_g$	Valor a 293.15 K	Fórmula	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$A_4$	$A_5$	$A_6$	Referència
$He_{O_2}$	43.40	$A_1 \cdot e^{A_2 + A_3 \cdot T^{-1} + A_4 \cdot T^{-2} + A_5 \cdot T^{-3} + A_6 \cdot T^{-4}}$	4.77327	-139.34411	$1.575701 \cdot 10^5$	$-6.642308 \cdot 10^7$	$1.24380 \cdot 10^{10}$	$-8.621949 \cdot 10^{11}$	APHA <i>et al.</i> (1995)
$He_{CO_2}$	469.56	$A_1 \cdot 10^{A_2 \cdot T^{-1} + A_3 + A_4 \cdot T}$	$1.2 \cdot 10^4$	2025.3	-11.365	0.0104	-	-	Musvoto <i>et al.</i> (2000b) <sup>a</sup>
$He_{NH_3}$	$1.07 \cdot 10^6$	$A_1 \cdot e^{A_2 \cdot T^{-1} + A_3}$	$1.4 \cdot 10^4$	4341	-10.47	-	-	-	Dasgupta i Dong (1986) <sup>b</sup>
$He_{N_2}$	19.87	$A_1 \cdot e^{A_2 + A_3 \cdot T^{-1} + A_4 \cdot \ln(A_5 \cdot T)}$	$1.56 \cdot 10^6$	-67.3877	8632.13	24.7981	0.01	-	Lide (1993) <sup>c</sup>

Fonts bibliogràfiques originals: <sup>a</sup>Friend i Loewenthal (1992); <sup>b</sup>Van Krevelen *et al.* (1949); <sup>c</sup>Battino (1982)

En quant a la composició de l'aire, per a una pressió atmosfèrica  $P_T = 1 \text{ atm}$ , les fraccions molars ( $\chi_g$ ) de  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$  i  $NH_3$  considerades són: 78.08%, 20.95%, 0.035% i 0.00% respectivament. En el cas de l'amoniac, al considerar-se una concentració atmosfèrica nul·la, el procés de transferència exclusivament implica la seva sortida del sistema.

**Taula 2.6.** Paràmetre  $\beta_g$  en funció de la temperatura (*T* en Kelvin) i la salinitat (adimensional).

Constant	Valor a 293.15 K i <i>SAL</i> = 30	Fórmula	$A_1$	$A_2$	$A_3$	Referència
$\beta_{O_2}$	0.84	$e^{SAL(A_1 + A_2 \cdot T^{-1} + A_3 \cdot T^{-2})}$	$-1.7674 \cdot 10^{-2}$	10.754	-2140.7	APHA <i>et al.</i> (1995)
$\beta_{CO_2}$	0.87	$e^{SAL(A_1 + A_2 \cdot T + A_3 \cdot T^2)}$	$2.9941 \cdot 10^{-2}$	$-2.7455 \cdot 10^{-4}$	$5.3407 \cdot 10^{-7}$	Regnier <i>et al.</i> (2000)
$\beta_{N_2}$	0.81	$e^{SAL(A_1 + A_2 \cdot T_S + A_3 \cdot T_S^2)}$	$-7.44129 \cdot 10^{-3}$	$-8.02566 \cdot 10^{-3}$	$-1.46775 \cdot 10^{-2}$	Hamme i Emerson (2004)

$$T_S = \ln\left(\frac{571.3}{T} - 1\right)$$

### 2.4.3. Equilibris químics

#### Especiació iònica

Algunes de les components solubles incloses en el model agrupen alhora diferents espècies iòniques. Aquest és el cas de les components  $S_{Cl}$ ,  $S_S$ ,  $S_{NH_4}$ ,  $S_{NO_2}$  i  $S_{PO_4}$ . Per a cadascuna d'elles serà necessari aplicar un balanç de massa que iguali la concentració molar de la component considerada amb la suma de les concentracions molars de les espècies químiques incloses (Taula 2.7).

**Taula 2.7.** Balanços de matèria aplicats.

$S_{Cl} = 12 \cdot 10^3 ([H_2CO_3^*] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}])$
$S_S = MO_S + (32 \cdot 10^3 ((2.0([HAc] + [Ac^-]) + (3.5([HPr] + [Pr^-])) + (5.0([HBu] + [Bu^-])) + (6.5([HVa] + [Va^-])))$
$S_{NH_4} = 14 \cdot 10^3 ([NH_4^+] + [NH_3])$
$S_{NO_2} = 14 \cdot 10^3 ([HNO_2] + [NO_2^-])$
$S_{PO_4} = 31 \cdot 10^3 ([H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}])$

El sistema del carboni inorgànic és el sistema àcid-base més important en l'aigua. Tal i com es detalla a Snoeyink i Jenkins (2003), les espècies químiques que componen aquest sistema són: el diòxid de carboni dissolt ( $CO_2(aq)$ ), l'àcid carbònic ( $H_2CO_3$ ), l'ió bicarbonat ( $HCO_3^-$ ) i l'ió carbonat ( $CO_3^{2-}$ ). A partir de l'equilibri  $CO_2(aq) + H_2O \leftrightarrow H_2CO_3$  ( $K = 10^{-2.8}$ ) es pot concloure que la concentració de diòxid de carboni dissolt predomina sobre la concentració d'àcid carbònic en un percentatge superior al 99%, independentment del pH i la força iònica del medi. Donada la dificultat de distingir entre  $CO_2(aq)$  i  $H_2CO_3$  per procediments analítics s'utilitza una espècie hipotètica  $[H_2CO_3^*]$  per representar  $[H_2CO_3] + [CO_2(aq)]$ .

La component matèria orgànica fàcilment biodegradable engloba les fraccions ionitzada i no ionitzada dels quatre àcids grassos de cadena més curta (acètic, propiònic, butíric i valèric). Per a les dues darreres espècies no es diferencia entre isòmers. Els àcids grassos volàtils (AGV) únicament són considerats a efectes del càlcul del pH. El model no inclou processos de volatilització d'aquests compostos, doncs es consideren negligibles als valors de pH habituals en un sistema de NDN. Els factors numèrics que apareixen en l'equació del balanç de matèria permeten transformar els mols de cadascun dels AGV en mols de DQO (per exemple, 1 mol d'àcid acètic equival a 2 mols de DQO). Totes aquelles altres espècies orgàniques diferents als AGV inclosos en  $S_S$  s'agrupen dins una espècie fictícia identificada com a  $MO_S$  [ $mg O_2 l^{-1}$ ]. La proporció de cada AGV i de  $MO_S$  respecte  $S_S$  es definirà segons la composició de FLP.

### Equilibris àcid-base

Per tal de caracteritzar l'estat d'ionització dels sistemes àcid-base existents en el procés a modelitzar, es consideren els equilibris detallats a la Taula 2.8. S'assumeix que les dissociacions són instantànies, veient-se afectades per la temperatura, el pH i la força iònica del medi. El valor de les constants de dissociació es pot calcular, en funció de la temperatura, a partir de la Taula 2.9. Per tal de considerar l'efecte de la força iònica, més endavant es descriu com corregir el valor d'aquestes constants tot i utilitzant els factors d'activitat.

**Taula 2.8.** Equilibris àcid-base considerats.

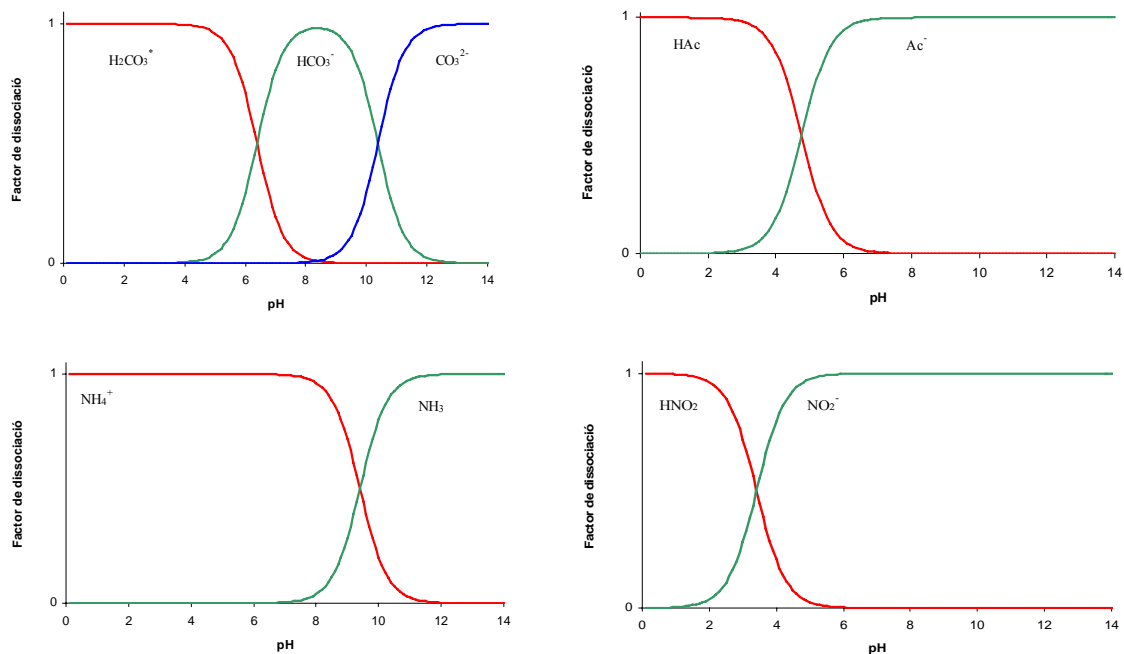
Element referència	Equilibri
Carboni inorgànic	$H_2CO_3^* \xrightleftharpoons{K_{C1}} HCO_3^- + H^+ \xrightleftharpoons{K_{C2}} CO_3^{2-} + 2 H^+$
Carboni orgànic (acètic)	$CH_3COOH \xrightleftharpoons{K_{AGV1}} CH_3COO^- + H^+$
Carboni orgànic (propiònic)	$CH_3CH_2COOH \xrightleftharpoons{K_{AGV2}} CH_3CH_2COO^- + H^+$
Carboni orgànic (butíric)	$CH_3CH_2CH_2COOH \xrightleftharpoons{K_{AGV3}} CH_3CH_2CH_2COO^- + H^+$
Carboni orgànic (valèric)	$CH_3CH_2CH_2CH_2COOH \xrightleftharpoons{K_{AGV4}} CH_3CH_2CH_2CH_2COO^- + H^+$
Nitrogen (amoni)	$NH_4^+ \xrightleftharpoons{K_{NH}} NH_3 + H^+$
Nitrogen (nitrit)	$HNO_2 \xrightleftharpoons{K_{NO}} NO_2^- + H^+$
Fòsfor	$H_3PO_4 \xrightleftharpoons{K_{P1}} H_2PO_4^- + H^+ \xrightleftharpoons{K_{P2}} HPO_4^{2-} + 2 H^+ \xrightleftharpoons{K_{P3}} PO_4^{3-} + 3 H^+$
Aigua	$H_2O \xrightleftharpoons{K_W} OH^- + H^+$

**Taula 2.9.** Expressions per al càlcul de les constants d'equilibri en funció de la temperatura ( $T$  en Kelvin) ( $I = 0 \text{ mol l}^{-1}$ ).

Constant	Valor a 293.15 K	Fórmula	$A_1$	$A_2$	$A_3$	Referència
$K_{C1}$	$4.14 \cdot 10^{-7}$	$10^{A_1 \cdot T^{-1} + A_2 + A_3 \cdot T}$	-3404.7	14.8435	-0.03279	Musvoto <i>et al.</i> (2000b) <sup>a</sup>
$K_{C2}$	$4.20 \cdot 10^{-11}$	$10^{A_1 \cdot T^{-1} + A_2 + A_3 \cdot T}$	-2902.4	6.4980	-0.02379	Musvoto <i>et al.</i> (2000b) <sup>a</sup>
$K_{AGV1}$	$1.75 \cdot 10^{-5}$	$10^{A_1 \cdot T^2 + A_2 \cdot T + A_3}$	$-4.49 \cdot 10^{-5}$	$2.6607 \cdot 10^{-2}$	-8.6973	Lide (1993)
$K_{AGV2}$	$1.35 \cdot 10^{-5}$	$10^{A_1 \cdot T^2 + A_2 \cdot T + A_3}$	$-4.55 \cdot 10^{-5}$	$2.67721 \cdot 10^{-2}$	-8.8083982	Lide (1993)
$K_{AGV3}$	$1.53 \cdot 10^{-5}$	$10^{A_1 \cdot T^2 + A_2 \cdot T + A_3}$	$-4.28 \cdot 10^{-5}$	$2.38297 \cdot 10^{-2}$	-8.1228439	Lide (1993)
$K_{AGV4}$	$1.56 \cdot 10^{-5}$	$10^{A_1 \cdot T + A_2}$	$7.35 \cdot 10^{-3}$	-6.96189	-	Lide (1993)
$K_{NH}$	$3.99 \cdot 10^{-10}$	$e^{A_1 \cdot T^{-1}}$	-6344	-	-	Anthonisen <i>et al.</i> (1976)
$K_{NO}$	$3.91 \cdot 10^{-4}$	$e^{A_1 \cdot T^{-1}}$	-2300	-	-	Anthonisen <i>et al.</i> (1976)
$K_{P1}$	$7.45 \cdot 10^{-3}$	$10^{A_1 \cdot T^{-1} + A_2 + A_3 \cdot T}$	-799.3	4.5535	-0.01349	Musvoto <i>et al.</i> (2000b) <sup>b</sup>
$K_{P2}$	$6.10 \cdot 10^{-8}$	$10^{A_1 \cdot T^{-1} + A_2 + A_3 \cdot T}$	-1979.5	5.3541	-0.01984	Musvoto <i>et al.</i> (2000b) <sup>b</sup>
$K_{P3}$	$9.48 \cdot 10^{-13}$	$10^{A_1}$	-12.023	-	-	Musvoto <i>et al.</i> (2000b) <sup>b</sup>
$K_W$	$6.80 \cdot 10^{-15}$	$10^{A_1 \cdot T^2 + A_2 \cdot T + A_3}$	$-1.93 \cdot 10^{-4}$	0.147920	-40.944364	Snoeyink i Jenkins (2003) <sup>c</sup>

Fonts bibliogràfiques originals: <sup>a</sup>Loewenthal i Marais (1976); <sup>b</sup>Loewenthal *et al.* (1989); <sup>c</sup>Harned i Owen (1958)

Per als equilibris àcid-base considerats, la Figura 2.2 mostra la distribució dels factors d'ionització en funció del pH a una temperatura de 293.15 K. En el cas dels AGV, aquests factors presenten una distribució pràcticament idèntica, representant-se únicament el cas de l'àcid acètic.


**Figura 2.2.** Diagrames de distribució dels factors d'ionització en funció del pH a 20°C.

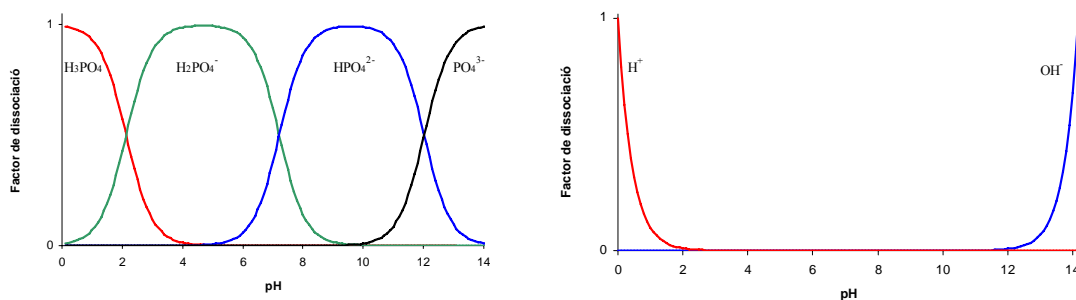


Figura 2.2. Diagrames de distribució dels factors d'ionització en funció del pH a 20°C (continuació).

### Precipitació de sals

La Taula 2.10 mostra el valor dels productes de solubilitat inclosos en el model ( $K_{ps}$ , expressat com  $pK_{ps} = -\log_{10}(K_{ps})$ ), considerant solucions ideals i una temperatura de 298.15 K. Per tal de tenir en compte l'efecte de la força iònica, més endavant es descriu com corregir el valor dels productes de solubilitat, tot utilitzant els factors d'activitat. No es realitza cap tipus d'ajust per tal d'incloure l'efecte de la temperatura.

El valor dels productes de solubilitat pot variar notòriament en funció de la referència bibliogràfica consultada. Aquest fet s'agreuja en el cas del fosfat càlcic amorf (Udert *et al.*, 2003b). Per a l'estruvita, Doyle i Parsons (2002) reporten valors de  $pK_{ps}$  compresos entre 9.4 i 13.26. En el model s'ha inclòs el valor habitualment utilitzat en textos de química de l'aigua, 12.6 a 298.15 K (Stumm i Morgan, 1996; Snoeyink i Jenkins, 2003). Cal, però, tenir en compte que en la determinació d'aquest valor no es va considerar l'efecte de la força iònica ni la formació d'ions complexos, dos factors amb un efecte augmentatiu sobre el producte de solubilitat (Ronteltap *et al.*, 2003).

Taula 2.10. Valors de  $pK_{ps}$  a 298.15 K ( $I = 0 \text{ mol l}^{-1}$ ).

Mineral	Reacció	$pK_{ps}$	Referència
Calcita	$\text{CaCO}_3 \xleftarrow{K_{ps,CAL}} \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	8.48	Stumm i Morgan (1996) <sup>a</sup>
Magnesita	$\text{MgCO}_3 \xleftarrow{K_{ps,MAG}} \text{Mg}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	7.46	Stumm i Morgan (1996) <sup>b</sup>
Fosfat càlcic amorf	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} \xleftarrow{K_{ps,FCA}} 3\text{Ca}^{2+} + 2\text{PO}_4^{3-} + x\text{H}_2\text{O}$	24.69	Udert <i>et al.</i> (2003b) <sup>c</sup>
Estruvita	$\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \xleftarrow{K_{ps,EST}} \text{Mg}^{2+} + \text{NH}_4^+ + \text{PO}_4^{3-} + 6\text{H}_2\text{O}$	12.60	Snoeyink i Jenkins (2003) <sup>d</sup>

Fons bibliogràfiques originals: <sup>a</sup>Nordstrom *et al.* (1990); <sup>b</sup>Morse i Mackenzie (1990); <sup>c</sup>Madsen i Christensson (1991); <sup>d</sup>Bube (1910)

Per tal de modelitzar acuradament els processos de precipitació resulta necessari considerar la formació d'ions complexos (Musvoto *et al.* 2000a; Udert *et al.*, 2003b; etc.). Aquests autors argumentaven que l'existència d'aquestes espècies en el medi suposa una reducció en la concentració d'ions disponibles, i per tant, una disminució de la capacitat de precipitació. La inclusió en el model de nous equilibris i noves espècies suposa però un increment de la seva complexitat. El nombre i tipus de complexos considerats varia segons quina sigui la referència bibliogràfica consultada. També, en algunes referències específiques com la de Loewenthal *et al.* (1994) no s'inclouen aquest tipus de reaccions. En el present treball no s'ha considerat la formació d'ions complexos. Dos raons principals justifiquen aquesta decisió:

a.- Incloure la formació d'ions complexos en el model suposa un increment de la seva complexitat. Amb la consideració de noves espècies iòniques cal modificar els balanços de matèria de la Taula 2.7 i plantejar-ne de nous. A més, s'estableix una dependència entre components que fa necessària la utilització de mètodes de resolució iteratius. Per exemple, considerar el complex  $\text{CaHCO}_3^+$  suposa modificar el balanç de matèria de  $S_{CI}$  i establir-ne un de nou per a  $S_{Ca}$  (aquests dos balanços serien, a més, dependents). Tot i haver-ho intentat utilitzant un software específic, no ha estat possible definir expressions explícites per al càlcul dels coeficients de la Matriu  $F$  (es definirà més endavant) que incloguin la formació de complexos. Sense aquesta matriu no és possible aplicar l'algoritme de càlcul del pH proposat per Campos (2001).

b.- En un tractament de NDN la precipitació no es considera com a objectiu per si mateixa, per bé que, degut a les fluctuacions del pH i de les concentracions pot arribar a produir-se. L'objectiu bàsic aquí plantejat és detectar possibles sortides significatives de nitrogen del sistema en forma de sal mineral (estruvita). Així doncs, tot i assumir que les previsions del model seran aproximades, es disposa d'una primera eina per tal de realitzar aquest diagnòstic.

### **Correcció de les constants d'equilibri amb els coeficients d'activitat**

En referències com Stumm i Morgan (1996) o Snoeyink i Jenkins (2003) s'estudia en detall el comportament no ideal d'ions i molècules en solució. En aquestes obres es descriu com l'activitat d'una espècie química  $I$   $\{S_I\}$  és directament proporcional a la seva concentració  $[S_I]$ . Al factor de proporcionalitat se l'anomena coeficient d'activitat  $\gamma$  ( $0 \leq \gamma \leq 1$ ). Així doncs, es compleix que  $\{S_I\} = \gamma_I \cdot [S_I]$ . Per a una reacció general del tipus:  $r_1 R_1 + r_2 R_2 \xrightarrow{K_e} p_1 P_1 + p_2 P_2$ , l'equació per al càlcul de la constant d'equilibri ( $K_e$ ) serà (Eq. 2.17):

$$K_e = \frac{\{P_1\}^{p_1} \cdot \{P_2\}^{p_2}}{\{R_1\}^{r_1} \cdot \{R_2\}^{r_2}} = \frac{(\gamma_{P_1} \cdot [P_1])^{p_1} \cdot (\gamma_{P_2} \cdot [P_2])^{p_2}}{(\gamma_{R_1} \cdot [R_1])^{r_1} \cdot (\gamma_{R_2} \cdot [R_2])^{r_2}} \quad \text{(Eq. 2.17)}$$

Així doncs, per tal de poder treballar directament amb concentracions cal corregir el valor de la constant d'equilibri ( $K_e^c$ ) tenint en compte els corresponents factors d'activitat, tal i com mostra l'equació Eq. 2.18. La correcció de les constants d'equilibri mitjançant els corresponents factors d'activitat afecta a les constants de dissociació i els productes de solubilitat.

$$K_e^c = K_e \cdot \frac{\gamma_{R_1}^{r_1} \cdot \gamma_{R_2}^{r_2}}{\gamma_{P_1}^{p_1} \cdot \gamma_{P_2}^{p_2}} \quad \text{(Eq. 2.18)}$$

El valor del coeficient d'activitat d'una espècie química dependrà de la seva càrrega iònica així com de la força iònica del medi. La força iònica ( $I$ ) descriu la intensitat del camp elèctric en una solució. Per al seu càlcul s'utilitza l'expressió genèrica que mostra l'equació Eq. 2.19, que en la notació utilitzada per al desenvolupament del model equival a la Eq. 2.20,

$$I = 0.5 \sum_I [S_I] \cdot C_i^2 \quad \text{(Eq. 2.19)}$$

$$I = 0.5 \left( \sum_{i_s=1}^{n_s-1} [S_{i_s}] \cdot \sum_{k=1}^{n_c} (f_{i_s,k} \cdot C_k^2) \right) + S_H + \frac{K_W}{S_H} \quad (\text{Eq. 2.20})$$

on:

- $[S_{i_s}]$ : concentració molar de la component soluble  $i_s$  ( $1 \leq i_s \leq n_s - 1$ )
- $f_{i_s,k}$ : grau de dissociació de la component  $i_s$  respecte a la càrrega  $k$
- $C_k$ : càrrega iònica ( $1 \leq k \leq n_c$ )

Aleshores, si  $I \leq 0.1 \text{ mol l}^{-1}$ , el càlcul del coeficient d'activitat es realitza a partir de l'aproximació de Güntelberg per a la teoria de Debye-Hückel (Eq. 2.21):

$$\log_{10} \gamma_k = -0.5 C_k^2 \cdot \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \quad (\text{Eq. 2.21})$$

També, per a valors superiors de força iònica ( $0.1 < I \leq 0.5 \text{ mol l}^{-1}$ ), pot utilitzar-se l'equació de Davies (Eq. 2.22):

$$\log_{10} \gamma_k = -0.5 C_k^2 \cdot \left( \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0.2I \right) \quad (\text{Eq. 2.22})$$

A efectes il·lustratius, la Figura 2.3 mostra l'evolució prevista de la component  $S_Z$  en funció del pH a una temperatura de 293.15 K, en un sistema hipotètic  $S_{Cl^-} - S_{NH_4^+} - S_Z$  amb  $2000 \text{ mg N l}^{-1}$  i una relació molar  $S_{Cl^-}/S_{NH_4^+}$  unitària, segons si es considera o no l'efecte de la força iònica.

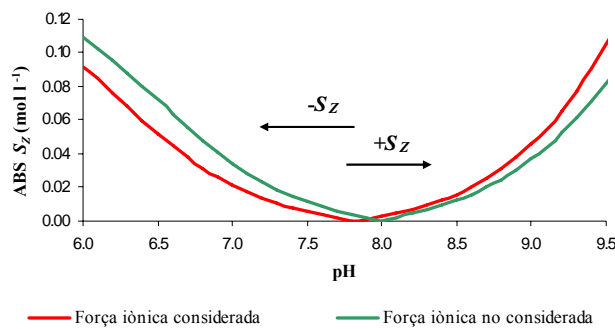


Figura 2.3. Efecte de la força iònica en el càlcul de  $S_Z$ .

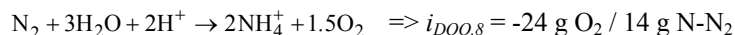
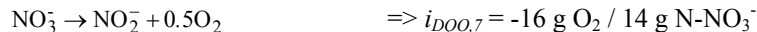
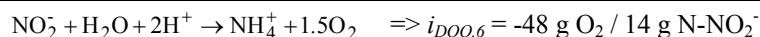
#### 2.4.4. La matriu de coeficients estequiomètrics

Tal i com s'ha establert prèviament (Eq. 2.5), per tal de calcular el terme de generació del balanç de matèria, és necessari multiplicar el vector de velocitats de procés per la matriu de coeficients estequiomètrics. Tot seguit es justifica el valor numèric d'alguns dels factors de conversió ( $i_{c,i}$ ) utilitzats en l'aplicació de les equacions de conservació (Eq. 2.6) i que apareixen a la Taula 2.11. Per a d'altres factors, en canvi, no es dona un valor concret al dependre aquest de la composició de la component a la que fan referència.



**Taula 2.11.** Factors de conversió utilitzats en les equacions de conservació.

Variable	Unitats	$i_{DQO,i}$ (g DQO)	$i_{C,i}$ (g C)	$i_{N,i}$ (g N)	$i_{P,i}$ (g P)	$i_{SST,i}$ (g SST)
$S_{O_2}$	g O <sub>2</sub>	-1.00	0.00	0.00	0.00	0.00
$S_C$	g C	0.00	1.00	0.00	0.00	0.00
$S_I$	g DQO	1.00	$i_{CSI}$	$i_{NSI}$	$i_{PSI}$	0.00
$S_S$	g DQO	1.00	$i_{CSS}$	$i_{NSS}$	$i_{PSS}$	0.00
$S_{NH_4}$	g N	0.00	0.00	1.00	0.00	0.00
$S_{NO_2}$	g N	-48/14	0.00	1.00	0.00	0.00
$S_{NO_3}$	g N	-16/14	0.00	1.00	0.00	0.00
$S_{N_2}$	g N	-24/14	0.00	1.00	0.00	0.00
$S_{PO_4}$	g P	0.00	0.00	0.00	1.00	0.00
$S_{Ca}$	g Ca	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
$S_{Mg}$	g Mg	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
$S_Z$	mol Z	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
$S_H$	mol H <sup>+</sup>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
$X_I$	g DQO	1.00	$i_{CXI}$	$i_{NXI}$	$i_{PXI}$	$i_{SSTXI}$
$X_S$	g DQO	1.00	$i_{CXS}$	$i_{NXS}$	$i_{PXS}$	$i_{SSTXS}$
$X_H$	g DQO	1.00	$i_{CBM}$	$i_{NBM}$	$i_{PBM}$	$i_{SSTBM}$
$X_{AO}$	g DQO	1.00	$i_{CBM}$	$i_{NBM}$	$i_{PBM}$	$i_{SSTBM}$
$X_{NO}$	g DQO	1.00	$i_{CBM}$	$i_{NBM}$	$i_{PBM}$	$i_{SSTBM}$
$X_{SST}$	g SST	0.00	0.00	0.00	0.00	-1.00



La Taula 2.12 identifica els paràmetres estequiomètrics que inclou el model. El valor d'aquests paràmetres es calcularà a partir dels experiments de calibratge o bé es prendran directament de la bibliografia. Finalment, la Taula 2.13 mostra la matriu de coeficients estequiomètrics ( $v_{ji}$ ). En el cas del coeficient de creixement dels organismes heteròtrofs, el seu valor s'ha considerat dependent de les condicions aeròbiques o anòxiques existents en el medi (Gujer *et al.*, 1999; Boursier *et al.*, 2004; Muller *et al.* 2004).

**Taula 2.12.** Paràmetres estequiomètrics del model.

Paràmetre	Descripció	Unitats
<b>Hidròlisi</b>		
$f_{SI}$	Producció de $S_I$ durant la hidròlisi	g DQO g <sup>-1</sup> DQO
<b>Organismes heteròtrofs</b>		
$Y_H$	Coefficient de conversió del substrat aerobi	g DQO g <sup>-1</sup> DQO
$\eta_{YH}$	Factor reductor de $Y_H$ en condicions anòxiques	-
$f_{XI}$	Fracció de DQO inert generada per lisi	g DQO g <sup>-1</sup> DQO
<b>Organismes autòtrofs</b>		
$Y_{AO}$	Coefficient de conversió del substrat per a $X_{AO}$	g DQO g <sup>-1</sup> N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
$Y_{NO}$	Coefficient de conversió del substrat per a $X_{NO}$	g DQO g <sup>-1</sup> N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>
$f_{XI}$	Fracció de DQO inert generada per lisi	g DQO g <sup>-1</sup> DQO

Taula 2.13a. Matriu de coeficients estequiomètrics (variables d'estat solubles).

▼ Procés/Component ►	$S_{O_2}$	$S_{Cl}$	$S_I$	$S_S$	$S_{NH_4}$	$S_{NO_2}$	$S_{NO_3}$	$S_{N_2}$	$S_{PO_4}$	$S_{Ca}$	$S_{Mg}$	$S_Z$	$S_H$
1. Hidròlisi aeròbia	0	$i_{CXS} - (f_{SI} \cdot i_{CSI})$ $-((1-f_{SI}) \cdot i_{CSS})$	$f_{SI}$	$1 - f_{SI}$	$i_{NXS} - (f_{SI} \cdot i_{NSI})$ $-((1-f_{SI}) \cdot i_{NSS})$	0	0	0	$i_{PXS} - (f_{SI} \cdot i_{PSI})$ $-((1-f_{SI}) \cdot i_{PSS})$	0	0	0	0
2. Hidròlisi anòxica/anaeròbia	0	$i_{CXS} - (f_{SI} \cdot i_{CSI})$ $-((1-f_{SI}) \cdot i_{CSS})$	$f_{SI}$	$1 - f_{SI}$	$i_{NXS} - (f_{SI} \cdot i_{NSI})$ $-((1-f_{SI}) \cdot i_{NSS})$	0	0	0	$i_{PXS} - (f_{SI} \cdot i_{PSI})$ $-((1-f_{SI}) \cdot i_{PSS})$	0	0	0	0
3. Oxidació aeròbia per $X_H$ de $S_S$	$1 - \frac{1}{Y_H}$	$-i_{CBM} + \frac{i_{CSS}}{Y_H}$	0	$-\frac{1}{Y_H}$	$-i_{NBM} + \frac{i_{NSS}}{Y_H}$	0	0	0	$-i_{PBM} + \frac{i_{PSS}}{Y_H}$	0	0	0	0
4. Desnitricació per $X_H$ de $S_{NO_2}$	0	$-i_{CBM} + \frac{i_{CSS}}{Y_H \cdot \eta_{Y_H}}$	0	$-\frac{1}{Y_H \cdot \eta_{Y_H}}$	$-i_{NBM} + \frac{i_{NSS}}{Y_H \cdot \eta_{Y_H}}$	$-\frac{1}{1.71} \left( \frac{1}{Y_H \cdot \eta_{Y_H}} - 1 \right)$	0	$\frac{1}{1.71} \left( \frac{1}{Y_H \cdot \eta_{Y_H}} - 1 \right)$	$-i_{PBM} + \frac{i_{PSS}}{Y_H \cdot \eta_{Y_H}}$	0	0	0	0
5. Desnitricació per $X_H$ de $S_{NO_3}$	0	$-i_{CBM} + \frac{i_{CSS}}{Y_H \cdot \eta_{Y_H}}$	0	$-\frac{1}{Y_H \cdot \eta_{Y_H}}$	$-i_{NBM} + \frac{i_{NSS}}{Y_H \cdot \eta_{Y_H}}$	$\frac{1}{1.14} \left( \frac{1}{Y_H \cdot \eta_{Y_H}} - 1 \right)$	$-\frac{1}{1.14} \left( \frac{1}{Y_H \cdot \eta_{Y_H}} - 1 \right)$	0	$-i_{PBM} + \frac{i_{PSS}}{Y_H \cdot \eta_{Y_H}}$	0	0	0	0
6. Lisi de $X_H$	0	$i_{CBM} - (f_{XI} \cdot i_{CXI})$ $-((1-f_{XI}) \cdot i_{CXS})$	0	0	$i_{NBM} - (f_{XI} \cdot i_{NXI})$ $-((1-f_{XI}) \cdot i_{NXS})$	0	0	0	$i_{PBM} - (f_{XI} \cdot i_{PXI})$ $-((1-f_{XI}) \cdot i_{PXS})$	0	0	0	0
7. Oxidació aeròbia per $X_{AO}$ de $S_{NH_4}$	$1 - \frac{3.43}{Y_{AO}}$	$-i_{CBM}$	0	0	$-i_{NBM} - \frac{1}{Y_{AO}}$	$\frac{1}{Y_{AO}}$	0	0	$-i_{PBM}$	0	0	0	0
8. Oxidació aeròbia per $X_{NO}$ de $S_{NO_2}$	$1 - \frac{1.14}{Y_{NO}}$	$-i_{CBM}$	0	0	$-i_{NBM}$	$-\frac{1}{Y_{NO}}$	$\frac{1}{Y_{NO}}$	0	$-i_{PBM}$	0	0	0	0
9. Lisi de $X_{AO}$	0	$i_{CBM} - (f_{XI} \cdot i_{CXI})$ $-((1-f_{XI}) \cdot i_{CXS})$	0	0	$i_{NBM} - (f_{XI} \cdot i_{NXI})$ $-((1-f_{XI}) \cdot i_{NXS})$	0	0	0	$i_{PBM} - (f_{XI} \cdot i_{PXI})$ $-((1-f_{XI}) \cdot i_{PXS})$	0	0	0	0
10. Lisi de $X_{NO}$	0	$i_{CBM} - (f_{XI} \cdot i_{CXI})$ $-((1-f_{XI}) \cdot i_{CXS})$	0	0	$i_{NBM} - (f_{XI} \cdot i_{NXI})$ $-((1-f_{XI}) \cdot i_{NXS})$	0	0	0	$i_{PBM} - (f_{XI} \cdot i_{PXI})$ $-((1-f_{XI}) \cdot i_{PXS})$	0	0	0	0
11. Precipitació de $CaCO_3$	0	$-12/40.1$	0	0	0	0	0	0	0	-1	0	0	0
12. Precipitació de $MgCO_3$	0	$-12/24.3$	0	0	0	0	0	0	0	0	-1	0	0
13. Precipitació de $Ca_3(PO_4)_2$	0	0	0	0	0	0	0	0	$-62/120.3$	-1	0	0	0
14. Precipitació de $MgNH_4PO_4$	0	0	0	0	$-14/24.3$	0	0	0	$-31/24.3$	0	-1	0	0
15. Transferència líquid-gas de $O_2$	-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
16. Transferència líquid-gas de $CO_2$	0	-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
17. Transferència líquid-gas de $NH_3$	0	0	0	0	-1	0	0	0	0	0	0	0	0
18. Transferència líquid-gas de $N_2$	0	0	0	0	0	0	0	-1	0	0	0	0	0

En el procés 4:  $NO_2 + H^+ \rightarrow 0.5N_2 + 0.75O_2 + 0.5H_2O \Rightarrow 1.71 \text{ g } O_2/\text{g } N\text{-}NO_2^-$

Taula 2.13b. Matriu de coeficients estequiomètrics (variables d'estat particulades).

▼ Procés/Component ►	$X_I$	$X_S$	$X_H$	$X_{AO}$	$X_{NO}$	$X_{SST}$
1. Hidròlisi aeròbia	0	-1	0	0	0	$-i_{SSTXS}$
2. Hidròlisi anòxica/anaeròbia	0	-1	0	0	0	$-i_{SSTXS}$
3. Oxidació aeròbia per $X_H$ de $S_S$	0	0	1	0	0	$i_{SSTBM}$
4. Desnitrificació per $X_H$ de $S_{NO2}$	0	0	1	0	0	$i_{SSTBM}$
5. Desnitrificació per $X_H$ de $S_{NO3}$	0	0	1	0	0	$i_{SSTBM}$
6. Lisi de $X_H$	$f_{XI}$	$1-f_{XI}$	-1	0	0	$-i_{SSTBM} + (f_{XI} \cdot i_{SSTXI})$ $+ ((1-f_{XI}) \cdot i_{SSTXS})$
7. Oxidació aeròbia per $X_{AO}$ de $S_{NH4}$	0	0	0	1	0	$i_{SSTBM}$
8. Oxidació aeròbia per $X_{NO}$ de $S_{NO2}$	0	0	0	0	1	$i_{SSTBM}$
9. Lisi de $X_{AO}$	$f_{XI}$	$1-f_{XI}$	0	-1	0	$-i_{SSTBM} + (f_{XI} \cdot i_{SSTXI})$ $+ ((1-f_{XI}) \cdot i_{SSTXS})$
10. Lisi de $X_{NO}$	$f_{XI}$	$1-f_{XI}$	0	0	-1	$-i_{SSTBM} + (f_{XI} \cdot i_{SSTXI})$ $+ ((1-f_{XI}) \cdot i_{SSTXS})$
11. Precipitació de $CaCO_3$	0	0	0	0	0	100.1 / 40.1
12. Precipitació de $MgCO_3$	0	0	0	0	0	84.3 / 24.3
13. Precipitació de $Ca_3(PO_4)_2$	0	0	0	0	0	310.3 / 120.3
14. Precipitació de $MgNH_4PO_4$	0	0	0	0	0	137.3 / 24.3
15. Transferència líquid-gas de $O_2$	0	0	0	0	0	0
16. Transferència líquid-gas de $CO_2$	0	0	0	0	0	0
17. Transferència líquid-gas de $NH_3$	0	0	0	0	0	0
18. Transferència líquid-gas de $N_2$	0	0	0	0	0	0

### 2.4.5. Coeficients de transferència líquid-gas

Sota condicions de treball aeròbies, pot resultar interessant fixar la concentració d'oxigen dissolt dins el reactor SBR en un valor de referència o *Set Point (SP)*. Per tal d'aconseguir-ho, serà necessari treballar amb un cabal d'aeració variable, doncs els requeriments d'oxigen al llarg d'un cicle de tractament varien. Conseqüentment, el coeficient de transferència per a l'oxigen quan el reactor opera en condicions aeròbies és funció del temps.

El sistema de control de l'aeració implementat està regulat mitjançant un controlador d'acció proporcional, integral i derivativa (PID). Per tal d'aprofundir en el coneixement dels controladors es recomana consultar referències específiques, com Stephanopoulos (1984) o Acedo (2002). Segons la Eq. 2.23, es defineix com a error ( $E$ ) del sistema:

$$E = SP - S_{O_2} \quad (\text{Eq. 2.23})$$

El valor de  $K_L a_{O_2}$  màxim es multiplicarà llavors per un factor  $\alpha$  comprès entre 0 i 1 que es calcularà a partir de la següent expressió (Eq. 2.24), on  $K_p$  representa el guany proporcional,  $T_i$  el temps integral,  $T_d$  el temps derivatiu i  $M$  el valor de  $\alpha$  quan l'error és zero. En cas que no es desitgi controlar l'aeració, el valor de  $\alpha$  es fixarà en 1.

$$\alpha = K_p \cdot E + \frac{K_p}{T_i} \cdot \int_0^t E \cdot dt + K_p \cdot T_d \cdot \frac{dE}{dt} + M \quad (\text{Eq. 2.24})$$

Una vegada definit el valor de  $K_L a_{O_2}$  es calcularan els coeficients de la resta de gasos considerats. El coeficient de transferència líquid-gas d'un determinat gas  $g$  es pot expressar respecte al de l'oxigen d'acord amb l'equació Eq. 2.25.  $D_i$  [ $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ] representa la difusivitat en aigua del gas  $i$ ,  $H_g$  és la constant adimensional de Henry per al gas  $g$  (Eq. 2.16),  $n = 0.50$  i  $m = 0.25$  són exponents característics i  $k_G/k_L$  representa la relació existent entre els coeficients individuals de transferència en fase gasosa i en fase líquida de l'oxigen. Aplicant la llei de Graham la relació de difusivitats es pot transformar en una relació de pesos moleculars. El valor del quocient  $k_G/k_L$  depèn del sistema d'aeració considerat. En sistemes amb aeració mecànica superficial es recomanen valors de  $k_G/k_L$  propers a 40 (Munz i Roberts, 1989), mentre que en sistemes amb aeració difusa aquest paràmetre és aproximadament un ordre de magnitud inferior (Hsieh *et al.*, 1992). Per a valors de  $H_g$  prou petits, es possible assumir que la transferència de massa està controlada exclusivament per la fase líquida ( $\geq 95\%$ ), negligint la resistència de la fase gasosa. En aquest cas, l'equació Eq. 2.25 es pot simplificar d'acord amb la Eq. 2.26. El nitrogen molecular és l'únic gas considerat en el model que compleix aquesta condició. Durant l'execució d'una simulació, els valors dels coeficients de transferència seran calculats a cada pas d'integració.

$$\frac{K_L a_g}{K_L a_{O_2}} = \left( \frac{D_g}{D_{O_2}} \right)^n \cdot \left( 1 + \frac{H_g}{k_G/k_L} \right)^{-1} = \left( \frac{PM_{O_2}}{PM_g} \right)^m \cdot \left( 1 + \frac{H_g}{k_G/k_L} \right)^{-1} \quad (\text{Eq. 2.25})$$

$$\frac{K_L a_{N_2}}{K_L a_{O_2}} = \left( \frac{D_g}{D_{O_2}} \right)^n = \left( \frac{PM_{O_2}}{PM_g} \right)^m \quad (\text{Eq. 2.26})$$

En condicions anòxiques, l'intercanvi líquid-gas únicament té lloc a través de la superfície del líquid. Per tenir en compte aquesta transferència es treballa amb un valor constant i

suficientment petit de  $K_L a_{O_2}$ . Els coeficients de transferència de la resta de gasos es calcularan a partir d'aquest mitjançant les equacions Eq. 25-26.

Els coeficients  $K_L a$  tenen una connotació volumètrica, ja que equivalen al producte entre el coeficient de transferència superficial del gas ( $K_L$ ) i la relació entre àrea superficial i volum del reactor ( $a$ ). És per aquest motiu que, d'acord amb Corominas *et al.* (2005), el model corregirà de forma dinàmica el valor dels coeficients de transferència líquid-gas segons l'evolució temporal del volum de reacció (Eq. 2.27).

$$K_L a_{(t)} = K_L a_{ref} \cdot \frac{V_{ref}}{V_{(t)}} \quad (\text{Eq. 2.27})$$

### 2.4.6. El pH

Per al càlcul del pH s'efectuarà un balanç de càrregues d'acord amb l'equació Eq. 2.28. Aquesta expressió assegura la neutralitat elèctrica d'un medi, ja que iguala la concentració total d'equivalents catiónics ( $\Sigma C^+$ ) amb la concentració total d'equivalents aniónics ( $\Sigma A^-$ ). La concentració d'equivalents d'un determinat ió es correspon amb el producte de les seves càrrega i concentració molar.

Campos (2001) va realitzar una revisió bibliogràfica sobre treballs de modelització del pH en sistemes anaerobis i va concloure que la majoria d'ells es basen en la resolució del balanç de càrregues. Aquest plantejament coincideix amb el dels treballs de modelització del procés SHARON desenvolupats per Hellings *et al.* (1999) i Volcke *et al.* (2002). En contrapartida, Serralta (2004) proposa un algoritme per al càlcul del pH basat en un balanç de matèria de la component protons.

$$\sum C^+ - \sum A^- = 0 \quad (\text{Eq. 2.28})$$

En aquest treball, el balanç de càrregues es concreta en l'equació Eq. 2.29. A partir d'aquesta igualtat i seguint el plantejament de Angelidaki *et al.* (1993) és possible definir una nova variable dependent del pH anomenada càrrega neta ( $Cn$ ), segons mostren les Eq. 2.30-2.31,

$$0 = [\text{OH}^-] + [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{Ac}^-] + [\text{Pr}^-] + [\text{Bu}^-] + [\text{Va}^-] + [\text{NO}_2^-] + [\text{NO}_3^-] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + 2[\text{HPO}_4^{2-}] + 3[\text{PO}_4^{3-}] - [\text{H}^+] - [\text{NH}_4^+] - 2[\text{Ca}^{2+}] - 2[\text{Mg}^{2+}] - [\text{Z}^+] \quad (\text{Eq. 2.29})$$

$$Cn = [\text{H}^+] - [\text{OH}^-] = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{Ac}^-] + [\text{Pr}^-] + [\text{Bu}^-] + [\text{Va}^-] + [\text{NO}_2^-] + [\text{NO}_3^-] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + 2[\text{HPO}_4^{2-}] + 3[\text{PO}_4^{3-}] - [\text{NH}_4^+] - 2[\text{Ca}^{2+}] - 2[\text{Mg}^{2+}] - [\text{Z}^+] \quad (\text{Eq. 2.30})$$

$$Cn = - \sum_{i_s=1}^{n_s-1} \left[ S_{i_s} \right] \cdot \sum_{k=1}^{n_c} (f_{i_s,k} \cdot C_k) = -S^t \cdot F \cdot C \quad (\text{Eq. 2.31})$$

on:

- $S^t$ : vector transposat de les concentracions molars de les components solubles
- $F$ : Matriu  $F$ , dels factors de dissociació
- $C$ : vector de càrregues

Igual que en el cas de la força iònica, per al càlcul de  $C_n$  cal expressar la concentració molar de  $S_S$  respecte al total d'àcids grassos volàtils i no respecte a la DQO [mol AGV l<sup>-1</sup>]. Els factors de dissociació inclosos en la Matriu  $F$  es calcularan a partir de la concentració de protons i les constants de dissociació, tal i com es mostra en la Taula 2.14. En el cas de  $S_S$  es considera també un factor de ponderació  $\lambda_{AGV_i}$  [mol AGV<sub>*i*</sub> mol<sup>-1</sup> AGV] que permet donar un pes específic a l'efecte de cadascun dels AGV considerats ( $\sum \lambda_{AGV_i} = 1$ ). Tant la fracció  $S_S$  equiparable a AGV com el valor dels factors  $\lambda_{AGV_i}$  són constants, fixant-se a partir de la composició de la FLP. Notar que, en el cas de components amb activitat iònica, el sumatori de les files de la Matriu  $F$  és igual a la unitat.

Segons mostra la Eq. 2.30, la concentració de protons ( $S_H = [H^+]$ ) en el medi depèn de la càrrega neta. Així doncs, és possible definir una funció  $\psi$  tal que  $[H^+] = \psi(C_n)$ . La concentració de protons i d'hidroxils es relaciona mitjançant la constant de dissociació de l'aigua ( $K_W$ ) (Eq. 2.32). Serà necessari corregir el valor d'aquesta constant amb els corresponents coeficients d'activitat ( $K_W^c$ ). El signe de  $C_n$ , i conseqüentment el valor del pH, condicionen l'expressió final de  $\psi$  (Angelidaki *et al.*, 1993) (Eq. 2.33).

$$K_W^c = [H^+] \cdot [OH^-] \quad (\text{Eq. 2.32})$$

$$[H^+] = \psi \begin{cases} C_n \geq 0 \Rightarrow C_n = [H^+] - \frac{K_W^c}{[H^+]} \Rightarrow 0 = [H^+]^2 - C_n \cdot [H^+] - K_W^c \Rightarrow \psi_1 = \frac{C_n + \sqrt{C_n^2 + 4K_W^c}}{2} \\ C_n < 0 \Rightarrow C_n = \frac{K_W^c}{[OH^-]} - [OH^-] \Rightarrow 0 = [OH^-]^2 + C_n \cdot [OH^-] - K_W^c \Rightarrow \psi_2 = \frac{2K_W^c}{-C_n + \sqrt{C_n^2 + 4K_W^c}} \end{cases} \quad (\text{Eq. 2.33})$$

A efectes il·lustratius, la Figura 2.4 mostra dos exemples d'aplicació del balanç de càrregues. D'una banda s'avalua l'evolució prevista de la component  $S_Z$  en funció del pH ( $T = 293.15$  K), en un sistema hipotètic  $S_{Cl^-} - S_{NH_4^+} - S_Z$  amb una relació molar  $S_{Cl^-}/S_{NH_4^+}$  igual a la unitat, tot considerant diferents concentracions de nitrogen amoniacal (Exemple 1). També es mostra l'evolució prevista del pH, a dues temperatures diferents, en un sistema hipotètic  $S_{Cl^-} - S_{NH_4^+}$  amb 2000 mg N l<sup>-1</sup> en funció de la relació molar  $S_{Cl^-}/S_{NH_4^+}$  (Exemple 2). En aquest cas, la dependència de  $C_n$  respecte del pH obliga a utilitzar un mètode iteratiu de resolució.

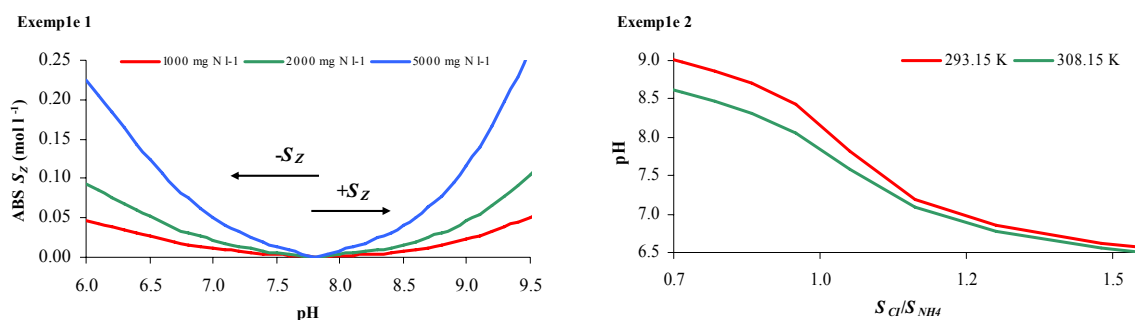


Figura 2.4. Dos exemples d'aplicació del balanç de càrregues per al càlcul de  $S_Z$  i pH.

Arribats a aquest punt, i segons es detalla a continuació (Eq. 2.34-2.37), Campos (2001) va desenvolupar una equació diferencial ordinària per tal d'avaluar l'evolució temporal de  $[H^+]$ . Aquest plantejament permet tractar la concentració de protons de manera anàloga a la resta de components del sistema i no com una variable a calcular algebraicament en cada pas d'integració. Campos i Flotats (2003) van incloure en l'algoritme inicial de càlcul l'efecte de la força iònica.

$$\frac{d[H^+]}{dt} = \frac{d\psi}{dt} = \frac{d\psi}{dCn} \cdot \frac{dCn}{dt} = B \cdot \frac{dCn}{dt} \quad (\text{Eq. 2.34})$$

En l'equació Eq. 2.34,  $B$  representa la derivada de la funció  $\psi$  respecte a la variable  $Cn$  i el seu valor es calcula tenint en compte el signe de  $Cn$ .

$$\frac{d\psi}{dCn} = \begin{cases} Cn \geq 0 \Rightarrow B_1 = \frac{1}{2} \cdot \left( 1 + \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{4K_W^c}{Cn^2}}} \right) \\ Cn < 0 \Rightarrow B_2 = \frac{1}{2 + \frac{Cn^2}{2K_W^c}} \cdot \frac{1}{1 - \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{4K_W^c}{Cn^2}}}} \end{cases} \quad (\text{Eq. 2.35})$$

La derivada de  $Cn$  respecte el temps es dedueix utilitzant la Eq. 2.31. En aquesta equació diferencial (Eq. 2.36) apareix la Matriu  $F'$  que representa la derivada de la Matriu  $F$  respecte a la concentració de protons ( $F' = dF/d[H^+]$ ) i es calcula segons mostra la Taula 2.15. El sumatori de cadascuna de les files d'aquesta matriu serà igual a 0.

$$\frac{dCn}{dt} = \frac{d(-S^t \cdot F \cdot C)}{dt} = - \left( \frac{dS^t}{dt} \cdot F \cdot C \right) - \left( S^t \cdot F' \cdot C \cdot \frac{d[H^+]}{dt} \right) \quad (\text{Eq. 2.36})$$

Substituint les dues darreres igualtats en l'equació Eq. 2.34 s'obté la EDO que descriu l'evolució temporal de la component  $S_H$  (Eq. 2.37). Aquesta equació diferencial s'implementarà juntament amb les EDOs obtingudes per balanç de matèria i que descriuen el comportament de la resta de components considerades.

$$\frac{dS_H}{dt} = \frac{d[H^+]}{dt} = \frac{- \left( \frac{dS^t}{dt} \cdot F \cdot C \right)}{B^{-1} + \left( S^t \cdot F' \cdot C \right)} \quad (\text{Eq. 2.37})$$

Finalment, el pH es calcula a partir de la concentració de protons, tenint en compte el corresponent factor d'activitat (Eq. 2.38):

$$\text{pH} = -\log_{10}\{H^+\} = -\log_{10}(\gamma_{H^+} \cdot [H^+]) \quad (\text{Eq. 2.38})$$

En el procediment de càlcul del pH descrit en aquest apartat s'han introduït una sèrie de modificacions i millores respecte a l'algoritme inicial desenvolupat per Campos, detallant-se a continuació les més significatives:

a.- Modificació del balanç de càrregues. Es consideren noves càrregues ( $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Mg}^{2+}$ ) i s'agrupen tots els anions i cations addicionals en una única component ( $S_Z$ ).

b.- Els AGV s'engloben en una única component del model ( $S_S$ ). S'utilitza un factor de ponderació  $\lambda_{AGVi}$  per donar pes específic a l'efecte de cadascun d'ells.

c.- La força iònica no es considera constant, calculant-se a cada pas d'integració.

d.- Es modifica l'expressió per al càlcul del paràmetre  $B$  (derivada de la funció  $\psi$  respecte a la variable  $Cn$ ) quan la càrrega neta és negativa. La nova expressió utilitzada és equivalent a la proposada inicialment però independent de la component  $S_H$ . Amb aquest canvi es pretén augmentar la precisió en el càlcul de  $B$ .

e.- El càlcul del pH es realitza considerant l'activitat de l'ió  $H^+$  enlloc de la seva concentració.

## 2.5. DISSENY DEL REACTOR SBR

Nombroses referències en relació amb el disseny dels reactors discontinus seqüencials han estat localitzades (Irvine i Ketchum, 1989; Artan *et al.*, 2001; Wilderer *et al.*, 2001; Dudley *et al.*, 2004; Artan i Orhon, 2005; Artan *et al.*, 2006). Tot seguit es descriuen les principals variables a considerar en el disseny d'un SBR orientat a l'eliminació de N. La inclusió en el model d'aquestes variables permetrà realitzar estudis d'optimització del cicle de tractament.

### 2.5.1. Variables temporals

El funcionament dels SBR està basat en una seqüència de tractament (cicle) que es repeteix al llarg del temps. Cada cicle consisteix alhora en una sèrie d'etapes: emplenat, reacció, decantació, buidat i espera. El temps total de durada d'un cicle ( $t_c$ ) es correspon amb la suma de les durades de cadascuna d'aquestes 5 etapes (Eq. 2.39). El nombre diari de cicles efectuats es calcularà llavors com a inversa del seu temps de durada ( $nc = 1/t_c$ ).

$$t_c = t_{em} + t_{re} + t_{de} + t_{bu} + t_{es} \quad (\text{Eq. 2.39})$$

En realitat aquest plantejament representa una visió simplificada dels SBR doncs, un cicle pot constar de múltiples etapes d'emplenat i reacció, especialment si aquest està orientat a l'eliminació de nutrients. Tal i com demostren Tilche *et al.* (1999), fixat el temps de retenció hidràulic, a mesura que augmenta el nombre de fases ( $nf$ ) de nitrificació-desnitrificació durant un cicle disminueix la concentració de nitrats en l'efluent.

S'ha assumit que el terme de generació del balanç de matèria és igual a zero durant les etapes de decantació, buidat i espera. Així doncs, els processos considerats pel model únicament tenen lloc durant les etapes d'emplenat i reacció (Eq. 2.40) o temps efectiu de procés ( $t_p$ ). En cas d'un cicle de tractament orientat a l'eliminació de nitrogen, el temps efectiu de procés consta de períodes aerobis ( $t_{aer}$ ) i períodes anòxics ( $t_{anox}$ ).

$$t_p = t_c - (t_{de} + t_{bu} + t_{es}) = t_{aer} + t_{anox} \quad (\text{Eq. 2.40})$$

A priori, el temps d'emplenat pot variar des d'una petita fracció del temps total de durada d'un cicle fins a la totalitat del temps efectiu de procés. Depenent de la relació  $t_{em}/t_c$ , un SBR pot ser comparat amb un sistema flux pistó o bé amb un sistema continu de mescla perfecta. Com més petit sigui el temps d'emplenat més pronunciada esdevé l'alternança entre condicions d'abundància d'aliment i de fam. Aquesta situació afavoreix el creixement d'organismes formadors de flocs (Irvine *et al.*, 1997).



L'estratègia d'emplenat d'un SBR ha d'assegurar la correcta operació del sistema. En un tractament de NDN, un dels requisits a satisfer és el d'assegurar la presència de suficient matèria orgànica fàcilment biodegradable durant la desnitrificació per tal de possibilitar l'eliminació del  $\text{NO}_x$  generat durant l'etapa prèvia de nitrificació. Quan aquest tractament sigui d'un líquid amb un elevat contingut en nitrogen amoniacal i alhora baixa relació DQO/N- $\text{NH}_4^+$ , per exemple FLP, aquest plantejament obligarà a treballar amb un emplenat exclusivament anòxic.

## 2.5.2. Variables hidràuliques

El cabal diari de FLP a tractar ( $Q_{FLP}$ ) es calcularà amb l'equació Eq. 2.41, a partir de la càrrega volumètrica de nitrogen amoniacal aplicada ( $CV_{NH_4}$ ) [ $\text{mg N l}^{-1} \text{d}^{-1}$ ], el volum total del reactor ( $V_T$ ) i la concentració de N- $\text{NH}_4^+$  present en la FLP. Una vegada conegut el cabal de tractament podrà establir-se el volum d'emplenat ( $V_{em}$ ), equivalent al volum de FLP a tractar en un cicle. Fixat  $V_{em}$  el temps d'emplenat únicament depèn del cabal de la bomba d'alimentació ( $Q_E$ ), doncs  $V_{em} = Q_E \cdot t_{em}$ .

$$Q_{FLP} = \frac{CV_{NH_4} \cdot V_T}{S_{NH_4,FLP}} = nc \cdot V_{em} \quad (\text{Eq. 2.41})$$

La Eq. 2.42 mostra diferents equivalències en relació amb els volums.  $V_0$  representa el volum romanent dins el reactor al final del cicle previ,  $V_{bu}$  el volum d'efluent buidat una vegada finalitzada la decantació i  $V_{pf}$  el volum de fangs purgats. Els volums  $V_{bu}$  i  $V_{pf}$  fan referència a un cicle.

$$V_T = V_0 + V_{em} = V_0 + V_{bu} + V_{pf} \quad (\text{Eq. 2.42})$$

En quant als temps de retenció, cal distingir entre el temps de retenció hidràulic ( $TRH$ ) i el temps de retenció cel·lular ( $TRC$ ). El  $TRH$  es calcularà mitjançant la Eq. 2.43 i el seu valor dona idea del temps de residència del líquid a tractar dins el reactor. El valor de  $TRC$ , o edat dels fangs, en canvi s'acostuma a fixar com a criteri de disseny per tal de calcular el valor de  $V_{pf}$  (Eq. 2.44). Per tal d'avaluar el volum ocupat pels fangs dins el reactor al final de l'etapa de decantació ( $V_{de}$ ) cal conèixer la seva decantabilitat. Un paràmetre habitualment utilitzat per mesurar aquesta propietat dels fangs és l'índex volumètric de fangs ( $IVF = V_{30}/SST_f$ ) expressat en unitats de  $\text{ml mg}^{-1}$  (APHA *et al.*, 1995). Per tal d'adaptar aquest índex a les condicions reals d'operació del reactor es proposa substituir  $V_{30}$  (volum de fangs als 30 minuts de decantació) per  $V_{de}$ , doncs el temps de decantació pot variar segons quina sigui l'estratègia d'operació considerada.

$$TRH = \frac{V_T}{Q_{FLP}} = t_c \cdot \frac{V_T}{V_{em}} = t_c \cdot \left(1 + \frac{V_0}{V_{em}}\right) \quad (\text{Eq. 2.43})$$

$$TRC = t_c \cdot \frac{V_{de}}{V_{pf}} = t_c \cdot \frac{IVF_{de} \cdot SST_f}{10^3} \cdot \frac{V_T}{V_{pf}} \quad (\text{Eq. 2.44})$$

Taula 2.14. Matriu  $F$  per al càlcul dels factors de dissociació de les components solubles.

$\nabla SIC \blacktriangleright$	+2	+1	0	-1	-2	-3
$S_{O_2}$	0	0	0	0	0	0
$S_{Cl}$	0	0	$\frac{[H^+]^2}{K_{C1}^c K_{C2}^c}$	$\frac{[H^+]}{K_{C2}^c}$	1	0
			$\frac{[H^+]^2 + [H^+]}{K_{C1}^c K_{C2}^c + K_{C2}^c} + 1$	$\frac{[H^+]^2 + [H^+]}{K_{C1}^c K_{C2}^c + K_{C2}^c} + 1$	$\frac{[H^+]^2 + [H^+]}{K_{C1}^c K_{C2}^c + K_{C2}^c} + 1$	
$S_I$	0	0	0	0	0	0
$S_S$	0	0	$\sum_{i=1}^4 \lambda_{AGV_i} \frac{[H^+]}{[H^+] + K_{AGV_i}^c}$	$\sum_{i=1}^4 \lambda_{AGV_i} \frac{K_{AGV_i}^c}{[H^+] + K_{AGV_i}^c}$	0	0
$S_{NH_4}$	0	$\frac{[H^+]}{[H^+] + K_{NH}^c}$	$\frac{K_{NH}^c}{[H^+] + K_{NH}^c}$	0	0	0
$S_{NO_2}$	0	0	$\frac{[H^+]}{[H^+] + K_{NO}^c}$	$\frac{K_{NO}^c}{[H^+] + K_{NO}^c}$	0	0
$S_{NO_3}$	0	0	0	1	0	0
$S_{N_2}$	0	0	0	0	0	0
$S_{PO_4}$	0	0	$\frac{[H^+]^3}{K_{P1}^c K_{P2}^c K_{P3}^c}$	$\frac{[H^+]^2}{K_{P2}^c K_{P3}^c}$	$\frac{[H^+]}{K_{P3}^c}$	1
			$\frac{[H^+]^3 + [H^+]^2 + [H^+]}{K_{P1}^c K_{P2}^c K_{P3}^c + K_{P2}^c K_{P3}^c + K_{P3}^c} + 1$	$\frac{[H^+]^3 + [H^+]^2 + [H^+]}{K_{P1}^c K_{P2}^c K_{P3}^c + K_{P2}^c K_{P3}^c + K_{P3}^c} + 1$	$\frac{[H^+]^3 + [H^+]^2 + [H^+]}{K_{P1}^c K_{P2}^c K_{P3}^c + K_{P2}^c K_{P3}^c + K_{P3}^c} + 1$	$\frac{[H^+]^3 + [H^+]^2 + [H^+]}{K_{P1}^c K_{P2}^c K_{P3}^c + K_{P2}^c K_{P3}^c + K_{P3}^c} + 1$
$S_{Ca}$	1	0	0	0	0	0
$S_{Mg}$	1	0	0	0	0	0
$S_Z$	0	1	0	0	0	0

Taula 2.15. Matriu  $F'$  per al càlcul de la derivada de la Matriu  $F$  respecte a  $[H^+]$ .

$\nabla S C\rangle$	+2	+1	0	-1	-2	-3
$S_{O_2}$	0	0	0	0	0	0
$S_{Cl}$	0	0	$\frac{1}{K_{C_2}^c} \left( \frac{[H^+]^2}{K_{C_1}^c K_{C_2}^c} + \frac{2[H^+]}{K_{C_1}^c} \right)$	$-\frac{1}{K_{C_2}^c} \left( \frac{[H^+]^2}{K_{C_1}^c K_{C_2}^c} - 1 \right)$	$-\left( \frac{2[H^+]}{K_{C_1}^c K_{C_2}^c} + \frac{1}{K_{C_2}^c} \right)$	0
			$\left( \frac{[H^+]^2}{K_{C_1}^c K_{C_2}^c} + \frac{[H^+]}{K_{C_2}^c} + 1 \right)^2$	$\left( \frac{[H^+]^2}{K_{C_1}^c K_{C_2}^c} + \frac{[H^+]}{K_{C_2}^c} + 1 \right)^2$	$\left( \frac{[H^+]^2}{K_{C_1}^c K_{C_2}^c} + \frac{[H^+]}{K_{C_2}^c} + 1 \right)^2$	
$S_I$	0	0	0	0	0	0
$S_S$	0	0	$\sum_{i=1}^4 \lambda_{AGV_i} \frac{K_{AGV_i}^c}{([H^+] + K_{AGV_i}^c)^2}$	$\sum_{i=1}^4 \lambda_{AGV_i} \frac{-K_{AGV_i}^c}{([H^+] + K_{AGV_i}^c)^2}$	0	0
$S_{NH_4}$	0	$\frac{K_{NH}^c}{([H^+] + K_{NH}^c)^2}$	$\frac{-K_{NH}^c}{([H^+] + K_{NH}^c)^2}$	0	0	0
$S_{NO_2}$	0	0	$\frac{K_{NO}^c}{([H^+] + K_{NO}^c)^2}$	$\frac{-K_{NO}^c}{([H^+] + K_{NO}^c)^2}$	0	0
$S_{NO_3}$	0	0	0	0	0	0
$S_{N_2}$	0	0	0	0	0	0
$S_{PO_4}$	0	0	$\frac{[H^+]^4}{K_{P_2}^c K_{P_3}^c} + \frac{2[H^+]^3}{K_{P_3}^c} + 3[H^+]^2$	$-\frac{[H^+]^4}{K_{P_1}^c K_{P_2}^c K_{P_3}^c} + \frac{[H^+]^2}{K_{P_3}^c} + 2[H^+]$	$-\frac{2[H^+]^3}{K_{P_1}^c K_{P_2}^c K_{P_3}^c} - \frac{[H^+]^2}{K_{P_2}^c K_{P_3}^c} + 1$	$-\frac{3[H^+]^3}{K_{P_1}^c K_{P_2}^c K_{P_3}^c} - \frac{2[H^+]}{K_{P_2}^c K_{P_3}^c} - \frac{1}{K_{P_3}^c}$
			$\left( \frac{[H^+]^3}{K_{P_1}^c K_{P_2}^c K_{P_3}^c} + \frac{[H^+]^2}{K_{P_2}^c K_{P_3}^c} + \frac{[H^+]}{K_{P_3}^c} + 1 \right)^2$	$\left( \frac{[H^+]^3}{K_{P_1}^c K_{P_2}^c K_{P_3}^c} + \frac{[H^+]^2}{K_{P_2}^c K_{P_3}^c} + \frac{[H^+]}{K_{P_3}^c} + 1 \right)^2$	$\left( \frac{[H^+]^3}{K_{P_1}^c K_{P_2}^c K_{P_3}^c} + \frac{[H^+]^2}{K_{P_2}^c K_{P_3}^c} + \frac{[H^+]}{K_{P_3}^c} + 1 \right)^2$	$\left( \frac{[H^+]^3}{K_{P_1}^c K_{P_2}^c K_{P_3}^c} + \frac{[H^+]^2}{K_{P_2}^c K_{P_3}^c} + \frac{[H^+]}{K_{P_3}^c} + 1 \right)^2$
$S_{Ca}$	0	0	0	0	0	0
$S_{Mg}$	0	0	0	0	0	0
$S_Z$	0	0	0	0	0	0

## 2.6. IMPLEMENTACIÓ INFORMÀTICA

La implementació informàtica del model es realitzarà mitjançant el llenguatge de programació Fortran utilitzant Microsoft Excel com a plataforma de treball. La Figura 2.5 mostra la seqüència de passos a seguir durant una simulació. Els fitxers utilitzats amb tal propòsit eren:

- **MONPURDIS.EXE.** Fitxer executable generat a partir de la implementació informàtica del model en llenguatge Fortran.
- **Constants.XLS.** Arxiu Excel on introduir el valor dels paràmetres ambientals, cinètics i estequiomètrics del model.
- **MONPURDIS.XLS.** Arxiu Excel que funcionava com a plataforma de treball durant l'execució d'una simulació, constituït per varis fulls de càlcul:

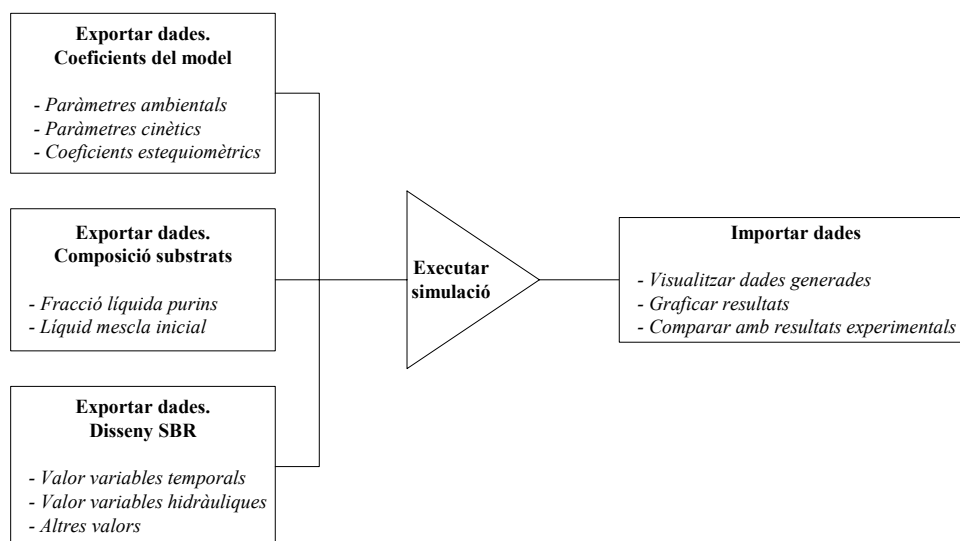
*Full 1*, on introduir la composició de la FLP a tractar, la composició inicial del líquid mescla dins el reactor, els valors de disseny del reactor i el temps de simulació. Ambdues composicions s'expressaven d'acord amb les components considerades pel model.

*Full 2*, vinculat a l'arxiu Constants.XLS i que recollia el valor dels paràmetres ambientals i cinètics així com la matriu de coeficients estequiomètrics.

*Full 3*, des d'on executar macros personalitzades que permetien:

- » exportar les dades introduïdes en els fulls de càlcul anteriors mitjançant arxius amb extensió PRN.
- » executar el programa MONPURDIS segons el temps de simulació establert.
- » importar les dades generades durant la simulació, emmagatzemades en fitxers d'extensió DAT, per tal de poder visualitzar-les i representar-les gràficament.

*Full 4*, que permetia comparar els resultats de la simulació amb dades obtingudes experimentalment.



**Figura 2.5.** Seqüència de passos a seguir durant l'execució d'una simulació.

### 2.6.1. Mètodes numèrics

El sistema d'equacions diferencials que defineix l'evolució de les 20 components del model es resol mitjançant el mètode Runge-Kutta-Fehlberg de cinquè ordre descrit a Sewell (1988). Es tracta d'un mètode de resolució aproximada d'un pas (per a calcular la solució en el pas  $p+1$  s'utilitza exclusivament la solució en el pas  $p$ ) on es parteix de la discretització de l'interval de la variable independent, el temps. A cada pas d'integració s'avalua sis cops el valor d'una funció  $f_{sub}$ , equivalent als termes d'acumulació de cadascuna de les components. La rutina de càlcul aplicada es caracteritza per treballar amb un pas d'integració d'amplada variable. Quan l'error local estimat per unitat de temps supera la tolerància fixada es repeteix el pas d'integració aplicant-se una reducció en la seva amplada del 50%.

Per tal de calcular el pH d'una solució a partir d'un balanç de càrregues cal utilitzar un mètode iteratiu de càlcul a partir d'un valor inicial. Aquesta necessitat es justifica per la dependència de la variable càrrega neta ( $C_n$ ) respecte del pH. Seguint el plantejament de Angelidaki *et al.* (1993) s'utilitza el mètode de la secant.

### 2.6.2. Consideracions addicionals

El càlcul dels coeficients de les Matrius  $F$  i  $F'$  és funció de  $[H^+]$  (Taulas 2.14 i 2.15). A valors de pH elevats la concentració de protons és petita i el resultat d'algunes operacions intermèdies pot superar el valor de  $10^{-16}$  (límit de la doble precisió). Aquest fet fa necessari considerar l'ordre d'escriptura durant la programació per tal de reduir la possibilitat de treballar fora del rang de la doble precisió.

Tal i com mostra la Eq. 2.18, es preveu corregir el valor de les constants de dissociació mitjançant els corresponents factors d'activitat ( $\gamma$ ) per tal de poder treballar amb concentracions enlloc d'activitats. El problema, però, és complex per l'establiment d'un sistema implícit dins la funció  $f_{sub}$  a avaluar pel Runge-Kutta-Fehlberg. El càlcul de  $\gamma$  depèn de la força iònica, i aquest alhora depèn dels factors de dissociació, i per tant, de les constants de dissociació. Per facilitar la resolució, el càlcul dels factors d'activitat en el pas d'integració  $p+1$  es realitza a partir del valor dels factors d'ionització en el pas  $p$ .

## 2.7. VALORS INICIALS

La concentració de les components protons ( $S_H$ ) i càrregues positives addicionals ( $S_Z$ ) en la FLP i en el líquid mescla inicial dins el reactor s'ajustaran numèricament seguint els passos que s'indiquen a continuació.

### *Protons*

Per a cadascun dels substrats mencionats, conegut el pH inicial i aplicant el procediment iteratiu de càlcul detallat a la Figura 2.6, es determinarà la concentració de protons existent. Es defineix  $EPH$  com l'error màxim admès en el càlcul del factor d'activitat.

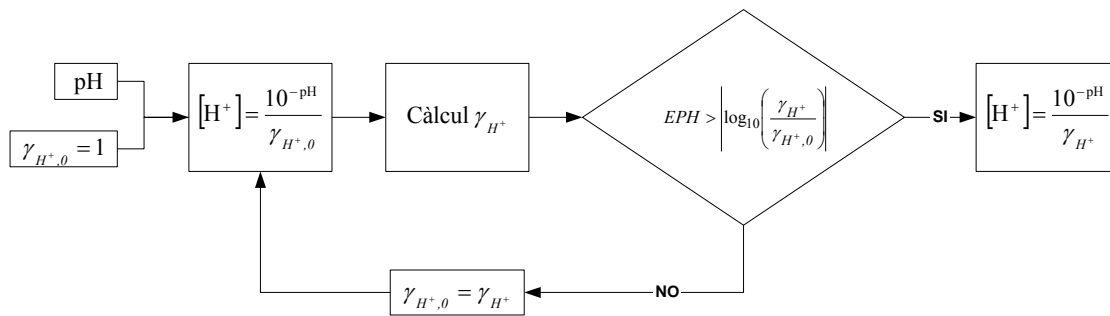


Figura 2.6. Procediment de càlcul de la concentració inicial de protons.

### Càrregues positives addicionals

Una vegada establert el valor de  $S_H$ , aplicant l'equació del balanç de càrregues, es calcula la concentració molar de càrregues positives addicionals ( $S_Z$ ).

## 2.8. EXPERIMENTS DE VALIDACIÓ DE L'ALGORISME DEL pH

Degut a la complexitat del model descrit, es considera pertinent realitzar una primera validació de l'algoritme de càlcul del pH a partir d'una dissolució aquosa de composició coneguda a la que es van afegint, a un cabal constant, diferents solucions concentrades, àcides i bàsiques, que influeixen en el pH. Aquestes solucions contindran les espècies iòniques considerades en el balanç de càrregues. En aquests experiments preliminars no es consideren processos biològics ni de precipitació de sals. Ara bé, al treballar amb un sistema obert a l'atmosfera, sí cal tenir en compte els processos de transferència líquid-gas. El dispositiu experimental utilitzat es mostra en la Figura 2.7. Campos (2001) va realitzar experiments de validació similars.

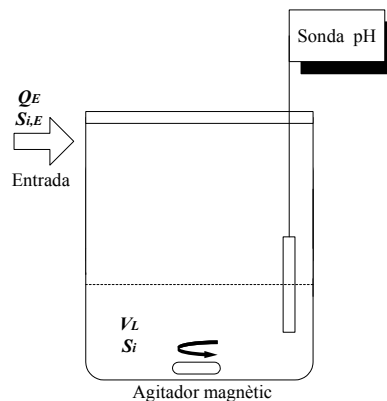


Figura 2.7. Esquema del dispositiu experimental utilitzat per a la validació de l'algoritme del pH.

A continuació es presenten els resultats obtinguts en 4 experiments de validació. En cadascun d'ells es partia d'un volum inicial de 100 ml d'una determinada dissolució a la que progressivament s'afegien diferents solucions de concentració coneguda (Taula 2.16) amb un cabal constatat de 1 ml per minut. Per tal de poder executar les simulacions pertinents també calia conèixer el pH d'aquestes solucions, essent estimat numèricament. Tots els experiments es van realitzar a temperatura ambient ( $295.15 \pm 2$  K) a excepció del quart, que es va efectuar a 308.15 K. La  $K_{LaO_2}$  es va mesurar experimentalment. El seu valor es va estimar en  $150 \text{ d}^{-1}$  a

293.15 K a partir d'una transformació logarítmica de les dades i posterior anàlisi de regressió lineal (Stenstrom, 1978). L'agitació magnètica es va considerar equivalent a un sistema d'aeració difusa. El pH es va mesurar de forma contínua, amb registre de valors cada 10 segons. La Figura 2.8 mostra els resultats d'aquests experiments. L'ordre d'introducció de les diferents solucions concentrades en cada experiment és el que s'indica en aquesta figura. Mitjançant simulació va ser possible predir força bé les evolucions de pH mesurades, amb valors del coeficient de correlació no lineal ( $R^2$ ) molt elevats, sempre per sobre de 0.96.

Taula 2.16. Composició de les solucions utilitzades (mM).

	E1	E2	E3	E4
Condicions inicials	35 (NaHCO <sub>3</sub> )	17 (NH <sub>4</sub> Cl)	17 (H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )	-(H <sub>2</sub> O)
NaHCO <sub>3</sub>	-	118	-	119
HAc	648	648	-	648
AGV*	-	-	10	-
NH <sub>4</sub> Ac	-	-	-	92
NH <sub>4</sub> Cl	-	361	390	-
NH <sub>3</sub> (aq)	704	704	-	704
NaNO <sub>2</sub>	-	-	310	11
HNO <sub>3</sub>	408	-	-	408
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	-	-	-	210
NaOH	-	-	500	500
HCl	-	11	97	-

\* Mescla de AGV amb 10% àcid fòrmic, 10% àcid acètic, 10% àcid propiònic, 20% àcid butíric, 20% àcid valèric, 20% àcid caproic i 10% àcid heptanoic

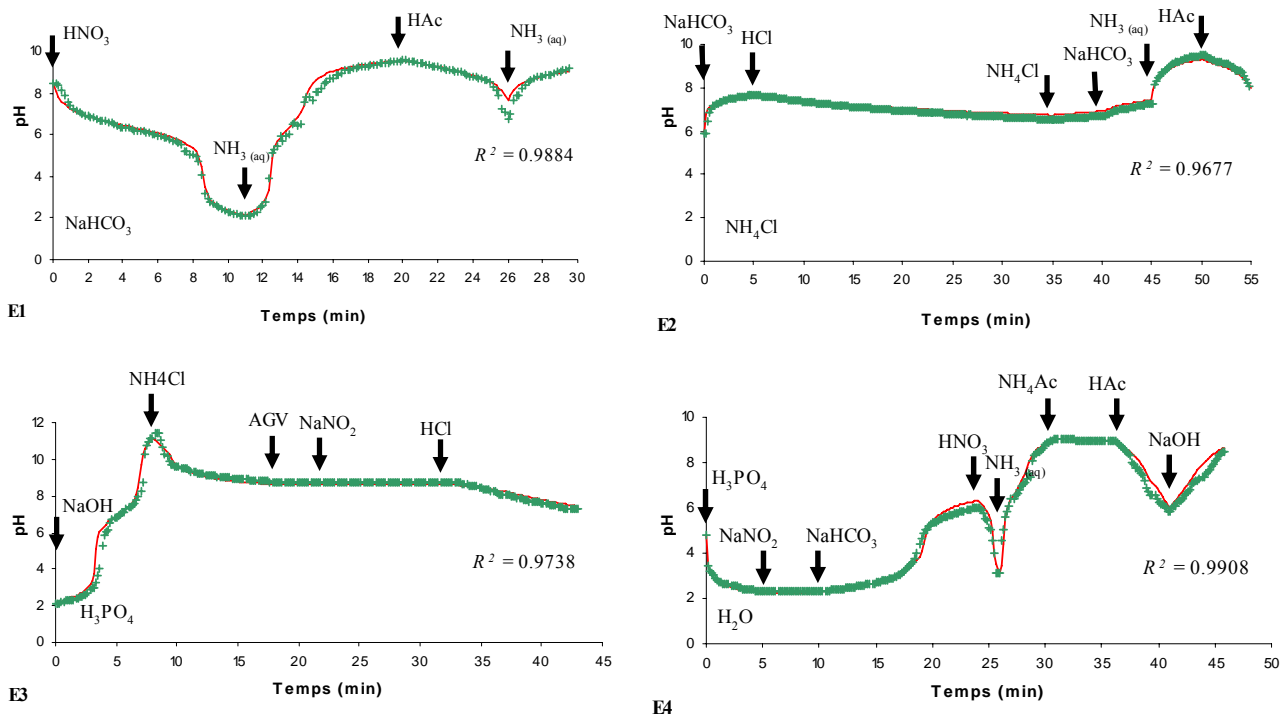


Figura 2.8. Resultat dels experiments de validació de l'algoritme del pH (●● Experimental — Simulat).

A la vista dels resultats obtinguts, es pot concloure que l'algoritme de càlcul és vàlid per a simular el comportament del pH de solucions aquoses que continguin les principals espècies iòniques implicades en un procés de NDN. Així mateix, s'ha comprovat que els processos de transferència líquid-gas del CO<sub>2</sub> i el NH<sub>3</sub> juguen un paper important en l'evolució dinàmica del pH en un sistema obert com l'estudiat i que els coeficients de transferència d'aquests

gasos estimats a partir de  $K_L a_{O_2}$  permeten un bon ajust de les simulacions a les dades experimentals.

## 2.9. CONCLUSIONS

En aquest capítol s'ha desenvolupat el model matemàtic MONPURDIS (MOdel per a l'eliminació de Nitrogen de la fracció líquida de PURins inDISTintament de la càrrega aplicada). El propòsit del model és simular el tractament biològic de la fracció líquida de purins orientat a l'eliminació de nitrogen mitjançant nitrificació-desnitrificació.

El MONPURDIS consta de 20 components i 19 processos. El processos inclosos en el model són de tipus biològic (10), químics de precipitació (4) i físics de transferència líquid-gas (4). En principi, es considera un reactor discontinu seqüencial (SBR) com a sistema de tractament i, per tant, l'emplenat del reactor s'inclou també com a procés (1).

Tant la nitrificació com la desnitrificació s'han modelitzat considerant el nitrit com a intermedi del procés. Una de les especificacions que compleix el model és que permet adaptar-se a un ampli rang de càrrega de nitrogen. Amb aquest propòsit el creixement dels organismes nitrificants es planteja en base a les espècies químiques no ionitzades  $NH_3$  i  $HNO_2$ .

El model inclou també un algorisme per al càlcul del pH, variable que afecta l'equilibri químic, la disponibilitat de substrats i els fenòmens d'inhibició. La bondat d'aquest algorisme ha estat contrastada experimentalment.

## 2.10. BIBLIOGRAFIA

- Acedo J. (2002). *Control Avanzado de Procesos. Teoría y Práctica*. Díaz de Santos. Madrid.
- Andreottola G., Bortone G., Tilche A. (1997). Experimental validation of a simulation and design model for nitrogen removal in sequencing batch reactors. *Water Sci. Technol.* 35(1): 113-120.
- Angelidaki I., Ellegaard L., Ahring B.K. (1993). A mathematical model for dynamic simulation of anaerobic digestion of complex substrates: focusing on ammonia inhibition. *Biotechnol. Bioeng.* 42(2): 159-166.
- Anthonisen A.C., Loehr R.C., Prakasam T.B.S., Srinath E.G. (1976). Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid. *J. Water Pollut. Con. F.* 48(5): 835-852.
- APHA, AWWA, WEF. (1995). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 19<sup>th</sup> edition. Washington, D.C.
- Artan N., Orhon D. (2005). *Mechanism and Design of Sequencing Batch Reactors for Nutrient Removal*. Scientific and Technical Report, 19. IWA Publishing. London.
- Artan N., Tasli R., Orhon D. (2006). Rational basis for optimal design of sequencing batch reactors with multiple anoxic filling for nitrogen removal. *Process Biochem.* 41(4): 901-908.
- Artan N., Wilderer P., Orhon D., Morgenroth E., Özgür N. (2001). The mechanism and design of sequencing batch reactor systems for nutrient removal – the state of the art. *Water Sci. Technol.* 43(3): 53-60.



- Batstone D.J., Keller J., Angelidaki I., Kalyuzhnyi S.V., Pavlostathis S.G., Rozzi A., Sanders W.T.M., Siegrist H., Vavilin V.A. (2002). *Anaerobic Digestion Model No.1 (ADM1)*. Scientific and Technical Report, 13. IWA Publishing. London.
- Boursier H., Béline F., Paul E. (2004). Activated Sludge Model No.1 calibration for piggery wastewater treatment using respirometry. *Water Sci. Technol.* 49(5-6): 389-396.
- Buchanan J.R., Mote C.R., Robinson R.B. (1994). Thermodynamics of struvite formation. *T. ASAE.* 37(2): 617-621.
- Campos E. (2001). *Optimizació de la Digestió Anaeròbia de Purines de Cerdo Mediante Codigestió con Residuos Orgánicos de la Industria Agroalimentaria*. Tesis doctoral. Universitat de Lleida.
- Campos E., Flotats X. (2003). Dynamic simulation of pH in anaerobic processes. *Appl. Biochem. Biotech.* 109(1-3): 63-76.
- Carrera J., Jubany I., Carvallo L., Chamy R., Lafuente J. (2004). Kinetic models for nitrification inhibition by ammonium and nitrite in a suspended and an immobilized biomass systems. *Process Biochem.* 39(9): 1159-1165.
- Corominas Ll., Sin G., Balaguer M.D., Colprim J., Vanrolleghem P.A. (2005). Calibration and validation of a N-removing SBR only using on-line measurements of DO and historical off-line data. **In:** *P. IWA Specialized Conference on Nutrient Management in Wastewater Treatment Processes and Recycle Streams*. Krakow (Poland), 19-21 Sep. 1333-1338.
- Dasgupta P.K., Dong S. (1986). Solubility of ammonia in liquid water and generation of trace levels of standard gaseous ammonia. *Atmos. Environ.* 20(3): 565-570.
- Doyle J.D., Parsons S.A. (2002). Struvite formation, control and recovery. *Water Res.* 36(16): 3925-3940.
- Dudley J., Russell D.L., Amerlinck Y. (2004). Model SBRs. *Water Environ. Technol. Sep.*: 63-67.
- Gujer W., Henze M., Mino T., van Loosdrecht M. (1999). Activated Sludge Model No.3. *Water Sci. Technol.* 39(1): 183-193.
- Hamme R.C., Emerson S.R. (2004). The solubility of neon, nitrogen and argon in distilled water and seawater. *Deep-Sea Res. I.* 51(11): 1517-1528.
- Hellinga C., Schellen A.A.J.C., Mulder J.W., van Loosdrecht M.C.M., Heijnen J.J. (1998). The SHARON process: an innovative method for nitrogen removal from ammonium-rich waste water. *Water Sci. Technol.* 37(9): 135-142.
- Hellinga C., van Loosdrecht M.C.M., Heijnen J.J. (1999). Model based design of a novel process for nitrogen removal from concentrated flows. *Math. Comp. Mod. Dyn.* 5(4): 351-371.
- Henze M., Gujer W., Mino T., van Loosdrecht M. (2000). *Activated Sludge Models ASM1, ASM2, ASM2d and ASM3*. Scientific and Technical Report, 9. IWA Publishing. London.
- Henze M., Harremoës P., Jansen J.I.C., Arvin E. (1995). *Wastewater Treatment. Biological and Chemical Processes*. Springer-Verlag. Berlin.
- Henze M., Mladenovski C. (1991). Hydrolysis of particulate substrate by activated sludge under aerobic, anoxic and anaerobic conditions. *Water Res.* 25(1): 61-64.
- Hsieh C.C., Babcock R.W., Stenstrom M.K. (1992). Estimating semi-volatile organic compound emission rates and oxygen transfer coefficients in diffused aeration. **In:** *P. WEF 65<sup>th</sup> Annual Conference & Exposition*. New Orleans (USA), 20-24 Sep. 367-378.
- Irvine R.L., Ketchum L.H. (1989). Sequencing batch reactors for biological wastewater treatment. *Crit. Rev. Env. Contr.* 18(4): 255-294.

- Irvine R.L., Wilderer P.A., Flemming H.C. (1997). Controlled unsteady state processes and technologies - an overview. *Water Sci. Technol.* 35(1): 1-10.
- Krampe J., Krauth K. (2003). Oxygen transfer into activated sludge with high MLSS concentrations. *Water Sci. Technol.* 47(11): 297-303.
- Lide, D.R. (ed.) (1993). *CRC Handbook of Chemistry and Physics. A Ready-Reference Book of Chemical and Physical Data.* CRC Press Inc. 73<sup>rd</sup> Edition. Boca Raton (USA).
- Loewenthal R.E., Kornmüller U.R.C., van Heerden E.P. (1994). Modelling struvite precipitation in anaerobic treatment systems. *Water Sci. Technol.* 30(12): 107-116.
- Marsili-Libelli S., Ratini P., Spagni A., Bortone G. (2001). Implementation, study and calibration of a modified ASM2d for the simulation of SBR processes. *Water Sci. Technol.* 43(3): 69-76.
- Muller A.W., Wentzel M.C., Ekama G.A. (2004). Experimental determination of the heterotroph anoxic yield in anoxic-aerobic activated sludge systems treating municipal wastewater. *Water SA.* 30(5): 7-12.
- Munz C., Roberts P.V. (1989). Gas- and liquid-phase mass transfer resistances of organic compounds during mechanical surface aeration. *Water Res.* 23(5): 589-601.
- Musvoto E.V., Ekama G.A., Wentzel M.C., Loewenthal R.E. (2000a). Extension and application of the three-phase weak acid/base kinetic model to the aeration treatment of anaerobic digester liquors. *Water SA.* 26(4): 417-438.
- Musvoto E.V., Wentzel M.C., Ekama G.A. (2000b). Integrated chemical-physical processes modelling – I. Development of a kinetic-based model for weak acid/base systems. *Water Res.* 34(6): 1857-1867.
- Musvoto E.V., Wentzel M.C., Ekama G.A. (2000c). Integrated chemical-physical processes modelling – II. Simulating aeration treatment of anaerobic digester supernatants. *Water Res.* 34(6): 1868-1880.
- Ohlinger K.N., Young T.M., Schroeder E.D. (1998). Predicting struvite formation in digestion. *Water Res.* 32(12): 3607-3614.
- Plósz B.G., Jobbágy A., Grady C.P.L. (2003). Factors influencing deterioration of denitrification by oxygen entering an anoxic reactor through the surface. *Water Res.* 37(4): 853-863.
- Ratkowsky D.A., Lowry R.K., McMeekin T.A., Stokes A.N., Chandler R.E. (1983). Model for bacterial culture growth rate throughout the entire biokinetic temperature range. *J. Bacteriol.* 154(3): 1222-1226.
- Regnier P., Vanderborght J-P., O’Kane J.P., Steefel C.I. (2000). *The Knowledge Book. Carbon Dioxide Transfer Across the Interface.* (<http://www.geo.uu.nl/Research/Geochemistry/kb>).
- Ronteltap M., Biebow M., Maurer M., Gujer W. (2003). Termodinámica de la precipitación de estruvita en orina proveniente de la separación de flujos. **In:** P. GTZ, IWA 2<sup>nd</sup> International Symposium on Ecological Sanitation. Luebeck (Germany), 07-11 Apr. 400-408.
- Serralta J. (2004). *Desarrollo de un Algoritmo para el Cálculo del pH en los Procesos Biológicos en EDARs. Aplicación a la Modelación de los Procesos de Fermentación de Fango Primario y de Eliminación Biológica de Fósforo.* Tesis doctoral. Universidad de Valencia.
- Serralta J., Ferrer J., Borrás L., Seco A. (2004). An extension of ASM2d including pH calculation. *Water Res.* 38(19): 4029-4038.
- Sewell G. (1988). *The Numerical Solution of Ordinary and Partial Differential Equations.* Academia Press, Inc. London.
- Sharma B., Ahlert R.C. (1977). Nitrification and nitrogen removal. *Water Res.* 11(10): 897-925.

- Snoeyink V.L., Jenkins D. (2003). *Química del Agua*. Limusa. Noriega Editores. México. 9ª reimpression.
- Stenstrom M.K. (1978). Models for oxygen transfer: their theoretical basis and implications for industrial wastewater treatment. P. 33<sup>rd</sup> Annual Purdue Industrial Water Conference. West Lafayette (USA), 10 May. 679-686.
- Stephanopoulos G. (1984). *Chemical Process Control: an Introduction to Theory and Practice*. Prentice Hall. New Jersey (USA).
- Stumm W., Morgan J.J. (1996). *Aquatic Chemistry. Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*. 3<sup>rd</sup> edition. John Wiley & Sons, Inc. New York (USA).
- Tchobanoglous G., Burton F.L., Stensel H.D. (2003). *Wastewater Engineering. Treatment and Reuse*. Metcalf & Eddy, Inc. McGraw-Hill. 4<sup>th</sup> edition. New York (USA).
- Tilche A., Bacilieri E., Bortone G., Malaspina F., Piccinini S., Stante L. (1999). Biological phosphorus and nitrogen removal in a full scale sequencing batch reactor treating piggery wastewater. *Water Sci. Technol.* 40(1):199-206.
- Udert K.M., Larsen T.A., Biebow M., Gujer W. (2003a). Urea hydrolysis and precipitation dynamics in a urine-collecting system. *Water Res.* 37(11): 2571-2582.
- Udert K.M., Larsen T.A., Gujer W. (2003b). Estimating the precipitation potential in urine-collecting systems. *Water Res.* 37(11): 2667-2677.
- Van Hulle S.W.H., Volcke E.I.P., López-Teruel J., Donckels B., van Loosdrecht M.C.M., Vanrolleghem P.A. (2004). Influence of temperature and pH on the kinetics of the SHARON nitrification process. **In:** P. IWA 4<sup>th</sup> World Water Congress and Exhibition. Marrakech (Morocco), 19-24 Sep. (on CD-ROM).
- Vogelaar J.C.T., Klapwijk A., Van Lier J.B., Rulkens W.H. (2000). Temperature effects on the oxygen transfer rate between 20 and 55°C. *Water Res.* 34(3): 1037-1041.
- Volcke E.I.P., Hellings C., Van Den Broeck S., van Loosdrecht M.C.M., Vanrolleghem P.A. (2002). Modelling the SHARON process in view of coupling with ANAMMOX. **In:** P. Politechnika Gdańska 1<sup>st</sup> International Conference on Technology, Automation and Control of Wastewater and Drinking Water Systems (TiASWiK'02). Gdansk-Sobieszewo (Poland), 19-21 Jun. 65-72.
- Wett B., Rauch W. (2003). The role of inorganic carbon limitation in biological nitrogen removal of extremely ammonia concentrated wastewater. *Water Res.* 37(5): 1100-1110.
- Wild D., von Schulthess R., Gujer W. (1995). Structured modelling of denitrification intermediates. *Water Sci. Technol.* 31(2): 45-54.
- Wilderer P.A., Irvine R.L., Goronszy M.C. (2001). *Sequencing Batch Reactor Technology*. IWA Scientific and Technical Report, 10. London.
- Zwietering M.H., de Koos J.T., Hasenack B.E., Wit J.C., van't Riet K. (1991). Modeling of bacterial growth as a function of temperature. *Appl. Environ. Microb.* 57(4): 1094-1101.



CAPÍTOL 3

## **MATERIAL I MÈTODES**

---

**Equipament, substrat i mètodes utilitzats per al calibratge i validació del MONPURDIS**

### 3.1. OBJECTIUS

Dissenyar i construir una unitat experimental a escala laboratori formada per un reactor SBR i un respiròmetre aerobi. El reactor operarà amb el propòsit d'eliminar nitrogen de la fracció líquida de purins de porc mitjançant una nitrificació-desnitrificació convencional. Mitjançant aquest equipament es preveu calibrar i validar el model MONPURDIS.

Definir els mètodes analítics a utilitzar per a la caracterització de substrats i establir els protocols necessaris per a l'estimació dels paràmetres cinètics/estequiomètrics amb més influència en la resposta del model.

### 3.2. LLOC D'ESTUDI

Els experiments de calibratge i validació que es presenten a continuació han estat realitzats des de dos institucions diferents:

1. Laboratori d'Enginyeria Ambiental (LEA) del Departament de Medi Ambient i Ciències del Sòl (DMACS) de l'Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Agrària (ETSEA) de la Universitat de Lleida (UdL). En aquest laboratori és on estaven ubicats la unitat de tractament SBR i el respiròmetre (Figura 3.1) i on es realitzaven la major part de les determinacions analítiques. Altres anàlisis químiques van efectuar-se al Laboratori d'Edafologia i Fitotècnia del mateix departament per disposar de la infraestructura, equips i reactius necessaris. Tots dos laboratoris es troben a l'Edifici 3 del campus de l'ETSEA. Així mateix, durant els anys 2003-2005, el LEA va estar integrat dins l'Àrea d'Enginyeria Ambiental del Centre de UdL-IRTA (Institut de Recerca i Tecnologia Agroalimentàries).



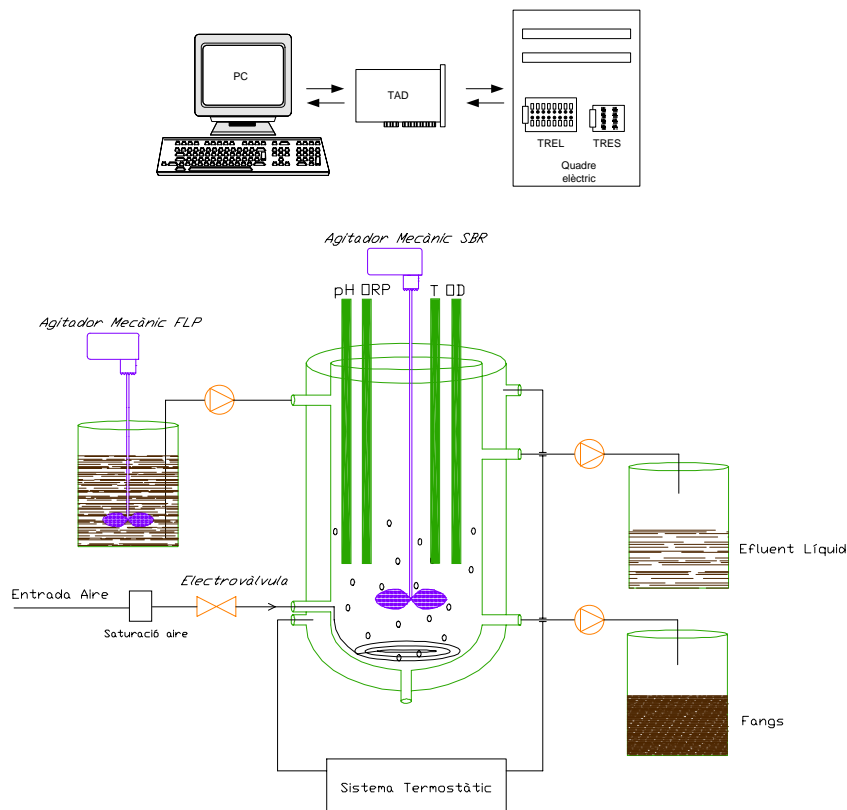
**Figura 3.1.** Vista de la unitat de tractament SBR i el respiròmetre al LEA (UdL).

2. Centre Tecnològic GIRO (Gestió Integral de Residus Orgànics) de Mollet del Vallès (Barcelona). A principis de 2006 la unitat de tractament SBR i el respiròmetre van ser traslladats a aquest centre, des d'on es va continuar la recerca iniciada al LEA. GIRO CT és un centre impulsat per la Universitat Politècnica de Catalunya (UPC), l'IRTA i l'Ajuntament de Mollet del Vallès.

### 3.3. EQUIPAMENT EXPERIMENTAL

#### 3.3.1. Unitat de tractament SBR

A continuació es descriu la unitat de tractament SBR (*Sequencing Batch Reactor*) a escala laboratori construïda en el transcurs d'aquesta tesi doctoral i que ha permès el calibratge i validació del model MONPURDIS. Aquest reactor operava amb el propòsit d'eliminar nitrogen de la fracció líquida de purins (FLP) mitjançant el procés convencional de nitrificació-desnitrificació (NDN). La Figura 3.2 mostra un esquema d'aquesta instal·lació.



**Figura 3.2.** Esquema de la unitat de tractament SBR.

#### **Reactor SBR**

Reactor encamisat de vidre amb fons esfèric i un volum màxim de 30 litres construït per *Afora*. El diàmetre interior ( $D_{int}$ ) era de 26 cm, l'exterior de 30 cm i la relació altura/diàmetre  $H_{màx}/D_{int}$  de 2.5. Aquest equip disposava d'un total de 8 orificis SAV 29/32 distribuïts a diferents alçades que habilitaven l'entrada o sortida de fluids del seu interior. La connexió

d'aquests orificis amb tubs de silicona es va realitzar mitjançant olives rectes 8/9. La camisa del reactor disposava de dos olives 15/16.

L'agitació del líquid mescla es realitzava mitjançant una pala acoblada a un agitador mecànic *Ika RW20.n* de 70 W de potència. La velocitat d'agitació era d'unes 75 rpm. L'agitador es trobava subjectat a una estructura metàl·lica auxiliar.

### ***Dipòsit d'alimentació***

Dipòsit de vidre de 5 litres de capacitat des d'on la fracció líquida de purins era introduïda dins el reactor. L'agitació d'aquest dipòsit es realitzava mitjançant un equip *Schott-Geräte GmbH RM 144* de 60 W.

### ***Electrovàlvula d'aeració***

Dispositiu que permetia l'entrada d'aire dins el reactor provinent de la xarxa general de subministrament d'aire comprimit del laboratori. La pressió de treball es fixava mitjançant un manoreductor manual. Fabricada per *Sirai*, sèrie L180B173 i electroimant tipus Z610A, amb alimentació a 230V/50Hz i de posició normalment tancada. A l'entrada de l'electrovàlvula, i abans ser introduït al reactor, l'aire era obligat a circular a través d'aigua per tal d'aconseguir-ne la saturació.

### ***Bombes d'alimentació i buidat***

L'alimentació de la FLP dins el reactor es realitzava mitjançant una bomba peristàltica *Dinko D-21V* de 2 rodets, amb velocitat (*vel*) regulable i expressada com a percentatge respecte el valor màxim ( $Q_1 = 0.0091 \cdot vel$  [ $\text{l min}^{-1}$ ]).

Per al buidat s'utilitzava una bomba peristàltica *Dinko D-25V* de 3 rodets, amb velocitat regulable i expressada com a percentatge respecte el valor màxim ( $Q_2 = 0.0055 \cdot vel$  [ $\text{l min}^{-1}$ ]).

En l'operació sistemàtica de la unitat de tractament es va prescindir de la bomba de purga de fangs. El control de l'edat dels fangs s'aconseguia llavors buidant el reactor sense etapa prèvia de decantació. En cas que l'operació del sistema requerís d'un diferencial entre el volum extret de líquid mescla i el volum de líquid sobrenedant a buidar, aquest es corregia manualment.

### ***Instal·lació d'adquisició de dades, monitoratge i control (AMC)***

Aquesta instal·lació permetia el control conjunt de la unitat de tractament SBR i el respiròmetre. Tot seguit se'n detallen els principals components:

1. *Personal Computer (PC)*. Ordinador amb processador *Intel Celeron* a 1.7 GHz i 224 MB de memòria RAM. Aquest PC funcionava amb el sistema operatiu *Windows XP de Microsoft* i permetia l'execució dels programes *AMC-SBR* i *AMC-RESP*, desenvolupats en l'entorn gràfic *LabVIEW 7.0 (National Instruments, USA)*, i que seran descrits més endavant. L'alimentació d'aquest PC es realitzava a través d'un SAI de *Mge Ups Systems*, model *ELLIPSE 500*, que en garantia una autonomia d'uns 15 minuts.



2. Targeta d'Adquisició de Dades (TAD). Targeta per a PC de *Adlink* NuDAQ PCI-9111HR de múltiple funció, amb 16 canals, per a bus PCI. Aquesta targeta presenta una resolució A/D de 16 bits (bipolar) i una velocitat de mostreig de 100 KHz.
3. Targeta de Relés (TRel). Targeta externa per a DO de *Adlink* NuDAQ ACLD-9185 amb 16 relés *Single-Pole-Doble-Throw* alimentada des del propi PC. Cadascun dels relés està equipat amb una LED per tal d'indicar-ne l'activitat. Connexió a la TAD mitjançant cable de 20 pins via CN2. Aquesta targeta permet controlar des del PC l'estat ON/OFF dels diferents actuadors.
4. Targeta de Resistències (TRes). Targeta externa per a AI de *Adlink* NuDAQ ACLD-9138 amb 16 circuits condicionadors de senyal als que s'ha soldat una resistència  $R = 249 \Omega$  (precisió 0.1%). Connexió a la TAD mitjançant connector DB-37 via CN3. Terminal on connectar la sortida analògica dels equips de mesura (4-20 mA) per tal de condicionar el senyal abans de ser transferit a la TAD.
5. Quadre Elèctric (QE). Quadre en què es trobaven emplaçades TRel i TRes juntament amb el circuit elèctric que feia possible el funcionament de la unitat de tractament SBR i el respiròmetre. Sobre la porta del quadre elèctric van instal·lar-se els transmissors de pH i de ORP.

### **Programa informàtic AMC-SBR**

Programa informàtic desenvolupat en l'entorn de programació gràfica LabVIEW 7.0 (*National Instruments*, USA) per tal de dur a terme l'adquisició de dades, el monitoratge i el control de la unitat de tractament SBR. La Figura 3.3 mostra el panell de control d'aquesta aplicació informàtica, des d'on es podien establir les diferents etapes que conformaven un cicle de tractament així com la seva durada en hores, minuts i segons. Així mateix, aquest panell també donava informació relativa a: data, hora, durada del cicle escollit, etapa actual, percentatge completat de l'etapa actual i estat ON/OFF dels actuadors del sistema. Gràcies a la implementació d'un controlador de tipus PID, durant els períodes aerobis era possible ajustar la concentració d'oxigen dissolt dins del reactor a un valor de consigna. Aquest software també permetia el control de la temperatura. En quant al monitoratge i registre de paràmetres de procés, el programa permetia el seguiment *on-line* del pH, temperatura, potencial redox i oxigen dissolt.

En el moment d'executar AMC-SBR, el programa demanava el nom dels fitxers, amb extensió XLS, on emmagatzemar les dades generades durant l'experiment així com el valor dels punts per a la construcció de les rectes de calibratge dels senyals de les sondes.

També es va desenvolupar una versió simplificada d'aquest programa (MC-SBR), que podia ser executada simultàniament a AMC-RESP.

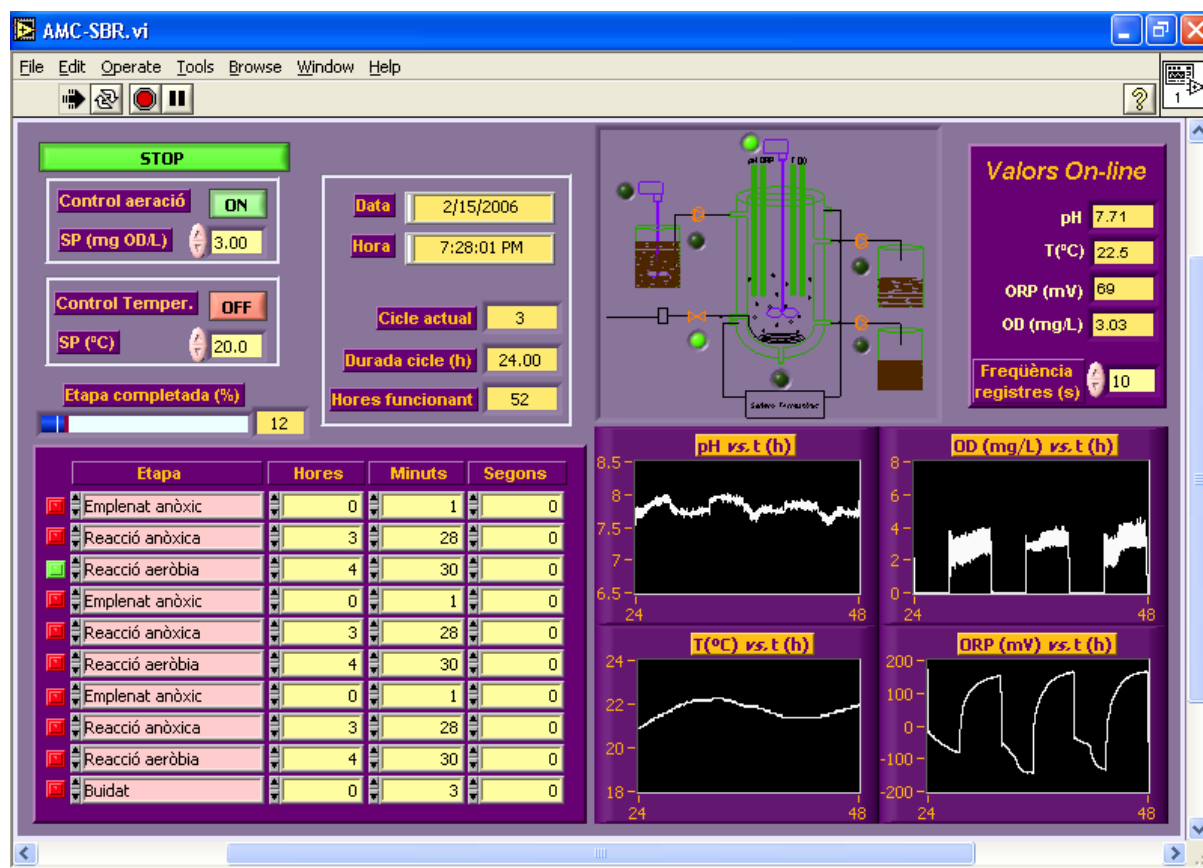


Figura 3.3. Panell de control del programa AMC-SBR.

### Equipament de mesura

1. Oxigen Dissolt (OD). La concentració d'oxigen dissolt en el líquid mescla es mesurava mitjançant un oxímetre de sobretaula *Hanna Instruments* HI 964400 equipat amb un elèctrode HI 76407/4. Aquest elèctrode consistia en un detector polarogràfic recobert per una membrana de tefló que calia substituir periòdicament. La sonda també portava incorporat un termistor per tal de mesurar la temperatura (T) i realitzar les compensacions internes pertinents. La resolució de l'aparell era de  $0.01 \text{ mg O}_2 \text{ l}^{-1}$  i la seva precisió de  $\pm 1.5\%$ . La comunicació de l'oxímetre amb el PC era via port sèrie i connector RS 232C. Aquesta sonda es calibrava a partir de dos punts: 100% (a l'aire) diàriament i 0% (solució de metabisulfat sòdic) cada cop que la membrana de tefló era substituïda.

Davant un canvi sobtat en la concentració de OD dins el reactor, la mesura subministrada per l'elèctrode ( $S_{O_2,m}$ ) no coincidia amb la concentració realment existent en el medi ( $S_{O_2}$ ). El temps mort ( $t_m$ ), o temps que triga el sensor en reaccionar davant un canvi de concentració, així com el temps de resposta aparent ( $\tau$ ), inherent a la dinàmica de l'equip, condicionen la veracitat de les lectures. El comportament dinàmic d'aquest tipus de sondes equival al d'un sistema de primer ordre amb un cert retràs (Spanjers i Olsson, 1992). D'acord amb Stephanopoulos (1984), l'evolució d'aquests sistemes es pot descriure segons la Eq. 3.1.

$$S_{O_2(t-t_m)} = \tau \cdot \frac{dS_{O_2,mf}(t)}{dt} + S_{O_2,mf}(t) \quad (\text{Eq. 3.1})$$

Si aquesta expressió es desenvolupa tot realitzant una linealització de la derivada s'obté una equació (Eq. 3.2) que permet corregir la concentració de OD mesurada d'acord amb el temps de resposta aparent de la sonda.  $\alpha = \Delta t / (\Delta t + \tau)$  i  $\Delta t =$  freqüència de mostreig. Per tal d'aplicar aquesta correcció caldrà realitzar un filtrat previ de la lectura de la sonda ( $S_{O_2,mf}$ ), eliminant qualsevol tipus de soroll d'alta freqüència (Suescun, 2000).

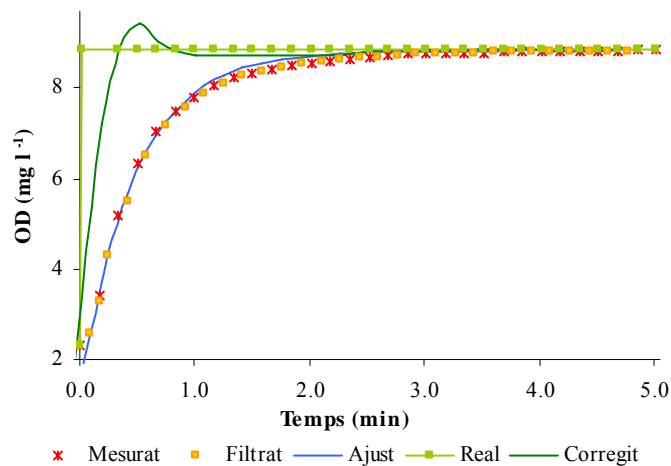
$$S_{O_2(t-t_m)} = \frac{S_{O_2,mf(t)} - (1-\alpha) \cdot S_{O_2,mf(t-1)}}{\alpha} \quad (\text{Eq. 3.2})$$

El filtre de senyal implementat és del tipus pas baix amb resposta d'impuls finita (FIR). La seva expressió matemàtica es correspon amb la Eq. 3.3, on  $p$  és el nombre de valors previs utilitzats per tal d'obtenir el valor de la variable filtrada. Es considera que el pes dels  $p$  valors considerats és el mateix (Ruiz, 2005).

$$S_{O_2,mf(t)} = \frac{1}{1+p} \cdot \sum_{i=0}^p S_{O_2,m(t-i)} \quad (\text{Eq. 3.3})$$

Per tal d'estimar els valors de  $t_m$  i  $\tau$  es va realitzar un experiment consistent en provocar un esglaió positiu i un altre de negatiu en la concentració d'oxigen dissolt. Aquests esglaons eren provocats en dos mostres d'aigua diferents borbolejades amb aire i  $N_2/CO_2$  respectivament. Així, per exemple, l'esglaió negatiu s'aconseguia canviant de forma instantània l'elèctrode des de la solució borbolejada amb aire a la solució borbolejada amb  $N_2/CO_2$ . El perfil d'oxigen obtingut era llavors ajustat a l'expressió Eq. 3.4 (Figura 3.4), on  $K$  representa el valor absolut de l'esglaió. Aquesta metodologia havia estat prèviament descrita per Guisasola *et al.* (2005).

$$S_{O_2,mf(t)} = S_{O_2,mf(0)} + K \cdot (1 - e^{-(t-t_m)/\tau}) \quad (\text{Eq. 3.4})$$



**Figura 3.4.** Resposta de la sonda d'oxigen a un increment sobtat en la concentració en forma d'esglaió.

Segons aquest experiment, considerant  $\Delta t = 10$  s i un filtre de senyal amb  $p = 3$ , el temps de resposta de la sonda de OD es va establir en  $\tau = 28.1 \pm 1.1$  s amb  $t_m = 24.1 \pm 0.2$  s i  $K = 6.49 \pm 0.09$  mg  $O_2$   $l^{-1}$ . Una vegada coneguts aquests valors es va procedir a la sintonització del controlador PID de l'aeració d'acord amb el mètode de la corba de reacció del procés

(Acedo, 2002). Els valors de les constants característiques del controlador van fixar-se en:  $K_p = 6.6$ ,  $T_i = 60$  s,  $T_d = 15$  s i  $M = 0$ .

2. *Oxido-Reduction Potential (ORP)*. La mesura del ORP, també anomenat potencial redox, es realitzava mitjançant un transmissor *Eutech Instruments*  $\alpha$ LPHA-pH500 amb resolució 1 mV, precisió  $\pm 2$  mV i una sortida analògica de senyal 4-20 mA, un elèctrode *Hamilton* model POLILYTE RX 120 ( $\pm 2000$  mV) i un cable de connexió coaxial específic. La comunicació amb l'ordinador era via TRes. Prèvia interpretació d'aquesta entrada analògica  $AI$  (V), el senyal era processat per part del software de control. A continuació es procedia a l'ajust del senyal prèviament filtrat a una recta de calibratge construïda a partir de dos punts coneguts  $P_1 (I_1, ORP_1)$  i  $P_2 (I_2, ORP_2)$ , on  $I_i$  representa intensitat de corrent a la sortida del transmissor (mA) i  $ORP_i$  lectura de la sonda en mV. Aplicant la llei d'Ohm ( $V=I \cdot R$ ) es possible transformar intensitat en voltatge. L'equació Eq. 3.5 mostra l'expressió genèrica d'aquesta recta de calibratge. Setmanalment es comprovava el correcte funcionament de la sonda de ORP mitjançant lectura d'una solució patró de 220 mV.

$$ORP = m \cdot AI + n \quad \left( \begin{array}{l} m = \frac{1000}{R} \cdot \frac{ORP_2 - ORP_1}{I_2 - I_1} \\ n = \frac{ORP_1 - ORP_2}{\frac{I_2}{I_1} - 1} + ORP_1 \end{array} \right) \quad \text{(Eq. 3.5)}$$

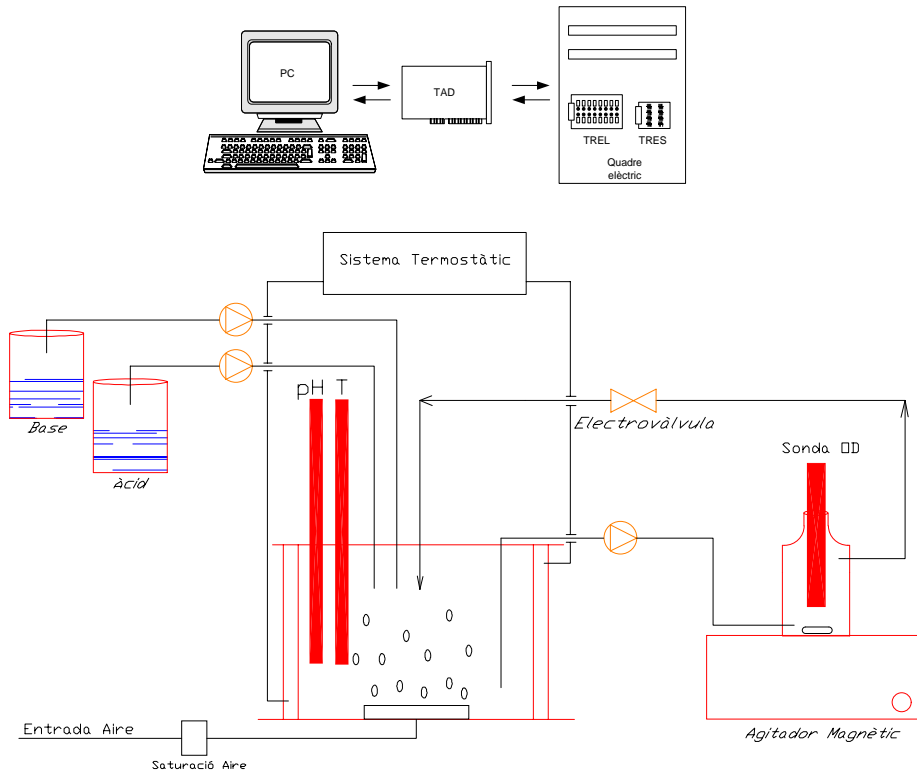
3. pH. L'equip de mesura del pH constava d'un transmissor *Eutech Instruments*  $\alpha$ LPHA-pH2000W amb resolució 0.01 pH i 0.1 °C, precisió  $\pm 0.01$  pH i  $\pm 0.5$  °C i dues sortides analògiques de senyal 4-20 mA, un elèctrode *Hamilton* model POLILYTE HTVP 120 amb rang de mesura de pH 0...14 que incorpora sonda de temperatura Pt100 0...130°C i un cable de connexió específic VP. Anàlogament al ORP, la comunicació amb l'ordinador era via TRes, essent necessari el processat dels senyals analògics d'entrada de pH i T mitjançant filtrat i recta individual de calibratge. Aquesta sonda es calibrava setmanalment a partir de dos punts: 4.01 i 7.00.

### 3.3.2. Respiròmetre aerobi

Des de que va ser proposada, la tècnica de la respirometria ha estat àmpliament utilitzada com a eina per a la caracterització d'aigües residuals, l'avaluació de l'activitat biològica de fangs activats i el calibratge de models matemàtics (Spanjers i Vanrolleghem, 1995). Els principis d'aquesta tècnica en condicions aeròbies es troben ben descrits a Spanjers *et al.* (1996; 1998), essent possibles diferents configuracions en funció del principi de mesura considerat. A més a més, basant-se en el control del pH, és possible combinar tècniques de respirometria i valoració per a la caracterització d'un sistema de fangs actius (Gernaey *et al.*, 2001). També és possible utilitzar tècniques respiromètriques en absència d'oxigen i presència de formes oxidades de nitrogen (Sözen i Orhon, 1999).

Per tal de calibrar el model MONPURDIS, en el transcurs d'aquesta tesi doctoral s'ha construït un respiròmetre format per dos dipòsits diferents: 1) aeració i 2) respiració, amb flux discontinu de líquid entre ells. La Figura 3.5 mostra un esquema de la instal·lació. Una aeració intensa en el primer dipòsit permet mantenir la concentració de OD en aquesta

cambra propera a la de saturació. Mitjançant un sistema de bombeig intermitent, el líquid oxigenat es fa circular fins al dipòsit de respiració (cel·la tancada hermèticament i totalment omplerta de líquid) on es mesura l'oxigen dissolt de forma continua. L'evolució d'aquesta component dóna informació sobre l'activitat biològica existent en el medi. El principal avantatge d'aquest sistema és la no necessitat d'estimar el valor del paràmetre  $K_La_{O_2}$ . Treballs com els de Petersen (2000), Gutiérrez (2003) o Dosta *et al.* (2005) han servit com a referència per a la posada a punt d'aquest equip.



**Figura 3.5.** Esquema del respiròmetre.

Els respiròmetre construït funcionava segons una seqüència cíclica de tres etapes (Figura 3.6):

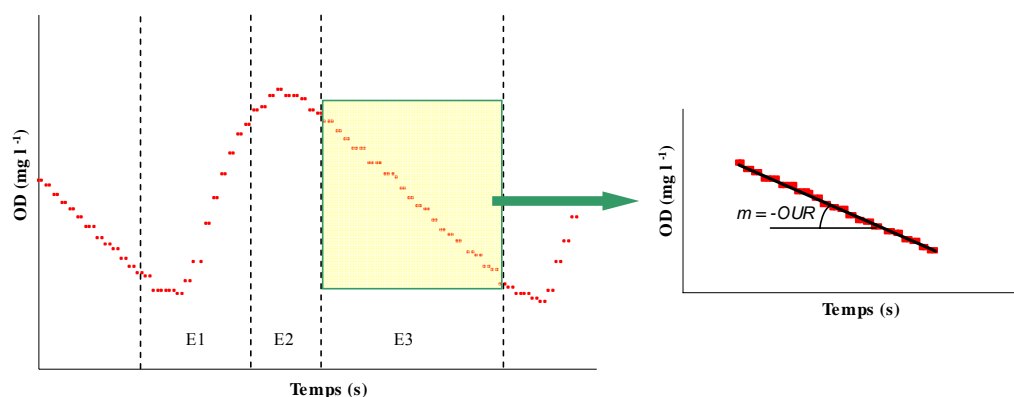
1. *Etapa de recirculació* (E1). Recirculació de líquid entre els dipòsits d'aeració i respiració. La substitució del líquid contingut en el dipòsit de respiració per líquid procedent del dipòsit d'aeració provoca un augment en la concentració d'oxigen dissolt dins la cel·la de mesura.
2. *Etapa d'estabilització* (E2). Estabilització de la lectura d'oxigen dissolt dins la cel·la de respiració. Temps transcorregut entre l'aturada de la bomba de recirculació i el començament de la davallada lineal de la concentració d'oxigen dissolt. Una vegada aturada la bomba, la lectura d'oxigen dissolt presenta una tendència clarament corba abans de disminuir linealment.
3. *Etapa de determinació* (E3). Determinació de la velocitat de consum d'oxigen ( $-r_{O_2}$  o *OUR*, acrònim de *Oxygen Uptake Rate*) en el dipòsit de respiració. Una vegada estabilitzada la lectura de OD dins la cel·la de respiració, el seu valor inicia una disminució lineal (Eq. 3.6). Per tal de calcular la *OUR* serà necessari ajustar les dades d'oxigen dissolt a una

recta i calcular-ne el pendent. La OUR determinada en aquesta etapa està formada per dos components: la OUR exògena ( $OUR_{ex}$ ) i la OUR endògena ( $OUR_{end}$ ).

$$OUR = OUR_{ex} + OUR_{end} = -\frac{dO_2}{dt} \quad (\text{Eq. 3.6})$$

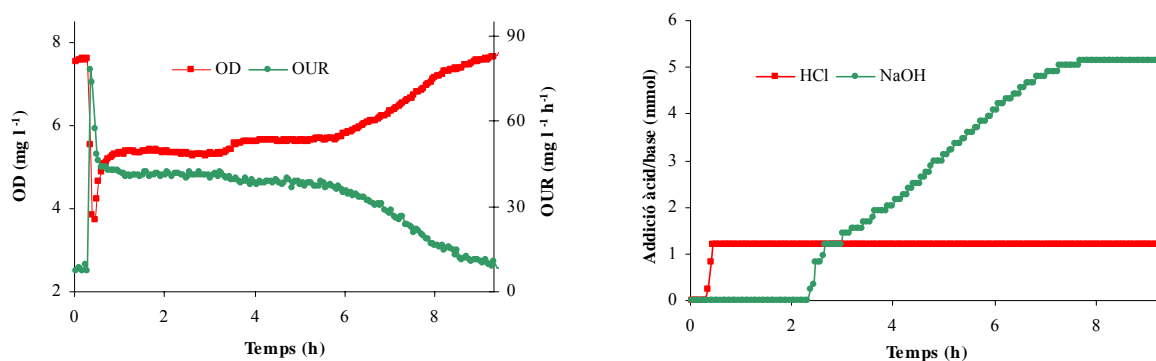
L'execució d'un experiment mitjançant aquest equip permetia obtenir informació referent a:

- La concentració d'oxigen dissolt dins el dipòsit de respiració
- La velocitat de consum d'oxigen dins el dipòsit de respiració
- El consum d'àcid i base per tal de mantenir el pH en un determinat valor de consigna



**Figura 3.6.** Lectura de OD dins el dipòsit de respiració del respirometre durant un cicle i càlcul de la OUR.

A efectes il·lustratius, la Figura 3.7 mostra l'evolució d'aquests paràmetres durant una respirometria realitzada a partir d'1 l de fangs biològics i 30 ml de FLP (pH = 8.00 ± 0.05 i T = 25 ± 0.5°C). Les corbes de respiració (OD i OUR) mostren com la oxidació de la FLP es divideix en dues fases principals: 1) fase ràpida en la que domina l'oxidació del material orgànic fàcilment biodegradable sobre altres processos i 2) fase caracteritzada per l'oxidació del material orgànic lentament biodegradable i el nitrogen amoniacal. En quant a les corbes de valoració (addició d'àcid i base), en la primera fase pot ser necessària l'aportació d'un àcid. Una vegada consumit el substrat orgànic fàcilment biodegradable cal aportar base al medi per tal de neutralitzar els protons generats durant la nitrificació.



**Figura 3.7.** Dades enregistrades durant l'execució d'un assaig respiromètric (1 l fangs, 30 ml FLP, pH 8.00±0.05 i 25±0.5°C).

A continuació es descriuen els principals components del respirometre construït.

***Dipòsit d'aeració***

Reactor encamisat aerobi, amb una capacitat màxima de 5 litres i obert a l'atmosfera. S'ha utilitzat metacrilat i vidre com a materials constructius. Per tal d'evitar la transferència de calor entre la camisa i l'atmosfera, el dipòsit d'aeració era embolcallat amb una manta aïllant. Prèvia introducció en el sistema, l'aire era obligat a circular a través d'aigua per tal d'aconseguir-ne la saturació. L'agitació d'aquest dipòsit era deguda al propi borbolleig que ocasionava l'aeració i a un equip mecànic *Schott-Geräte GmbH* RM 144 de 60 W. Durant l'execució d'un experiment, per bé que en moments diferents, tant els fangs biològics com la FLP eren introduïts en aquest dipòsit.

***Dipòsit de respiració***

Cel·la de respiració de 250 ml de capacitat fabricada per *Afora*, amb dos olives 8/9 i un orifici en la part superior H29/32SAV que permetia la introducció de l'elèctrode d'oxigen dissolt en el seu interior. Una junta de goma col·locada al voltant de l'elèctrode garantia l'estanquitat de la cel·la en aquest punt. En el seu interior, el líquid es mantenia en agitació mitjançant un nucli magnètic accionat per un agitador *Dinko D-71*. La velocitat d'agitació havia de ser suficient com per a assegurar una bona mescla però no excessiva per tal de no originar un moviment turbulent del líquid. Per tal d'evitar la transferència de calor amb l'exterior, aquesta cel·la era embolcallada amb una manta aïllant.

***Bomba de recirculació***

El transvasament de líquid entre dipòsits es realitzava mitjançant una bomba peristàltica de flux variable *Dinko D-25V* de 3 rodets i capçal de càrrega fàcil, amb *vel* (%) regulable ( $Q_3 = 0.0096 \cdot vel + 0.1085$  [ $l \text{ min}^{-1}$ ]). Durant la fase experimental, la velocitat de bombament es va fixar en un 90% ( $\sim 0.972$   $l \text{ min}^{-1}$ ) per tal d'assegurar, en 40 segons, una renovació mínima del contingut del dipòsit de respiració i el circuit hidràulic equivalent a 2 vegades el seu volum.

***Electrovàlvula de recirculació***

Dispositiu instal·lat a la sortida del dipòsit de respiració i que permetia el retorn de líquid des del interior d'aquesta cel·la fins al dipòsit d'aeració durant l'etapa de recirculació. Durant l'etapa de mesura l'electrovàlvula romania tancada per tal d'impedir la sortida de líquid del dipòsit de respiració. Electrovàlvula fabricada per *Sirai*, model D132V20 i electroimant tipus Z130A, amb alimentació a 230V/50Hz i de posició normalment tancada.

***Instal·lació d'adquisició de dades, monitoratge i control***

Coincideix amb la instal·lació d'AMC de la unitat de tractament SBR descrita en l'apartat 3.3.1 d'aquest capítol.

***Programa informàtic AMC-RESP***

Programa informàtic desenvolupat en l'entorn gràfic LabVIEW 7.0 (*National Instruments*, USA) per tal de dur a terme l'adquisició de dades, el monitoratge i el control del respiròmetre.

La Figura 3.8 mostra el panell de control d'aquesta aplicació informàtica, basada en una estructura repetitiva *While Loop* amb una freqüència d'execució d'1 Hz.

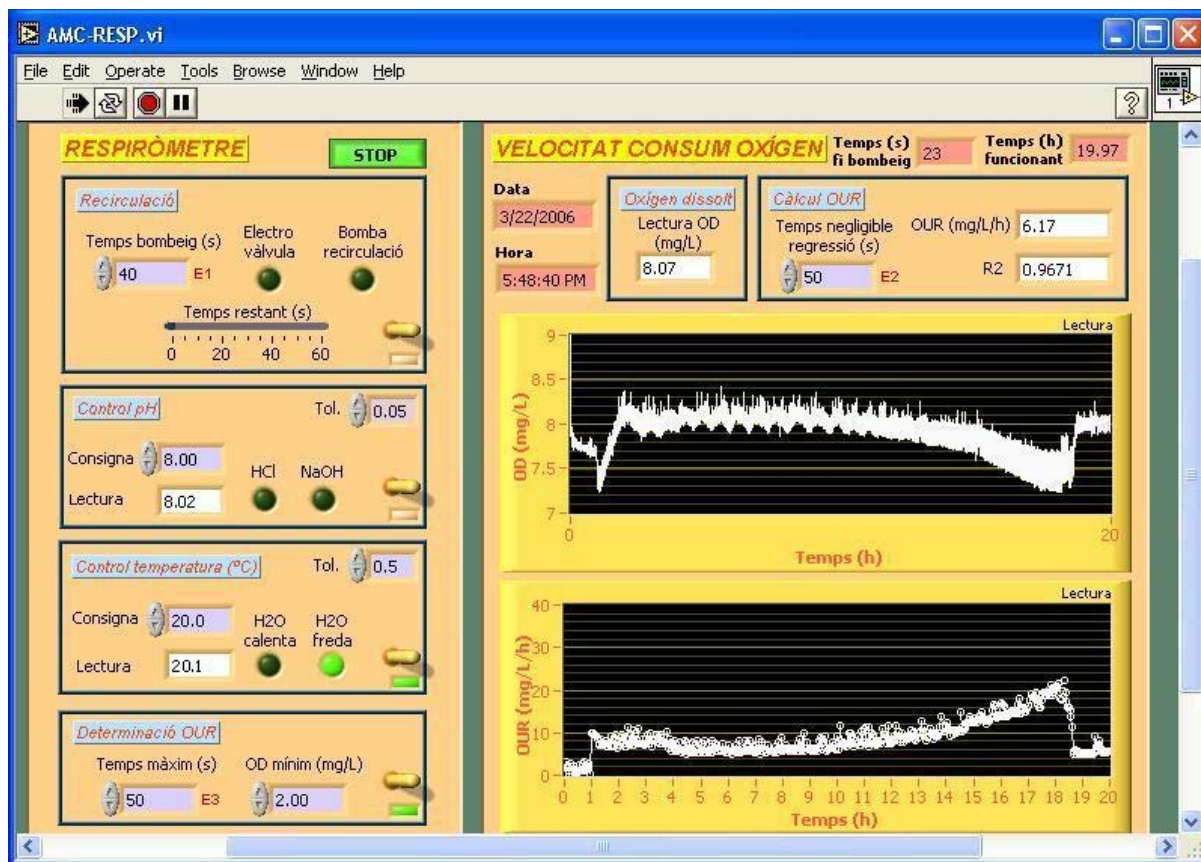


Figura 3.8. Panell de control de AMC-RESP (determinació de  $X_{H,0}$  en uns fangs).

En el moment d'executar AMC-RESP, el programa demanava el nom dels fitxers, amb extensió XLS, on emmagatzemar les dades generades durant l'experiment així com el valor dels punts per a la construcció de les rectes de calibratge dels senyals de pH i temperatura. Una vegada en funcionament, aquest software permetia:

1. El monitoratge i el control de la recirculació. Des del panell de control era possible elegir la durada de l'etapa de recirculació així com visualitzar el temps de bombeig restant i l'estat ON/OFF de l'electrovàlvula i la bomba de recirculació.
2. El monitoratge, control i registre del pH. AMC-RESP mostrava el valor instantani de pH dins el tanc d'aeració i el comparava amb un valor de consigna. Si la diferència existent era superior a la tolerància establerta des del panell de control activava una bomba dosificadora d'àcid o bé de base per tal d'ajustar el seu valor. Un indicador digital mostrava l'estat ON/OFF d'aquestes bombes. El sistema també registrava el nombre de dosificacions efectuades, per tal d'habilitar el càlcul d'un factor corrector de la concentració dins el tanc d'aeració.
3. El monitoratge, control i registre de la temperatura. Igual que en el cas del pH, AMC-RESP mostrava el valor instantani de temperatura dins el tanc d'aeració i el comparava amb un valor de consigna. Si la diferència existent era superior a la tolerància establerta des del panell de control activava una bomba peristàltica que feia circular aigua calenta o



bé freda per la camisa del dipòsit d'aeració per tal d'ajustar el seu valor. Un indicador digital mostrava l'estat ON/OFF d'aquestes bombes.

4. El monitoratge i registre de l'oxigen dissolt. El programa permetia visualitzar la concentració de OD dins el dipòsit de respiració així com la seva evolució temporal.
5. El monitoratge, control i registre de la OUR. Una vegada establerts des del panell de control la durada de l'etapa d'estabilització (punts negligibles en la regressió) i els criteris de finalització de l'etapa de determinació (temps màxim i OD mínim), assolit el final del cicle de funcionament, el programa realitzava una regressió lineal de l'evolució temporal del OD durant l'etapa de determinació per tal de calcular la OUR. AMC-RESP visualitzava el valor de la última OUR calculada i el seu coeficient de determinació ( $R^2$ ), així com l'evolució temporal de la OUR.
6. El monitoratge i registre de paràmetres temporals com la data, l'hora i el temps de funcionament.

### Programa informàtic I-RESP

Programa informàtic desenvolupat en l'entorn gràfic LabVIEW 7.0 (National Instruments, USA) per tal d'interpretar les dades generades en un experiment respiromètric una vegada aquest finalitzat. La Figura 3.9 mostra el panell de control d'aquesta aplicació informàtica.

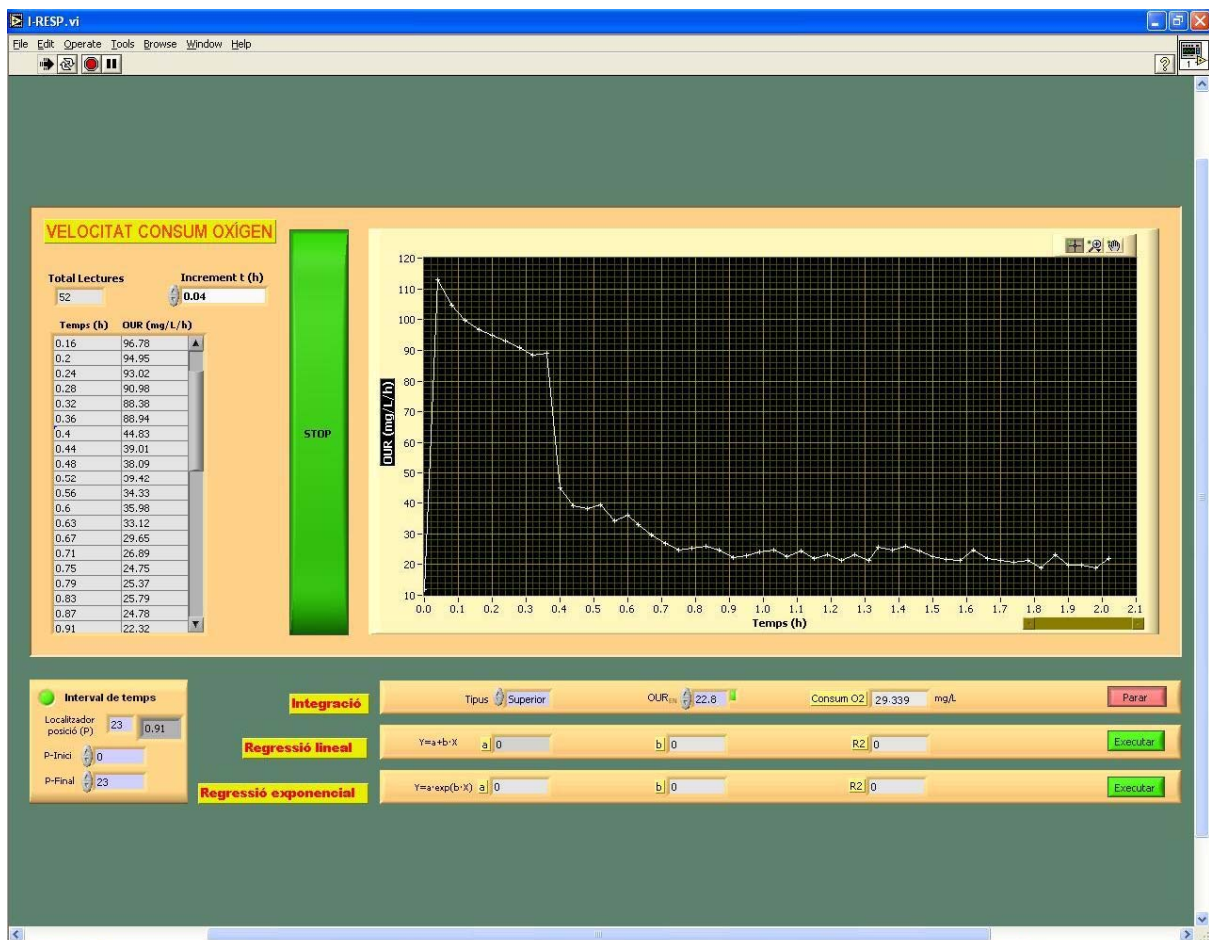


Figura 3.9. Panell de control de I-RESP (determinació de  $S_5$  en la FLP).

L'aplicació I-RESP permetia:

1. La importació, visualització i representació gràfica dels valors de OUR determinats durant un experiment respiromètric. Per fer-ho, era necessari editar el fitxer de dades original generat per AMC-RESP i crear-ne un de nou, amb extensió TXT, format únicament per dues columnes numèriques: temps [h] i OUR [ $\text{mg l}^{-1} \text{h}^{-1}$ ].
2. El càlcul d'àrees. En un respirograma, l'àrea sota la corba de la OUR equival a la quantitat d'oxigen consumit durant l'assaig. La integració numèrica es realitzava aplicant la regla del trapezi, d'acord amb Dochain i Vanrolleghem (2001). El programa I-RESP permetia el càlcul de tres àrees diferents: superior, inferior i total, assumint que l'àrea superior equivalia a l'oxigen consumit per respiració exògena dels fangs i que l'àrea inferior corresponia a l'oxigen consumit per l'activitat endògena. Per tal de poder fer aquests càlculs calia definir un llindar de OUR ( $\text{OUR}_{\text{EN}}$ ) així com un interval de temps segons posició/fila inicial i final en la matriu de dades.
3. La realització de regressions. Prèvia selecció de l'interval temporal, I-RESP permetia realitzar una regressió lineal ( $Y = a + b \cdot X$ ) o bé exponencial ( $Y = a \cdot e^{b \cdot X}$ ) de la OUR enfront del temps, tot calculant el valor dels paràmetres  $a$  i  $b$  i el coeficient de determinació de l'ajust ( $R^2$ ).

### ***Equipament de mesura***

Les sondes de OD i pH utilitzades en el respiròmetre coincideixen amb les de la unitat de tractament SBR, descrites en l'apartat 3.3.1 d'aquest capítol. La sonda d'oxigen dissolt és l'element clau d'un respiròmetre aerobi. Disposar d'un bon equip és fonamental per tal d'obtenir mesures representatives. Els assajos respiromètrics s'ha realitzat directament en base a les lectures de la sonda, sense considerar el seu comportament dinàmic com a sistema de 1r ordre.

### ***Sistema de control de pH***

Fixat un *set point* de pH i una tolerància de  $\pm 0.05$ , quan la lectura del pH en el dipòsit d'aeració es desviava del valor de consigna més enllà de la tolerància, dues bombes dosificadores electromagnètiques *Seko* TEKNA AXS-602 permetien l'addició de HCl 0.1 M o bé NaOH 0.1 M ( $\text{NaHCO}_3$  en els experiments de nitrificació en què va ser necessari) per tal d'ajustar el pH (1.2 ml  $\text{dosi}^{-1}$ ). La influència d'aquesta addició en el volum de reacció es tenia en compte mitjançant un factor corrector.

### ***Sistema de control de temperatura***

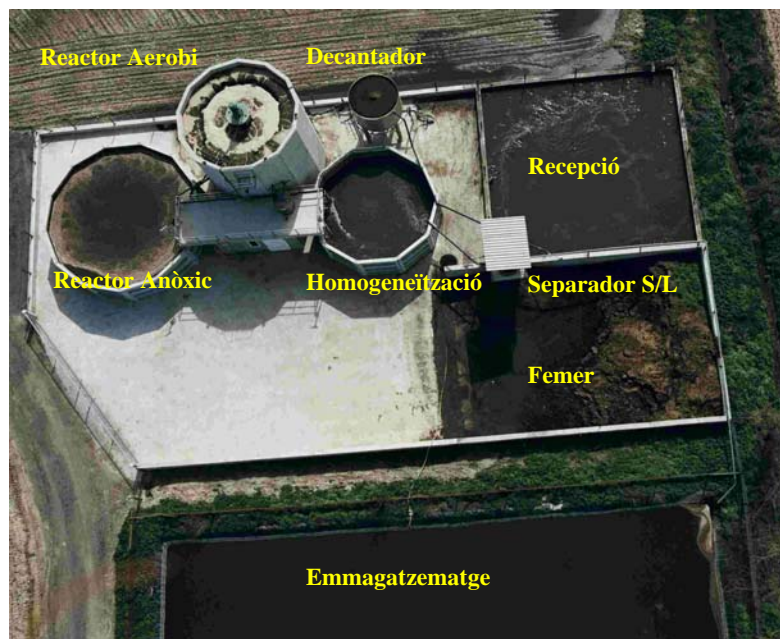
Fixat un *set point* de temperatura i una tolerància de  $\pm 0.5$  °C, quan la lectura de T en el dipòsit d'aeració es desviava del valor de consigna més enllà de la tolerància, dues bombes peristàltiques *Dinko* D-21V feien circular aigua freda o bé calenta per la camisa del dipòsit d'aeració en funció de les necessitats del sistema.

## 3.4. SUBSTRATS

### 3.4.1. Fracció líquida de purins

La FLP s'ha obtingut de l'explotació ramadera SAT La Caseta d'en Grau, propietat de Pere Colom, situada al terme municipal de Calldetenes (Osona). Aquesta explotació disposa de capacitat per a 400 truges en règim de cicle tancat. Els purins generats a l'explotació s'emmagatzemen en un dipòsit de recepció segons mostra la Figura 3.10. Mitjançant un separador sòlid-líquid del tipus premsa de cargol fabricat per *Fan Separator GmbH*, els purins se separen en una fracció sòlida que s'acumula en un femer adjacent i una fracció líquida que s'emmagatzema en un tanc d'homogeneïtzació i que serà sotmesa a posterior tractament biològic.

Per tal de realitzar els experiments de calibratge i validació del model es va procedir a la presa de mostra des del tanc d'homogeneïtzació. Aquest substrat es va emmagatzemar congelat fins al moment de ser utilitzat.



**Figura 3.10.** Vista aèria de la planta de tractament de purins de Calldetenes (fotografia cedida per *ABT Ingeniería y Consultoría Medioambiental, S.A.*).

### 3.4.2. Fangs biològics

En la SAT La Caseta d'en Grau, a la sortida del tanc d'homogeneïtzació la FLP era sotmesa a un tractament de nitrificació-desnitrificació en dos reactors continus consecutius i segons configuració de predesnitrificació (Figura 3.10). El sistema de tractament va ser dissenyat per *ABT, Ingeniería y Consultoría Medioambiental, S.A.* i es caracteritzava per utilitzar un reactor aerobi *Carbofil*. La capacitat nominal de tractament de la planta era de 40.000 litres dia<sup>-1</sup>. Més detalls d'aquesta planta de tractament es poden trobar en les referències Gurri (2004) o Magrí *et al.*(2007).

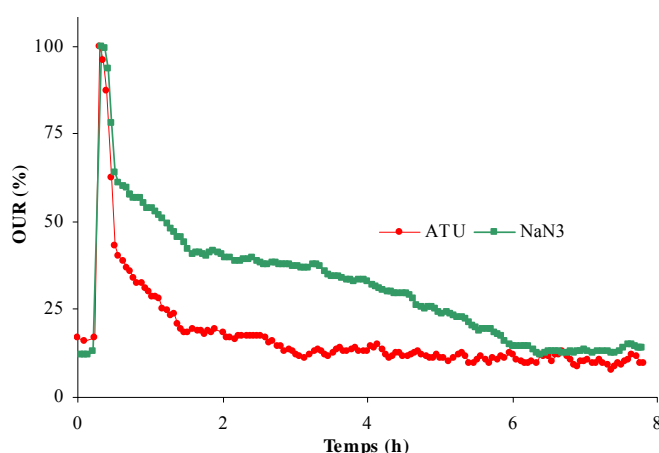
Amb el propòsit d'inocular la unitat de tractament SBR amb fangs adaptats al tractament de FLP va prendre's mostra de líquid mescla del reactor aerobi d'aquesta instal·lació.

### 3.4.3. Inhibidors específics de la nitrificació

Per tal d'evitar el consum d'oxigen per part dels bacteris oxidants de l'amoni, s'introduïa al·litiourea ( $C_4H_8N_2S$ , ATU) als fangs biològics, segons dosi recomanada de  $10.00 \text{ mg l}^{-1}$  (Spanjers i Vanrolleghem, 1995; Ginestet *et al.*, 1998).

En cas que els organismes a inhibir fossin els oxidants del nitrit, als fangs s'addicionava azida de sodi ( $NaN_3$ ), segons dosi proposada de  $1.56 \text{ mg l}^{-1}$  (Ginestet *et al.*, 1998; Guisasola *et al.*, 2005).

La Figura 3.11 mostra l'efecte d'addicionar inhibidors específics de la nitrificació en l'evolució de la velocitat de consum d'oxigen sota les mateixes condicions experimentals (1 l fangs i 15 ml FLP a pH 8.00 i  $25^\circ\text{C}$ ). En cas de no afegir cap tipus d'inhibidor, l'evolució observada era molt similar a la de l'addició d'azida de sodi.



**Figura 3.11.** Efecte de l'addició de diferents inhibidors de la nitrificació sobre la velocitat de consum d'oxigen durant un assaig respiromètric tipus (1 l fangs i 15 ml FLP a pH 8.00 i  $25^\circ\text{C}$ ).

## 3.5. MÈTODES

### 3.5.1. Operació de la unitat SBR

#### *Posada en marxa i calibratge*

Abans de començar els experiments de calibratge del model, la unitat de tractament SBR va estar funcionant durant varis mesos segons adaptació del cicle proposat per Andreottola *et al.* (1997). Una vegada iniciats els experiments de calibratge, la unitat SBR va continuar operant en les mateixes condicions, aprofitant les purgues per a la realització dels experiments respiromètrics.

El cicle aplicat estava orientat a l'eliminació de nitrogen i constava de tres subcicles de 7 hores i 59 minuts cadascun. Cada subcicle incloïa un emplenat (1 min) seguit d'una etapa anòxica (3 h i 28 min) i una etapa aeròbia (4 h i 30 min). Durant els últims minuts de cada etapa aeròbia s'aturava l'aeració per tal d'habilitar el consum de l'oxigen dissolt residual. El buidat es realitzava sense prèvia decantació, amb l'aeració aturada i mantenint l'agitació mecànica, durant 3 minuts. La càrrega volumètrica de nitrogen amoniacal aplicada al sistema

era d'uns  $100 \text{ mg N-NH}_4^+ \text{ l}^{-1} \text{ d}^{-1}$ , equivalent a un cabal d'alimentació de  $770 \text{ ml d}^{-1}$  i un temps de retenció hidràulic (TRH) d'uns 26 dies ( $S_{\text{NH}_4, \text{FLP}} = 2590 \text{ mg l}^{-1}$ ). El temps de retenció cel·lular (TRC) es mantenia en 20 dies. En les condicions d'operació descrites, el diferencial existent entre TRH i TRC obligava a realitzar una correcció manual del volum de reacció previ a l'inici d'un nou cicle, utilitzant sobrenedant del líquid mescla extret del reactor durant l'etapa de buidat. La relació  $\text{DQO}_5/\text{N-NH}_4^+$  de la FLP era prou baixa com per fer necessària l'addició d'un suplement extern de carboni orgànic.

Prèvia execució d'un determinat assaig respiromètric, els fangs biològics es mantien en aeració durant el temps necessari per tal que el valor de OUR s'estabilitzés, assolint així condicions endògenes. Sota aquestes condicions, és assumible que la respiració mesurada és deguda únicament al manteniment de la biomassa. El temps necessari per assolir condicions endògenes depèn de les característiques dels fangs (Dircks *et al.*, 1999). Per tal d'adaptar la biomassa a les condicions de l'assaig, durant aquest temps (normalment unes 24 h) també es controlaven els valors de pH i temperatura. Tots els experiments, a excepció d'aquells en què s'indiqui el contrari, es van realitzar a una temperatura de  $20.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$  i un pH de  $8.00 \pm 0.05$ .

### 3.5.2. Mètodes analítics

La caracterització de substrats s'ha realitzat tot seguint les Instruccions Tècniques (ITs) definides en el Sistema Integral de Gestió i Qualitat (SIGiQ) del IRTA i posterior adaptació al GIRO. Aquestes ITs van ser elaborades, principalment, a partir de l'adaptació de mètodes descrits al *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA *et al.*, 1995).

#### *pH*

Les mesures de pH *off-line* s'han efectuat amb elèctrode connectat a pHmetre de sobretaula, i agitació magnètica de les mostres. Mètode 4500-H<sup>+</sup> B del *Standard Methods*.

#### *Alcalinitat total (AT)*

L'alcalinitat és una mesura de la capacitat d'una aigua per a neutralitzar un àcid fort (Snoeyink i Jenkins, 2003). Aquesta capacitat pot ser atribuïda a bases com hidròxids, carbonats i bicarbonats, amoníac, fosfats i bases orgàniques entre altres. El principi de determinació és la valoració volumètrica. En funció del pH final de valoració, poden definir-se diferents tipus d'alcalinitat (Moosbrugger *et al.*, 1993b).

La determinació de l'alcalinitat total (AT) s'ha efectuat mitjançant valoració d'una mostra, prèviament diluïda i filtrada, amb HCl fins assolir un valor de pH igual a 4.30. En realitat aquesta valoració es realitzava de forma seqüencial, passant per tres valors intermedis de pH (6.70, 5.90 i 5.20). Mitjançant aquesta metodologia, proposada per Moosbrugger *et al.* (1992; 1993a), s'ha estimat el contingut en carboni inorgànic d'un determinat substrat.

### **Sòlids Totals (ST), Sòlids Volàtils (SV), Sòlids Suspesos Totals (SST) i Sòlids Suspesos Volàtils (SSV)**

El contingut en ST s'ha calculat per diferència de pes entre la mostra fresca i la mostra seca a 105°C durant 24 hores, utilitzant càpsules de porcellana que prèviament havien estat assecades fins a pes constant. Els SV, que donen una idea de la fracció de matèria orgànica continguda als ST, es van calcular determinant la pèrdua de pes que experimenta la mostra seca després d'haver estat calcinada a 550°C.

Els SST s'han determinat per filtració, mitjançant bomba de buit, d'un volum de mostra conegut sobre filtres de microfibra de vidre *Albet FV-C/125 mm* i posterior assecat a 105°C durant 24 h. Prèviament, els filtres havien estat rentats, assecats i pesats juntament amb la corresponent càpsula de porcellana. La diferència de pes del filtre i la càpsula abans i després de l'assecat permet calcular el contingut en SST. Els SSV es van determinar a partir de la pèrdua de pes que experimenta la mostra seca al calcinar-la a 550°C.

Per a més detalls consultar els mètodes 2540B, 2540D i 2540E del *Standard Methods*.

### **Conductivitat elèctrica (CE)**

La conductivitat elèctrica s'ha determinat a partir de mostres filtrades, expressant el resultat en  $\text{dS m}^{-1}$  a 20°C segons el mètode 2510B del *Standard Methods*.

### **Carboni total ( $C_T$ )**

El contingut en carboni total d'una mostra s'ha analitzat mitjançant analitzador elemental (*Leco, TrusPec CN*), aplicant el mètode Dumas.

### **Demanda química d'oxigen total ( $DQO_T$ )**

La DQO és una mesura indirecta de la matèria orgànica. Es defineix com la quantitat d'oxigen necessària per a oxidar completament la matèria orgànica continguda en una determinada mostra.

Per a la seva determinació, es realitzava una digestió de la mostra en reflux obert amb una mescla de dicromat potàssic i àcid sulfúric 1:3 durant dues hores a 150°C, utilitzant sulfat de plata com a catalitzador i sulfat de mercuri per tal d'eliminar possibles interferències. Per tal d'aconseguir bons resultats, és important el correcte funcionament del sistema de reflux per a la recuperació de condensats. Després de la digestió, el dicromat en excés es valorava amb sulfat amònic ferrós, també conegut com Sal de Mohr.

Per tal de calcular la DQO cal tenir en compte una referència o blanc, realitzat amb el mateix procediment sobre una mostra d'aigua desionitzada. La normalitat de la Sal de Mohr es determinava cada cop que es realitzava un grup de determinacions, doncs la seva concentració pot variar amb el temps. Per fer-ho, s'utilitzarà un volum exacte d'una dissolució de dicromat potàssic de normalitat coneguda.

Per a més detalls sobre aquesta tècnica consultar el mètode 5220B del *Standard Methods*.

### ***Demanda química d'oxigen soluble (DQO<sub>S</sub>)***

La determinació de la DQO<sub>S</sub> es va realitzar mitjançant digestió per reflux tancat de la mostra i posterior valoració, segons adaptació del mètode 5220D del *Standard Methods*. Per realitzar aquesta determinació calia tractar prèviament la mostra per tal de remoure la fracció de DQO corresponent a material no soluble. El diàmetre de porus del filtre utilitzat per efectuar aquesta separació condiciona de manera important la mesura. La digestió es realitzava a 150°C durant dues hores. A continuació es procedia a una valoració del dicromat excedent mitjançant sulfat amònic ferrós.

### ***Demanda biològica d'oxigen (DBO)***

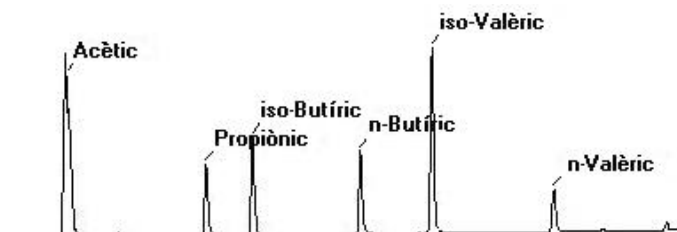
Test biològic que permet mesurar la quantitat d'oxigen necessària per tal que un inòcul microbià oxidi la matèria orgànica biodegradable present en una aigua residual (Henze *et al.*, 1995). Mitjançant aquest assaig és possible quantificar valors acumulats de consum d'oxigen. Un valor de temps habitual són els 5 dies (DBO<sub>5</sub>). Per tal d'estimar el requeriment d'oxigen màxim (DBO<sub>T</sub>) interessa conèixer l'evolució DBO vs. temps.

La determinació de la DBO s'ha realitzat sota control de temperatura (20°C), i es prolongava un màxim de 30 dies. L'addició d'un inhibidor específic de la nitrificació impedia l'oxidació biològica de l'amoni (mètode 5210 del *Standard Methods*).

### ***Àcids grassos volàtils (AGV)***

Els AGV s'han determinat mitjançant cromatografia de gasos capil·lar. Els àcids de cadena curta determinats han estat: acètic, propiònic, butíric i valèric, essent possible separar els dos isòmers per al butíric i el valèric (formes iso i n) (Figura 3.12).

S'ha utilitzat un cromatògraf de gasos per columna capil·lar *ThermoQuest TRACE GC 2000*, equipat amb un injector *split-splitless*, un detector d'ionització de flama (FID) i un injector automàtic AS2000 amb un carro per a 90 mostres. La columna capil·lar era DB-FFAP de 0.25 µm de diàmetre interior i 30 m de longitud. Com a gas portador s'ha utilitzat heli, com a combustible per al detector hidrogen i com a *make-up* aire sintètic i heli. La temperatura màxima d'anàlisi era 250°C.



**Figura 3.12.-** Exemple de cromatograma (AGV).

El mètode d'anàlisi es basa en una extracció dels compostos a analitzar gràcies al seu comportament volàtil. Per fer-ho, era necessari acidificar amb HCl una mostra prèviament centrifugada a 12000 rpm, addicionant tot seguit un volum conegut de dissolvent orgànic (èter dietílic) capaç d'extreure els AGV de la fase aquosa i passar-los a la fase orgànica.

### **Nitrogen total Kjeldahl ( $N_{TK}$ )**

Sota la denominació de nitrogen total Kjeldahl ( $N_{TK}$ ) s'inclou la suma de nitrogen amoniacal ( $N-NH_4^+$ ) i nitrogen orgànic ( $N-N_{org}$ ). El mètode de determinació consta de tres etapes, segons adaptació del mètode 4500- $N_{org}$  B del *Standard Methods*:

1. Digestió de la mostra amb àcid sulfúric concentrat en presència de sulfat de potassi i seleni, que actuen com a catalitzadors. En aquesta etapa s'aconsegueix transformar el nitrogen orgànic a nitrogen amoniacal. Aquest  $N-NH_4^+$  i l'inicial present a la mostra queden immobilitzats en forma de sulfat amònic.
2. Destil·lació de la mostra digerida. S'addiciona sosa per desplaçar l'ió  $NH_4^+$  a  $NH_3$  i el destil·lat es recull sobre un volum en excés d'àcid bòric que contingui ja solució indicadora formant-se borat amònic.
3. Valoració de l'ió borat amb àcid clorhídric de normalitat coneguda.

Si el propòsit es determinar el nitrogen total Kjeldahl soluble ( $N_{TKS}$ ) caldrà realitzar un filtrat preliminar de la mostra.

### **Nitrogen amoniacal ( $N-NH_4^+$ )**

Per a determinar el N amoniacal, usualment s'ha utilitzat el mètode de la destil·lació, segons adaptació dels mètodes 4500- $NH_3$  B-C del *Standard Methods* i 33-4 de Keeney i Nelson (1982). El procediment a seguir coincideix amb el del  $N_{TK}$  amb dues diferències bàsiques: la mostra no es digereix i la sosa es substitueix per òxid de magnesi. En cas de no canviar l'agent oxidant, la sosa provoca la hidròlisi d'una fracció del nitrogen orgànic i la concentració de nitrogen amoniacal resulta sobrevalorada.

Per a mostres amb una baixa concentració amoniacal, la determinació s'ha realitzat colorimètricament a 690 nm, utilitzant el mètode de l'indofenol (4500- $NH_3$  F).

### **Nitrogen nitrós ( $N-NO_2^-$ )**

Per efectuar la determinació del nitrogen nitrós s'ha seguit una tècnica colorimètrica. En un medi fortament àcid, el nitrit reacciona amb la sulfanilàmida per formar un compost diazoic, substància que posteriorment s'acoblarà a la N-naftil-etilendiamina diclorhidrat per donar un color púrpura. La intensitat d'aquest color és proporcional a la concentració de nitrit. La lectura de l'absorbància s'ha efectuat a 543 nm mitjançant espectrofotòmetre. Per a més detalls sobre aquesta determinació consultar el mètode 4500- $NO_2^-$  B del *Standard Methods*.

En el tram final de la tesi, aquest mètode colorimètric va ser substituït per un d'instrumental basat en la cromatografia iònica. Es va utilitzar un equip model 861 Advanced Compact IC (*Metrohm*) amb columna Metrosep A Supp 4-250 i supressor de  $CO_2$ . L'eluent carbonat necessari (1.7 mmol  $NaHCO_3$  i 1.8 mmol  $CaCO_3$ ) es preparava in situ, essent desgasificat abans de la seva utilització. Prèvia injecció d'una mostra al cromatògraf iònic, aquesta era centrifugada, filtrada a través d'un filtre de niló de 0.45  $\mu m$  i també filtrada a través d'un cartutx adsorbent Bon Elut JR C18 (*Varian*). La Figura 3.13 mostra un exemple típic de cromatograma obtingut amb aquest equip.



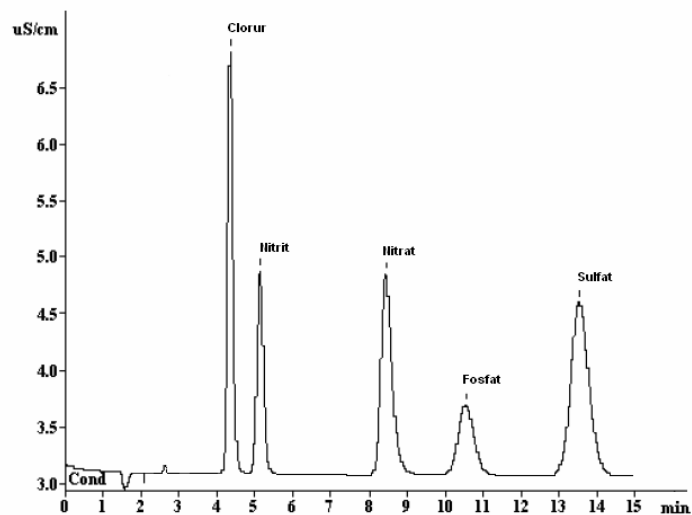


Figura 3.13.- Exemple de cromatograma (fase líquida).

### Nitrogen nítric ( $N-NO_3^-$ )

El nitrat es redueix a nitrit en una columna de vidre reblerta de grànuls de cadmi tractats amb sulfat de coure. El nitrat reduït, juntament amb el nitrit inicialment present en la mostra pot ser llavors determinat colorimètricament. Adaptació del mètode 4500- $NO_3^-$  E del *Standard Methods*.

En el tram final de la tesi, aquest mètode colorimètric va ser substituït per un d'instrumental basat en la cromatografia iònica (equip 861 Advanced Compact IC *Metrohm* amb columna *Metrosep A Supp 4-250* i supressor de  $CO_2$ ).

### Fòsfor total ( $P_T$ )

A partir de les cendres obtingudes per calcinació a  $550^\circ C$  en la determinació dels SV s'ha realitzat una extracció àcida (sulfúric i nítric). El fòsfor inicialment contingut a les cendres es dissolia i passava a la solució. Utilitzant un mètode colorimètric basat en el reactiu nitrovanadomolibdic se'n determinava el contingut. La coloració groga obtinguda era deguda al complex fosfomolibdovanadat, format per reacció de l'àcid fosfòric amb el reactiu abans esmentat. La determinació s'ha efectuat a 420 nm mitjançant espectrofotòmetre. La tècnica descrita correspon a una adaptació del mètode 4500-P C del *Standard Methods*.

Si el propòsit és determinar el fòsfor total soluble ( $P_{TS}$ ) caldrà realitzar un filtrat previ de la mostra.

### Fòsfor ortofosfòric ( $P-PO_4$ )

La metodologia seguida per a determinar el  $P-PO_4$  coincideix amb la descrita per al  $P_T$  amb una única diferència, la mostra no procedia d'un extracte àcid. En aquest cas, la determinació s'efectuava sobre mostra fresca filtrada, prèvia eliminació del color amb carbó actiu.

### Metalls: K, Ca i Mg

Igual que en el cas de  $P_T$ , la lectura d'aquests metalls en una determinada mostra s'ha realitzat prèvia digestió àcida de les cendres. La tècnica instrumental utilitzada per a la lectura ha estat l'espectrofotometria d'emissió atòmica per plasma acoblat inductivament (ICP).

### 3.5.3. Mètodes d'estimació de components i factors de conservació

#### Carboni

##### ▪ Carboni inorgànic ( $S_{CI}$ )

La concentració de carboni inorgànic ( $S_{CI}$ ) en un substrat s'ha estimat aplicant la metodologia de valoració a 5 punts de pH proposada per Moosbrugger *et al.* (1992; 1993a). Aquest mètode consisteix en determinar l'alcalinitat del substrat mitjançant una valoració seqüencial a valors de pH 6.70, 5.90, 5.20 i 4.30 per tal d'obtenir 4 punts del tipus ( $pH_X, V_X$ ), on  $pH_X$  representa el pH final de valoració i  $V_X$  el volum acumulat d'àcid consumit. Per tal de procedir a l'estimació de  $S_{CI}$  resulta també necessari conèixer les concentracions totals d'amoni i fosfat presents en el medi. S'ha assumit que, per als substrats caracteritzats, nitrats i sulfurs són negligibles.

Una vegada en disposició d'aquesta informació, juntament amb altres dades inherents a la determinació com: pH inicial, normalitat de l'àcid utilitzat, volum de mostra i factor de dilució, temperatura i conductivitat elèctrica, l'aplicació de l'algoritme informàtic TITRA5 (*Water Research Commission, Republic of South Africa*) permet estimar l'alcalinitat de la mostra deguda al sistema  $H_2CO_3^*$ . Aquest software també realitza una estimació del contingut en AGV de la mostra.

Finalment, el contingut en carboni inorgànic s'ha estimat segons l'equació Eq. 3.7, on  $f_{CI,k}$  corresponen als factors de dissociació definits per la Matriu  $F$  segons mostra la Taula (2.14).

$$\text{Alcalinitat } H_2CO_3^* = \frac{K_W^c}{S_H} - S_H + S_{CI} \cdot (f_{CI,-1} + 2f_{CI,-2}) \quad (\text{Eq. 3.7})$$

##### ▪ Carboni orgànic

El contingut en carboni orgànic d'un substrat és inherent a la presència de matèria orgànica. La seva concentració es pot estimar per diferència entre el carboni total i el carboni inorgànic. El  $C_{org}$  es divideix en dues fraccions distintes, una soluble i l'altra particulada, que caldrà quantificar. Per fer-ho, es va mesurar el contingut en  $C_T$  del substrat íntegre així com del substrat filtrat a 0.1  $\mu m$ . L'equació Eq. 3.8 permet tancar el balanç de carboni total d'acord amb els factors de conversió utilitzats en les equacions de conservació. El valor del factor  $i_{CBM}$  s'estima en 0.38 g C  $g^{-1}$  DQO, considerant una composició de la biomassa igual a  $C_5H_7NO_2$ .

$$C_T = S_{CI} + S_I \cdot i_{CSI} + S_S \cdot i_{CSS} + X_S \cdot i_{CXS} + X_I \cdot i_{CXI} + (X_H + X_{AO} + X_{NO}) \cdot i_{CBM} \quad (\text{Eq. 3.8})$$

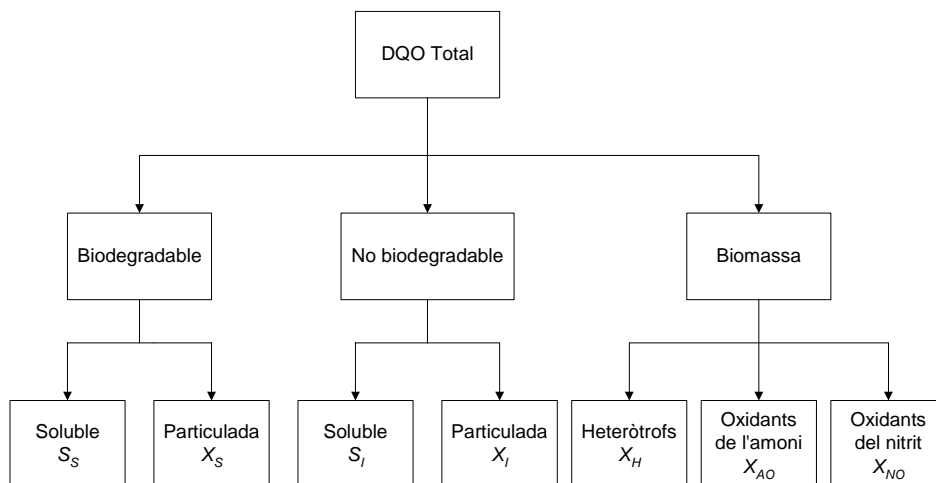
El factor de conversió per al carboni soluble inert ( $i_{CS_I}$ ) s'estima a partir de la composició de l'efluent del tractament filtrat ( $0.1 \mu\text{m}$ ), segons quocient entre  $C_{\text{org}}$  i DQO. Conegut aquest factor,  $i_{CS_S}$  es determinarà a partir del balanç màssic de carboni orgànic soluble en la FLP.

En quant a la fracció particulada, davant la dificultat de discernir entre la fracció biodegradable i la inert, en la Eq. 3.8 s'imposa la restricció  $i_{CS_S} = i_{CS_I}$ .

### Matèria orgànica

Segons es descriu en el Capítol 2 d'aquesta tesi, el model MONPURDIS inclou varies components que s'expressen en termes de Demanda Química d'Oxigen. Per tal d'il·lustrar-ho, la Figura 3.14 mostra les components en què es desglossa la  $DQO_T$ : material orgànic soluble inert ( $S_I$ ), material orgànic fàcilment biodegradable ( $S_S$ ), material orgànic particulat inert ( $X_I$ ), material orgànic lentament biodegradable ( $X_S$ ), organismes heteròtrofs ( $X_H$ ), organismes oxidants del amoni ( $X_{AO}$ ) i organismes oxidants del nitrit ( $X_{NO}$ ).

Per tal de quantificar aquestes fraccions orgàniques en la FLP i en els fangs biològics inicials s'ha consultat, entre altres, referències generalistes com Melcer *et al.* (2003), Petersen *et al.* (2003) o Vanrolleghem *et al.* (2003). Distintes metodologies han estat localitzades per tal de caracteritzar cadascuna de les components prèviament indicades. L'elecció dels mètodes a utilitzar s'ha realitzat d'acord amb la seva aptitud, la disponibilitat d'equips i la simplicitat del mètode. Les fraccions orgàniques a considerar en cada substrat queden recollides en les equacions Eq. 3.9-3.10. S'assumeix que en la FLP les fraccions corresponents a la biomassa autòtrofa són negligibles i que els fangs biològics, en condicions endògenes, no acumulen substrats biodegradables.

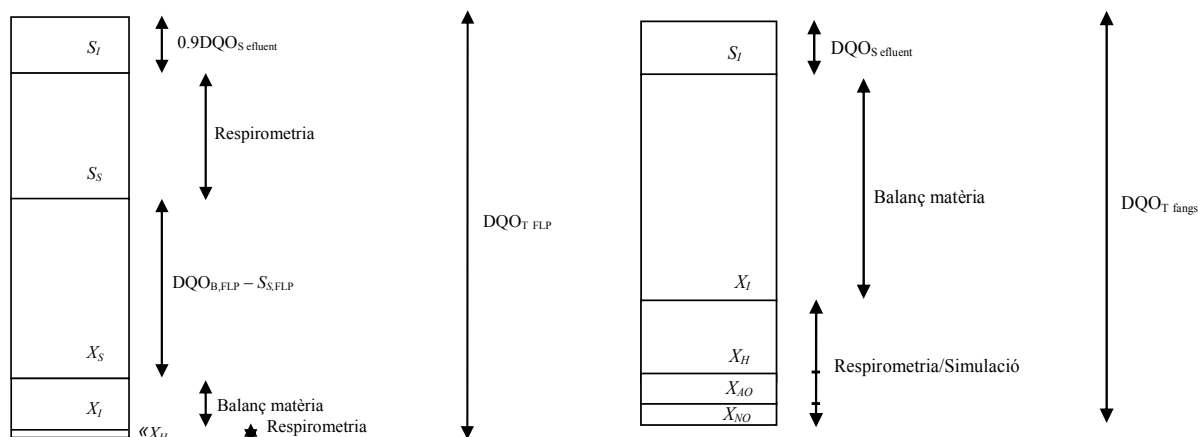


**Figura 3.14.** Components de la  $DQO_T$  en el model MONPURDIS.

$$\text{Fracció Líquida de Purins: } DQO_T = S_S + S_I + X_S + X_I + X_H \quad (\text{Eq. 3.9})$$

$$\text{Fangs Biològics Endògens: } DQO_T = S_I + X_I + X_H + X_{AO} + X_{NO} \quad (\text{Eq. 3.10})$$

A mode de resum, la Figura 3.15 presenta les metodologies seguides per tal d'establir el valor inicial dels diferents components orgànics del model.



**Figura 3.15.** Metodologies aplicades per a la determinació dels valors inicials dels components orgànics.

**Esquerra:** FLP. **Dreta:** fangs biològics endògens. Les fraccions solubles es determinaran previ filtrat a 0.1  $\mu\text{m}$ .

#### ▪ Material orgànic soluble inert ( $S_I$ )

El valor de  $S_I$  s'estimarà d'acord amb les següents assumpcions:

1. El reactor SBR operava amb elevats temps de retenció, assumint-se que el material orgànic soluble biodegradable en l'efluent era negligible en comparació amb el no biodegradable.
2. Durant el procés de tractament, els microorganismes generen compostos orgànics solubles no biodegradables.

Segons les anteriors premisses, el valor de la DQO soluble inert de la FLP coincideix amb la DQO soluble de l'efluent del tractament ( $S_{I,efl}$ ) corregida per l'efecte de l'activitat biològica (Eq. 3.11). Siegrist i Tschui (1992) proposen un factor de proporcionalitat de 0.9 en sistemes de tractament d'aigües residuals urbanes, valor molt similar a l'obtingut per Germirli *et al.* (1993) tractant purins de porc.

$$S_{I,FLP} = 0.9S_{I,ef} = 0.9DQO_{s,ef} \quad (\text{Eq. 3.11})$$

#### ▪ Material orgànic fàcilment biodegradable ( $S_S$ )

La DQO fàcilment biodegradable de la FLP va ser estimada mitjançant respirometria, d'acord amb Ekama *et al.* (1986). Es va utilitzar FLP sense cap tipus de tractament previ de filtrat. Per tal d'evitar el consum d'oxigen per part dels bacteris nitrificants, s'afegia ATU als fangs biològics. D'acord amb la seva definició, *a priori* aquesta fracció de la DQO inclourà, entre altres compostos directament metabolitzables, els àcids grassos volàtils (Henze, 1992).

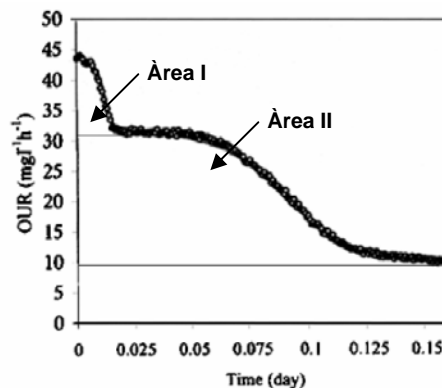
L'assaig de determinació de  $S_S$  consistia en addicionar una quantitat coneguda de FLP a uns fangs endògens, tot seguint la velocitat de respiració fins que aquesta retornava al nivell endogen. D'acord amb Insel *et al.* (2003), s'ha treballat amb una relació inicial entre substrat i microorganismes ( $S_0/X_0$ ) baixa. Per tal d'afavorir l'adaptació de la biomassa endògena a les condicions experimentals (veure Vanrolleghem *et al.*, 1998) es van realitzar una addició preliminar de substrat sintètic (solució de AGV amb una composició similar a la FLP), equivalent a 30 mg DQO  $\text{l}^{-1}$ .

La Figura 3.16 mostra un respirograma típic per a aquest tipus d'assaig. La DQO fàcilment biodegradable de la mostra inicial es pot calcular segons la Eq. 3.12, on  $Y_H$  representa el coeficient de conversió dels organismes heteròtrofs,  $V_{reacció}$  el volum total de reacció i  $V_{mostra}$  el volum de FLP addicionat. El punt final de l'interval d'integració ( $t_f$ ) es correspon amb l'instant de temps en què  $S_S$  ha estat completament oxidada.

$$S_S = \frac{1}{1 - Y_H} \cdot \left( \int_0^{t_f} OUR_{ex,I} \cdot dt \right) \cdot \frac{V_{reacció}}{V_{mostra}} \quad (\text{Eq. 3.12})$$

En quant a la velocitat de consum d'oxigen exògena, una vegada sostreta la  $OUR_{end}$ , l'àrea sota la corba de la OUR es divideix en dues fraccions distintes:

- Àrea I. Quantitat d'oxigen consumida per a oxidar  $S_S$
- Àrea II. Quantitat d'oxigen consumida per a oxidar  $X_S$



**Figura 3.16.** Perfil de OUR obtingut en un assaig de determinació de  $S_S$  i  $X_S$  (Insel *et al.*, 2003).

La diferenciació de les dues fraccions de  $OUR_{ex}$  és un dels punts crítics del mètode. Per al càlcul de l'Àrea I s'utilitza el programa I-RESP. Una inapropiada relació  $S_0/X_0$  o el fenomen d'emmagatzematge de substrat per part de la biomassa (Dircks *et al.*, 1999) podrien interferir en aquest assaig.

▪ *Material orgànic particulat lentament biodegradable ( $X_S$ )*

El contingut en  $X_S$  de la FLP s'ha estimat per diferència entre la demanda química d'oxigen biodegradable ( $DQO_B$ ) i la  $S_S$ .

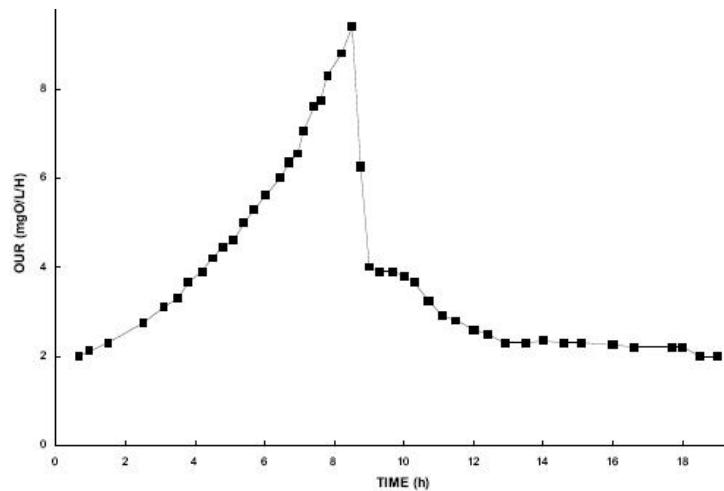
Per al càlcul de  $DQO_B$  s'ha procedit d'acord amb Roeleveld i van Loosdrecht (2002), tot analitzant l'evolució de la DBO en funció del temps. Les dades mesurades durant els 6 primers dies, en intervals de 2h, s'han ajustat a l'expressió Eq. 3.13 mitjançant el programa SPSS 11.0.1 (SPSS Inc., USA). Aquest ajust ha permès estimar els paràmetres característics de la corba:  $DBO_T$  i  $k_{DBO}$ . El factor  $f_{DBO}$  permet transformar la  $DBO_T$  en  $DQO_B$  ( $DQO_B = DBO_T / (1 - f_{DBO})$ ) al incloure en el càlcul la matèria orgànica biodegradable inicialment present en el substrat i que no ha estat oxidada. En aquest treball s'ha considerat que  $f_{DBO} = 0.15$ .

$$DBO_{(t)} = DBO_T \cdot (1 - e^{-k_{DBO} \cdot t}) \quad (\text{Eq. 3.13})$$

▪ Biomassa activa ( $X_H$ ,  $X_{AO}$  i  $X_{NO}$ )

Per tal de determinar el contingut inicial en biomassa heteròtrofa ( $X_{H,0}$ ) d'un substrat o bé d'un fang, s'ha realitzat un assaig respiromètric caracteritzat per una alta relació  $S_0/X_0$ . Aquest mètode va ser inicialment proposat per Kappeler i Gujer (1992) i posteriorment modificat per Wentzel *et al.* (1995).

L'assaig consisteix en airejar un volum conegut de FLP o bé una petita quantitat de fangs en un medi ric en substrat. En aquestes condicions, la concentració de substrat ( $S_{O_2}$  i  $S_S$ ) no suposa una limitació per al creixement dels microorganismes. El pH tampoc es considera com a factor limitant. El respiròmetre s'ha operat d'acord amb una seqüència E1/E2/E3 de 40/50/200 segons. L'addició de ATU permet inhibir l'activitat dels organismes oxidants de l'amoni. La primera part del test representa una fase de creixement exponencial (Figura 3.17). Matemàticament, la velocitat de consum d'oxigen ( $\text{mg O}_2 \text{ l}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ) pot expressar-se segons Eq. 3.14-3.15, on  $\mu_H$  i  $b_H$  tenen unitats de  $\text{d}^{-1}$ .



**Figura 3.17.** Perfil de OUR obtingut en un assaig de determinació de  $X_{H,0}$  (Melcer *et al.*, 2003).

$$OUR_{(t)} = \left( \frac{1}{Y_H} - 1 \right) \cdot \frac{\mu_H}{24} \cdot X_{H(t)} \quad (\text{Eq. 3.14})$$

$$\ln[OUR_{(t)}] = \frac{(\mu_H - b_H)}{24} \cdot t + \ln \left[ \left( \frac{1}{Y_H} - 1 \right) \cdot \frac{\mu_H}{24} \cdot X_{H,0} \right] \quad (\text{Eq. 3.15})$$

Aquesta darrera equació equival a una línia recta (Eq. 3.16), de tal forma que el contingut en organismes heteròtrofs actius es pot estimar d'acord amb la Eq. 3.17, essent necessari conèixer els valors de  $Y_H$  i  $b_H$ . A partir del pendent de la Eq. 3.16 és també possible estimar el valor de la velocitat màxima de creixement per bé que, d'acord amb les condicions experimentals descrites, aquest valor no sempre serà representatiu (Novák *et al.*, 1994).

$$\ln[OUR_{(t)}] = m \cdot t + n \quad (\text{Eq. 3.16})$$

$$X_{H,0} = \frac{24e^n}{\left( \frac{1}{Y_H} - 1 \right) \cdot (24m + b_H)} \quad (\text{Eq. 3.17})$$

Una altra forma d'estimar el contingut en biomassa activa dins el reactor biològic és mitjançant simulació, a partir del model matemàtic calibrat, una vegada assolides condicions estacionàries.

▪ *Material orgànic particulat inert ( $X_I$ )*

El contingut en material particulat inert  $X_I$  es calculava a partir del balanç de DQO<sub>T</sub> (Eq. 3.9-3.10).

### Nitrogen

El contingut total en nitrogen ( $N_T$ ) d'un determinat substrat s'ha calculat d'acord amb l'equació Eq. 3.18, on els valors de  $N_{TK}$ ,  $S_{NO2}$  i  $S_{NO3}$  van ser determinats directament mitjançant analítica. En el cas de  $S_{N2}$ , el seu valor va estimar-se considerant que el substrat es trobava en equilibri amb l'atmosfera ( $S_{N2} = He'_{N2} \cdot P_T \cdot \chi_{N2}$ ).

$$N_T = N_{TK} + S_{NO2} + S_{NO3} + S_{N2} \quad \text{(Eq. 3.18)}$$

El nitrogen total Kjeldahl agrupa el nitrogen amoniacal i el nitrogen orgànic.  $S_{NH4}$  va ser determinat al laboratori mitjançant destil·lació. El  $N_{org}$  es considera lligat als components orgànics i, per tant, consta de dues fraccions distintes, una soluble i l'altra particulada, que caldrà quantificar. Per fer-ho, es va mesurar el  $N_{TK}$  del substrat íntegre així com del substrat filtrat (0.1 µm). L'equació Eq. 3.19 permet tancar el balanç de  $N_{TK}$  d'acord amb els factors de conversió utilitzats en les equacions de conservació. El valor del factor  $i_{NBM}$  s'estima en 0.07 g N g<sup>-1</sup> DQO, igual que en els models ASM, a excepció del ASM1 (Henze *et al.*, 2000).

$$N_{TK} = S_{NH4} + S_I \cdot i_{NSI} + S_S \cdot i_{NSS} + X_S \cdot i_{NXS} + X_I \cdot i_{NXI} + (X_H + X_{AO} + X_{NO}) \cdot i_{NBM} \quad \text{(Eq. 3.19)}$$

El factor de conversió per al nitrogen soluble inert ( $i_{NSI}$ ) s'estima a partir de la composició de l'efluent del tractament prèviament filtrat, segons quocient entre  $N_{org}$  i DQO. Conegut aquest factor,  $i_{NSS}$  es determinarà a partir del balanç màssic de nitrogen orgànic soluble en la FLP.

En relació a la fracció particulada, davant la dificultat de discernir entre la fracció biodegradable i la inert, en la Eq. 3.19 s'imposa la restricció  $i_{NXS}=i_{NXI}$ .

### Fòsfor

Es considera que, el contingut total en fòsfor ( $P_T$ ) d'un determinat substrat equival a la suma del fòsfor ortofosfòric i el fòsfor orgànic.  $S_{PO4}$  va ser determinat analíticament mitjançant colorimetria. El  $P_{org}$  es considera lligat als components orgànics i, per tant, consta de dues fraccions distintes, una soluble i l'altra particulada, que caldrà quantificar. Per fer-ho, es va mesurar el contingut en  $P_T$  del substrat íntegre així com del substrat filtrat. L'equació Eq. 3.20 permet tancar el balanç de  $P_T$  d'acord amb els factors de conversió utilitzats en les equacions de conservació. El valor del factor  $i_{PBM}$  s'estima en 0.02 g P g<sup>-1</sup> DQO, igual que en els models ASM2x (Henze *et al.*, 2000).

$$P_T = S_{PO4} + S_I \cdot i_{PSI} + S_S \cdot i_{PSS} + X_S \cdot i_{PXS} + X_I \cdot i_{PXI} + (X_H + X_{AO} + X_{NO}) \cdot i_{PBM} \quad (\text{Eq. 3.20})$$

El factor de conversió per al fòsfor soluble inert ( $i_{PSI}$ ) s'estima a partir de la composició de l'efluent del tractament filtrat (0.1  $\mu\text{m}$ ), segons quocient entre  $P_{\text{org}}$  i DQO. Conegut aquest factor,  $i_{PSS}$  es determinarà a partir del balanç màssic de fòsfor orgànic soluble en la FLP.

En relació a la fracció particulada, davant la dificultat de discernir entre la fracció biodegradable i la inert, en la Eq. 3.20 s'imposa la restricció  $i_{PXS}=i_{PXI}$ . No es consideren formes inorgàniques particulades de fòsfor.

### 3.5.4. Mètodes d'estimació de paràmetres ambientals

#### *pH*

L'estimació del pH òptim ( $pH_{\text{opt}}$ ) de creixement va realitzar-se a partir d'una adaptació de la metodologia utilitzada per Van Hulle *et al.* (2004) treballant amb biomassa nitrificant. El principi d'aquest mètode radica en, fixats pH i temperatura, afegir una determinada quantitat de substrat (FLP,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  o  $\text{NaNO}_2$ ) a uns fangs endògens per tal de mesurar, tot seguit, la velocitat de consum d'oxigen. La utilització d'inhibidors (ATU,  $\text{NaN}_3$  o res) permetia avaluar de forma específica cadascuna de les poblacions biològiques considerades.

Abans d'addicionar el substrat que permetria la mesura de la  $OUR_{\text{ex}}$  es realitzaven dues petites aportacions de substrat amb el propòsit d'aclimatar la biomassa (veure Vanrolleghem *et al.*, 1998; Marsili-Libelli i Tabani, 2002). Aquest assaig es va repetir per a diferents valors de pH, mantenint constants la resta de paràmetres experimentals. Per tal de tenir en compte l'efecte de la biomassa en la velocitat de consum d'oxigen s'ha treballat amb el rati  $OUR_{\text{ex}}/\text{SSV}$ .

Una vegada quantificada la relació  $OUR_{\text{ex}}/\text{SSV}$  sota diferents valors de pH, el seu valor es va expressar com a percentatge respecte al màxim i representar gràficament enfront del pH.

### 3.5.5. Mètodes d'estimació de paràmetres cinètics

#### *Hidròlisi*

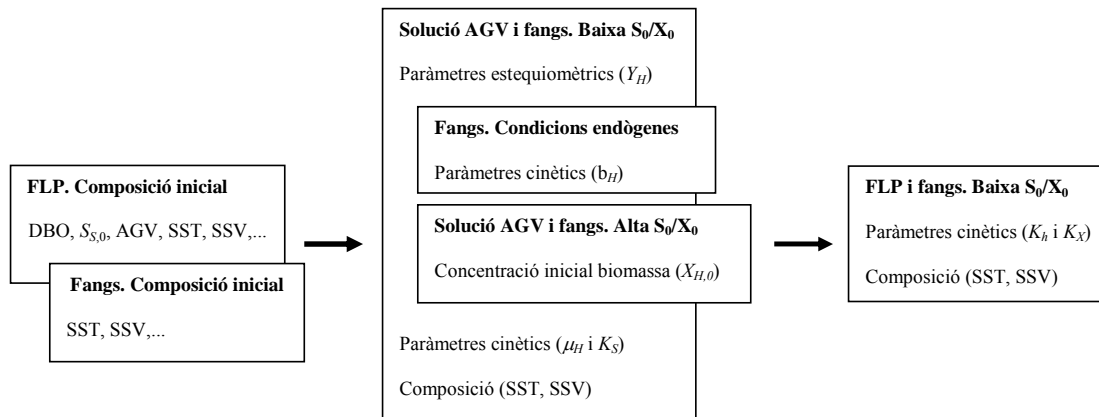
- *Hidròlisi aeròbia: velocitat màxima i coeficient de saturació ( $K_h$  i  $K_x$ )*

A partir d'un experiment amb una baixa relació inicial  $S_0/X_0$  (no creixement), coneguts el contingut orgànic de la FLP ( $S_{S,0}$  i  $X_{S,0}$ ), el coeficient de conversió del substrat orgànic en biomassa heteròtrofa sota condicions aeròbies ( $Y_H$ ), els paràmetres cinètics  $\mu_H$ ,  $K_S$  i  $b_H$ , i el contingut inicial en biomassa ( $X_{H,0}$ ), és possible estimar el valor de la velocitat màxima i el coeficient de saturació per al procés d'hidròlisi, d'acord amb la seqüència que mostra la Figura 3.18.

Amb el propòsit d'objectivar la identificabilitat pràctica d'aquests dos paràmetres es va realitzar un ajust del model a les dades experimentals basat en la modelització. L'algorisme de Luus-Jaakola (1973), descrit en l'apartat 3.5.8 d'aquest capítol, es va utilitzar com a eina de càlcul. Es va treballar amb una versió reduïda del model (processos 1, 3 i 6 del



MONPURDIS) sense considerar l'oxigen o el pH com a limitants. L'addició de ATU permetia inhibir l'activitat dels organismes oxidants del amoni.



**Figura 3.18.** Seqüència seguita en el calibratge dels processos aerobis relacionats amb la hidròlisi i el creixement dels organismes heteròtrofs.

▪ *Hidròlisi anòxica: factor reductor de la velocitat màxima ( $\eta_{NO_{x,1}}$ )*

El factor reductor de la velocitat màxima d'hidròlisi en condicions anòxiques s'ha estimat segons la metodologia proposada en Henze *et al.* (1987), revisada d'acord amb els treballs posteriors de Sözen i Orhon (1999) i Sözen *et al.* (2002). Aquest mètode es basa en la mesura i comparació de la velocitat de consum de l'acceptor final d'electrons corresponent (oxigen o nitrat) segons les condicions del medi siguin aeròbies o bé anòxiques, mantenint la resta de paràmetres operacionals constants. S'utilitza FLP com a substrat orgànic i ATU com a inhibidor de la nitrificació. Els valors mesurats de  $OUR$  i  $N_3UR$  (acrònim de *Nitrate Uptake Rate*) al principi del període en què la hidròlisi actua com a limitant cinètic s'utilitzaran per al càlcul del factor reductor incògnita (Eq. 3.21), prèvia subtracció de l'activitat endògena. Es considera també que el coeficient estequiomètric de creixement dels organismes heteròtrofs depèn de les condicions aeròbies/anòxiques del medi. Les condicions ambientals inicials mitjanes van ser  $T = 21.3 \pm 1.6^\circ\text{C}$  i  $\text{pH} = 8.7 \pm 0.2$ . La substitució del cabal d'aeració per un de  $N_2$  permetia garantir condicions d'anòxia estricta en l'assaig per a la determinació de  $N_3UR$ .

$$\eta_{NO_{x,1}} = 2.86 \frac{N_3UR_{ex}}{OUR_{ex}} \cdot \frac{1 - Y_H}{1 - (Y_H \cdot \eta_{YH})} \quad \text{(Eq. 3.21)}$$

**Organismes heteròtrofs**

▪ *Creixement aerobi: velocitat màxima i coeficient de saturació per a  $S_S$  ( $\mu_H$  i  $K_S$ )*

A partir d'un experiment amb una baixa relació inicial  $S_0/X_0$  (no creixement), utilitzant un substrat orgànic sintètic soluble (mescla de AGV amb una composició similar a la FLP), i coneixent el contingut inicial en biomassa heteròtrofa del medi ( $X_{H,0}$ ), el coeficient de conversió del substrat orgànic en biomassa heteròtrofa en condicions aeròbies ( $Y_H$ ) i la velocitat de lisi ( $b_H$ ), és possible estimar el valor de la velocitat màxima i el coeficient de saturació per al procés de creixement heteròtrof aerobi.

Amb el propòsit d'objectivar la identificabilitat pràctica d'aquests dos paràmetres es va realitzar un ajust del model a les dades experimentals basat en la modelització. L'algorisme

de Luus-Jaakola (1973), descrit en l'apartat 3.5.8 d'aquest capítol, es va utilitzar com a eina de càlcul. Es va treballar amb una versió reduïda del model (processos 3 i 6 del MONPURDIS) sense considerar l'oxigen o el pH com a limitants. L'addició de ATU permetia inhibir l'activitat dels organismes oxidants del amoni.

Per tal de determinar  $\mu_H$  i  $K_S$ , s'ha utilitzat la resposta mesurada en una de les addicions efectuades en l'assaig de  $Y_H$ .

- *Creixement aerobi: coeficient de saturació per a l'oxigen ( $K_{O_2}^H$ )*

La determinació del coeficient de saturació per a l'oxigen dels organismes heteròtrofs es realitza a partir d'un únic perfil d'oxigen enregistrat en el dipòsit de respiració del respiròmetre. Es tracta d'un experiment de curta durada que consisteix en, una vegada aturada la bomba de recirculació del líquid, registrar de forma continua la concentració d'oxigen, que evolucionarà des de condicions properes a la saturació fins a l'exhauriment. Mitjançant l'addició de ATU s'aconsegueix inhibir l'activitat dels microorganismes nitrificants. La concentració de  $S_S$  en el medi ha de ser prou elevada com per no esdevenir limitant. Per tal de realitzar aquest experiment s'ha utilitzat un substrat orgànic sintètic. En aquestes condicions es possible representar la velocitat de respiració ( $OUR_{ex}$ ) com a funció de la concentració d'oxigen dissolt (Kappeler i Gujer, 1992). El coeficient de saturació per a l'oxigen es podrà llavors estimar d'acord amb l'expressió Eq. 3.22.

$$\frac{OUR_{ex}}{OUR_{ex,max}} = \frac{S_{O_2}}{K_{O_2}^H + S_{O_2}} \quad (\text{Eq. 3.22})$$

- *Creixement anòxic: factor reductor de la velocitat màxima en presència de nitrits ( $\eta_{NO_{x,2}}$ )*

El factor reductor de la velocitat màxima de creixement dels organismes heteròtrofs en presència de nitrits s'ha estimat segons adaptació de la metodologia proposada per Orhon *et al.* (1996). Aquest mètode es basa en la mesura, en dos reactors distints i en paral·lel, de la velocitat de consum de l'acceptor final d'electrons sota condicions aeròbies (oxigen) i anòxiques (nitrits) dels fangs (Ekama *et al.*, 1986).  $N_2UR$ , és l'acrònim de *Nitrite Uptake Rate*). Finalment, el càlcul del factor reductor també inclourà el fet de què el coeficient estequiomètric de creixement dels organismes heteròtrofs depengui de les condicions aeròbies/anòxiques del medi (Eq. 3.23). Les condicions ambientals inicials van ser  $T = 22.4 \pm 0.2^\circ\text{C}$  i  $\text{pH} = 8.5 \pm 0.2$ . La substitució del cabal d'aeració per un de nitrogen gas permetia garantir condicions d'anòxia estricta en l'assaig per a la determinació de  $N_2UR$ .

$$\eta_{NO_{x,2}} = 1.71 \frac{N_2UR_{ex}}{OUR_{ex}} \cdot \eta_{YH} \cdot \frac{1 - Y_H}{1 - (Y_H \cdot \eta_{YH})} \quad (\text{Eq. 3.23})$$

- *Velocitat de lisi ( $b_H$ )*

El càlcul d'aquest paràmetre ha estat possible a partir de la mesura de la OUR ( $\text{mg O}_2 \text{ l}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ) durant un experiment respiromètric de llarga durada, al voltant de 10 dies, segons proposta de Ekama *et al.* (1986), en un vas de precipitats obert a l'atmosfera i agitat mitjançant nucli magnètic, sense addició de substrat. La incorporació de ATU al sistema permetia inhibir l'activitat dels organismes oxidants de l'amoni. La OUR es mesurava de forma puntual,

aproximadament cada 24 hores. L'efecte de l'evaporació es compensava addicionant periòdicament aigua desionitzada. També es raspallaven les parets del vas de precipitats per tal d'evitar-hi l'acumulació de sòlids. Finalment, la OUR mesurada era corregida d'acord amb dos factors: temperatura (Arrhenius:  $\theta_T = 1.029$ ) i transferència líquid-gas ( $OUR_{end} = OUR_{mesurada} + OUR_{aeració}$ ).

Tal i com mostren les Eq. 3.24-3.25, el valor absolut del pendent de la recta resultant de representar gràficament  $\ln [OUR_{end(t)}]$  vs.  $t$  (h) equival a la velocitat de descomposició endògena dels microorganismes heteròtrofs o velocitat de mort ( $k_d$ , unitats  $d^{-1}$ ). Aquest paràmetre vincula la degradació de la biomassa a un consum d'oxigen, i forma part del factor de proporcionalitat existent entre  $OUR_{end}$  i  $X_H$  (Avcioglu *et al.*, 1998; Vanrolleghem *et al.*, 1999). El factor  $f_E$  es correspon amb la fracció inert de la biomassa, i típicament es quantifica en un 20% (Henze *et al.*, 1987). Mitjançant aquest ajust també és possible conèixer  $X_{H,0}$ .

$$OUR_{end(t)} = (1 - f_E) \cdot \frac{k_d}{24} \cdot X_{H(t)} \quad (\text{Eq. 3.24})$$

$$(\text{Eq. 3.25})$$

$$\ln[OUR_{end(t)}] = -\frac{k_d}{24} \cdot t + \ln\left[(1 - f_E) \cdot \frac{k_d}{24} \cdot X_{H,0}\right]$$

En la línia dels models del tipus mort-regeneració com els ASMx (Henze *et al.*, 2000), per tal de deslligar el paràmetre  $k_d$  del consum d'oxigen es defineix  $b_H$  segons l'equació Eq. 3.26, on  $f_{XI}$  representa la fracció de DQO inert generada durant la lisi de la biomassa. El valor de  $f_{XI}$  es pot calcular d'acord amb l'equació implícita Eq. 3.27.

$$b_H = \frac{k_d}{1 - Y_H \cdot (1 - f_{XI})} = \frac{f_E}{f_{XI}} \cdot k_d \quad (\text{Eq. 3.26})$$

$$f_E = \frac{f_{XI}}{1 - Y_H \cdot (1 - f_{XI})} \quad (\text{Eq. 3.27})$$

### Organismes oxidants de l'amoni

#### ▪ Velocitat màxima de creixement ( $\mu_{AO}$ )

La determinació de  $\mu_{AO}$  s'ha realitzat segons adaptació de la metodologia proposada per Sözen *et al.* (1996). La durada total del test va ser de 4 dies. La utilització d'azida de sodi permetia inhibir la nitratació. En cas de no existir substrats limitants, la variació en la concentració de nitrits durant la nitrificació va lligada al creixement dels bacteris oxidants de l'amoni d'acord amb la Eq. 3.28.

$$\frac{dS_{NO2}}{dt} = \frac{\mu_{AO}}{Y_{AO}} \cdot X_{AO} = \frac{\mu_{AO}}{Y_{AO}} \cdot X_{AO,0} \cdot e^{(\mu_{AO} - b_{AO})t} \quad (\text{Eq. 3.28})$$

Integrant l'expressió anterior i agrupant termes s'obté que (Eq. 3.29-3.30):

$$S_{NO2(t)} = S_{NO2,0} + \frac{e^{(\mu_{AO} - b_{AO})t} - 1}{k_1} \quad (\text{Eq. 3.29})$$

$$k_1 = \frac{Y_{AO} \cdot (\mu_{AO} - b_{AO})}{\mu_{AO} \cdot X_{AO,0}} \quad (\text{Eq. 3.30})$$

El valor de  $\mu_{AO} - b_{AO}$  així com el de  $k_1$  s'estimaran mitjançant optimització numèrica (SPSS 11.0.1 de SPSS Inc., USA), minimitzant la suma de quadrats dels errors en la predicció de  $S_{NO2(t)}$  ( $\phi$ ) (Eq. 3.31). Per tal d'evitar errors en l'estimació dels paràmetres, cal fixar el valor de  $S_{NO2,0}$  de l'ajust d'acord amb el valor experimental. Conegut el valor de  $b_{AO}$ , es podrà llavors estimar  $\mu_{AO}$ .

$$\phi = \sum_{i=1}^n (S_{NO2,i}^P - S_{NO2,i}^E)^2 \quad (\text{Eq. 3.31})$$

La metodologia d'escrita en aquest apartat es correspon a un assaig de tipus alta  $S_0/X_0$ . El contingut inicial en sòlids suspesos dins el dispositiu experimental es va ajustar a uns 50 mg SST l<sup>-1</sup>. La concentració d'amoni es va regular mitjançant varies addicions de substrat sintètic ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + NaHCO<sub>3</sub> amb una relació molar N:C = 1:2 i pH = 8.00) a  $S_{NH4} \approx 40$  mg N l<sup>-1</sup> (pH = 8.2 ± 0.3, T = 21.5 ± 0.3°C). El pH de reacció es va ajustar diàriament mitjançant borboleig de CO<sub>2</sub>. El valor final de  $\mu_{AO}$  s'expressa respecte a una temperatura de referència de 20°C d'acord amb la llei d'Arrhenius ( $\theta_T = 1.092$ ), essent corregit segons l'efecte previst del NH<sub>3</sub> sobre la biomassa.

▪ *Coefficient de saturació per a l'amoniac ( $K_{NH_3}^{AO}$ )*

Coneguts els valors de  $\mu_{AO}$  i  $b_{AO}$ , el coeficient de saturació per a l'amoniac dels bacteris oxidants del amoni es pot calcular mitjançant respirometria, de forma similar a  $K_S$ .

▪ *Velocitat de lisi ( $b_{AO}$ )*

La determinació d'aquest paràmetre es realitza segons adaptació de la metodologia proposada per Dold *et al.* (2005). La durada total del test va ser de 7 dies. Un volum suficientment gran de fangs era sotmès a aeració continuada en un dipòsit (reactor de mort) a pH (8.26 ± 0.32) i temperatura (21.1 ± 0.2°C) controlats. El pH de reacció es va ajustar diàriament mitjançant borboleig de CO<sub>2</sub>. Una vegada assolides condicions endògenes, es realitzava un assaig diari en un segon dipòsit (reactor de mesura). Aquest assaig consistia en afegir amoni i bicarbonat ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + NaHCO<sub>3</sub> amb una relació molar N:C = 1:2 i pH = 8.00) a un volum de fangs extret del reactor de mort (0.2 l). En el reactor de mesura també s'addicionava azida de sodi per tal d'inhibir la nitratació. La concentració inicial d'amoni es fixava en uns 50 mg N l<sup>-1</sup>. Amb una freqüència de 0.75 hores es prenia una mostra del reactor de mesura (durada total assaig 1.50 hores) amb el propòsit d'analitzar els nitrits. En el moment del primer mostreig també es prenia una mostra del reactor de mort i es mesuraven els nitrats. El valor final de  $b_{AO}$  s'expressa respecte a una temperatura de referència de 20°C d'acord amb la llei d'Arrhenius ( $\theta_T = 1.092$ ).

La primera etapa de càlcul en l'estimació de  $b_{AUT}$  és la quantificació del contingut inicial d'organismes heteròtrofs ( $X_{H,0}$ ) en el reactor de mort, mitjançant ajust de la Eq. 3.32 a la evolució observada de nitrats. La lisi d'aquests organismes comporta un alliberament de

nitrogen orgànic al medi que serà mineralitzat a amoni i finalment oxidat a nitrat, provocant un augment en el valor de  $S_{NO_3}$ .

$$S_{NO_3(t)} = S_{NO_3,0} + [i_{NBM} \cdot (1 - f_E) \cdot X_{H,0} \cdot (1 - e^{-k_d \cdot t})] \quad (\text{Eq. 3.32})$$

En el reactor de mesura, la velocitat de producció de  $S_{NO_2}$  ( $N_2PR$ , *Nitrite Production Rate*) està directament relacionada amb la població activa d'organismes oxidants de l'amoni ( $X_{AO}$ ) present en el reactor de mort (Eq. 3.33-3.35). Per a cada assaig en el reactor de mesura, el valor de  $N_2PR$  s'estimarà a partir del pendent de la línia de regressió resultant d'ajustar les mesures ( $S_{NO_2}$  vs.  $t$ ) a una recta.

$$N_2PR = \frac{dS_{NO_2}}{dt} = \frac{\mu_{AO}}{Y_{AO}} \cdot X_{AO} = \frac{\mu_{AO}}{Y_{AO}} \cdot \left[ X_{AO,0} \cdot e^{-b_{AO} \cdot t} + \frac{Y_{AO} \cdot k_2}{b_{AO} - k_d} \cdot (e^{-k_d \cdot t} - e^{-b_{AO} \cdot t}) \right] \quad (\text{Eq. 3.33})$$

$$k_2 = i_{NBM} \cdot (1 - f_E) \cdot k_d \cdot X_{H,0} \quad (\text{Eq. 3.34})$$

$$N_2PR = \mu_{AO} \cdot \left[ \left( \frac{X_{AO,0}}{Y_{AO}} - \frac{k_2}{b_{AO} - k_d} \right) \cdot e^{-b_{AO} \cdot t} + \frac{k_2}{b_{AO} - k_d} \cdot e^{-k_d \cdot t} \right] \quad (\text{Eq. 3.35})$$

Donat que dins el reactor de mort,  $X_{AO}$  disminueix amb el temps també ho farà  $N_2PR$ . L'evolució temporal d'aquesta darrera variable es podrà llavors ajustar a la Eq. 3.35 (SPSS 11.0.1 de *SPSS Inc.*, USA) per tal d'estimar el valor de  $b_{AO}$  i  $X_{AO,0}/Y_{AO}$ . Per procedir segons aquest protocol cal conèixer també el valor de  $\mu_{AO} \cdot b_{AO}$ , estimat segons es detalla prèviament.

### Transferència líquid-gas

#### ▪ Coeficient de transferència de l'oxigen ( $K_L a_{O_2}$ )

El mètode utilitzat per a la determinació de la  $K_L a$  de l'oxigen es basa en la interrupció de l'aeració del reactor biològic quan aquest opera en condicions endògenes (Suescun, 2000), tal i com mostra la Figura 3.19. Segons l'equació Eq. 3.36, la velocitat de consum d'oxigen observada una vegada aturada l'aeració es correspondrà amb el valor de  $OUR_{end}$ .  $S_{O_2}$  es correspon amb la concentració de OD dins el reactor mentre que  $S_{O_2}^*$  representa la concentració de OD en condicions de saturació.

$$\frac{dS_{O_2}}{dt} = K_L a_{O_2} \cdot (S_{O_2} - S_{O_2}^*) - OUR_{end} \quad (\text{Eq. 3.36})$$

En quant al valor de  $K_L a$  de l'oxigen, aquest s'obindrà per ajust de les dades experimentals a l'expressió discreta resultant d'integrar l'anterior equació diferencial (Eq. 3.37).

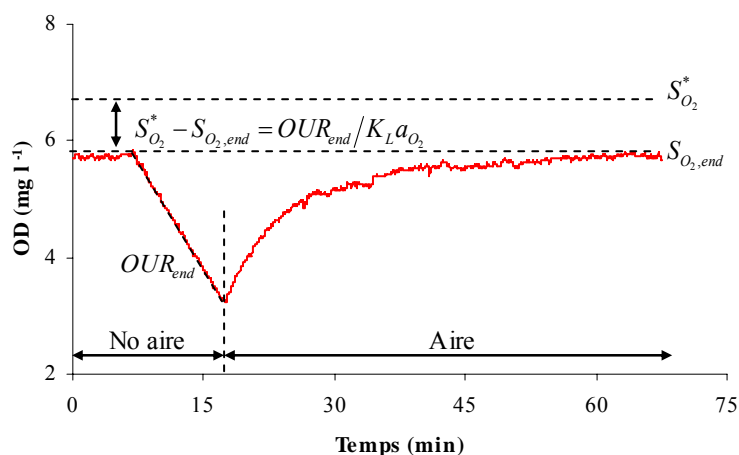
$$S_{O_2(t)} = e^{-K_L a_{O_2} \cdot \Delta t} \cdot S_{O_2(t-1)} + \left( 1 - e^{-K_L a_{O_2} \cdot \Delta t} \right) \cdot \left( S_{O_2}^* - \frac{OUR_{end}}{K_L a_{O_2}} \right) \quad (\text{Eq. 3.37})$$

Aquesta equació equival a la d'una recta (Eq. 3.38), de tal forma que el valor de  $K_L a_{O_2}$  ( $d^{-1}$ ) es pot estimar d'acord amb la Eq. 3.39, on  $\Delta t$  està expressat en segons.

$$S_{O_2}(t) = m \cdot S_{O_2}(t-1) + n \quad (\text{Eq. 3.38})$$

$$K_L a_{O_2} = \frac{-86400}{\Delta t} \cdot \ln(m) \quad (\text{Eq. 3.39})$$

Per tal de realitzar l'anàlisi de sèries temporals de  $S_{O_2}$ , s'ha utilitzat un software estadístic (SPSS 11.0.1 de *SPSS Inc.*, USA) i el model autoregressiu integrat de mitjana mòbil ARIMA (*AutoRegressive Integrated Moving Average*). D'acord amb les condicions descrites, s'ha considerat un ordre d'autoregressió 1, un grau de diferenciació igual a 0 i un ordre de mesura mòbil també 0. Aquesta anàlisi ha permès estimar el valor dels paràmetres  $m$  i  $n$  per a cadascuna de les sèries temporals disponibles.



**Figura 3.19.** Assaig per a la determinació de la  $K_L a_{O_2}$  mitjançant parada de l'aeració.

El valor d'aquests paràmetres en les condicions de procés es compararà amb els valors calculats amb el reactor ple d'aigua desionitzada (Mines i Sherrard, 1987), segons paràmetres  $\alpha$  i  $\beta$  definits en les equacions Eq. 3.40-3.41.

$$\alpha = \frac{K_L a_{O_2} \text{ procés}}{K_L a_{O_2} \text{ aigua}} \quad (\text{Eq. 3.40})$$

$$\beta = \frac{S_{O_2}^* \text{ procés}}{S_{O_2}^* \text{ aigua}} \quad (\text{Eq. 3.41})$$

La determinació de la  $K_L a_{O_2}$  en aigua consisteix en eliminar tot l'oxigen dissolt present inicialment en el medi mitjançant sulfit de sodi, utilitzant sulfat de cobalt com a catalitzador (Ramalho, 1991), seguit d'un aireig fins assolir la saturació. Les dades obtingudes van ajustar-se a un model exponencial (Stenstrom, 1978) segons mostra l'equació Eq. 3.42 mitjançant un software estadístic específic (SPSS 11.0.1 de *SPSS Inc.*, USA), on  $S_{O_2}^0$  representa la concentració inicial d'oxigen dissolt dins el reactor.

$$S_{O_2}(t) = S_{O_2}^* - (S_{O_2}^* - S_{O_2}^0) \cdot e^{-K_L a_{O_2} \cdot t} \quad (\text{Eq. 3.42})$$

En totes dos tipologies d'assajos, el volum de treball del reactor s'ha fixat en 20 litres, determinant-se el valor de  $K_L a_{O_2}$  per a diferents pressions de subministrament.

### 3.5.6. Mètodes d'estimació de paràmetres estequiomètrics

- *Coefficient de conversió per als organismes heteròtrofs en condicions aeròbies ( $Y_H$ )*

El coeficient  $Y_H$  relaciona la quantitat de biomassa heteròtrofa formada en condicions aeròbies amb la quantitat de substrat orgànic consumit, i per tant, afecta a l'estimació de la producció de fangs i els requeriments d'oxigen d'un sistema de tractament (Vanrolleghem *et al.*, 1999). A més, d'acord amb els estudis d'identificabilitat estructural realitzats per Dochain *et al.* (1995) o Insel *et al.* (2003), el valor d'aquest coeficient influirà en la determinació d'altres paràmetres del model.

Per tal d'estimar el valor d'aquest coeficient s'ha utilitzat el mètode proposat per Dircks *et al.* (1999). Com a substrat s'ha utilitzat una solució d'AGV amb un contingut en àcids acètic, propiònic, butíric i valèric similar al de la FLP. La DQO d'aquesta solució era, per tant, totalment biodegradable. L'addició seqüencial de diferents quantitats d'aquest substrat a uns fangs endògens permet obtenir parelles de valors del tipus: substrat degradat, consum d'oxigen. La representació gràfica d'aquests punts pot ajustar-se a una recta, el pendent de la qual es correspon amb el factor  $(1-Y_H)$ . Aquest recta caldrà que passi pel punt (0,0).

En aquest experiment es van realitzar un total de 1+3 addicions de substrat al dipòsit d'aeració, equivalents a concentracions inicials de DQO dins el respiròmetre de (30), 30, 50 i 70 mg l<sup>-1</sup>. La primera addició pretén afavorir l'adaptació de la biomassa a les condicions experimentals (veure Vanrolleghem *et al.*, 1998). Per tal d'inhibir l'activitat dels microorganismes nitrificants s'afegia ATU als fangs. El respiròmetre s'ha operat d'acord amb una seqüència E1/E2/E3 de 40/50/50 segons.

- *Factor reductor del coeficient de conversió per als organismes heteròtrofs en condicions anòxiques ( $\eta_{YH}$ )*

La quantitat de substrat orgànic fàcilment biodegradable ( $S_{S,0}$ ) aportada a uns fangs endògens es pot estimar d'acord amb l'equació Eq. 3.43, segons si les condicions del medi són aeròbies o bé anòxiques (Muller *et al.*, 2004). Així doncs, coneguda  $S_{S,0}$ , el factor reductor de  $Y_H$  en condicions anòxiques es pot quantificar segons la Eq. 3.44.

$$S_{S,0} = \frac{\int_0^{t_f} OUR_{ex,I} \cdot dt}{1 - Y_H} = 2.86 \frac{(N_3UR_{max} - N_3UR_{end}) \cdot \Delta t}{1 - (Y_H \cdot \eta_{YH})} \quad (\text{Eq. 3.43})$$

$$\eta_{YH} = \frac{1 - 2.86 \cdot \frac{(N_3UR_{max} - N_3UR_{end}) \cdot \Delta t}{S_{S,0}}}{Y_H} \quad (\text{Eq. 3.44})$$

Aquest assaig es va realitzar en el propi reactor SBR, substituint el cabal d'aire per un de N<sub>2</sub>. Inicialment, s'addicionava una solució de KNO<sub>3</sub> a uns fangs endògens per tal d'aconseguir una concentració d'uns 80 mg N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> l<sup>-1</sup>. Durant la primera hora d'experiment es prenia una mostra cada 15 minuts per tal de mesurar la velocitat de consum de nitrat ( $N_3UR$ ) equivalent a la respiració endògena de la biomassa ( $N_3UR_{end}$ ). Per tal de quantificar correctament aquest paràmetre resulta necessari corregir el seu valor d'acord amb l'acumulació de nitrits (Sözen i Orhon, 1999). A continuació s'addicionava un volum conegut de la mateixa solució de AGV que la utilitzada per determinar  $Y_H$  ( $S_{S,0} \approx 150$  mg DQO l<sup>-1</sup>), mostrejant cada 15 minuts durant

un màxim de 4 hores per tal de mesurar la velocitat màxima de consum de nitrat ( $N_3UR_{max}$ ) en l'interval de temps  $\Delta t$ . Les condicions ambientals de treball van ser  $T = 23.0 \pm 0.2^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 8.3 \pm 0.3$  i  $\text{ORP} = -100 \pm 60 \text{ mV}$ .

### 3.5.7. Anàlisi de sensibilitat

Es realitza una anàlisi de sensibilitat estàtica, consistent en identificar la influència dels paràmetres considerats en el model MONPURDIS en la seva resposta, mitjançant l'avaluació d'una o varies funcions objectiu. Un altre possible tipus d'anàlisi de sensibilitat a realitzar seria el dinàmic (Marsili-Libelli *et al.*, 2001), per bé que no es considera en aquesta tesi. El propòsit de l'anàlisi de sensibilitat serà doncs identificar aquells paràmetres i processos del model amb major pes específic en el cas de simular el tractament de FLP en un SBR mitjançant NDN. Aquesta informació permetrà orientar el disseny experimental per al calibratge del model. Les funcions objectiu ( $FOb_j$ ) avaluades han estat deu (Taula 3.1).

A cadascun dels paràmetres cinètics/estequiomètrics del model ( $p_i$ ) se li ha assignat un valor per defecte d'acord amb la bibliografia consultada. Per contrastar la validesa d'aquest lot inicial de valors, la resposta del model es va comparar amb dades històriques pròpies generades durant el seguiment d'un cicle de tractament de FLP en un SBR a escala laboratori. Les condicions d'operació del sistema eren:  $CV_{NH_4}$  de  $85 \text{ mg N l}^{-1} \text{ d}^{-1}$ , cicle de 24 hores amb 3 subcicles EM/ANOX/AER idèntics i  $t_{anox}/t_p$  igual a 0.45.

Partint d'unes condicions inicials estables, el model es va executar reiterades vegades tot modificant el valor per defecte de cadascun dels paràmetres cinètics i estequiomètrics  $\Delta p_i$  ( $\pm 1\%$  i  $\pm 20\%$  de  $p_i$ ). L'amplitud de la modificació introduïda depèn de la incertesa respecte el valor del paràmetre. És per aquest motiu que, el valor d'aquesta pertorbació pot diferir força segons la font consultada (Melcer *et al.*, 2003; Vavilin *et al.*, 2003).

Per tal de minimitzar l'efecte de possibles transitoris, l'avaluació de les funcions objectiu es va realitzar una vegada el temps de simulació havia superat el TRH del reactor. La sensibilitat del model a la modificació d'un determinat paràmetre era llavors avaluada d'acord amb l'equació Eq. 3.45 (Dochain i Vanrolleghem, 2001).

$$\delta_{i,j} = \frac{p_i}{FOb_j(p_i)} \cdot \frac{FOb_j(p_i + \Delta p_i) - FOb_j(p_i)}{\Delta p_i} \cdot 100 \quad (\text{Eq. 3.45})$$



**Taula 3.1.** Funcions objectiu avaluades en l'anàlisi de sensibilitat.

Identif.	Descripció	Fórmula
$FOb_1$	Eficiència eliminació DQO <sub>B</sub> (no inclou creixement biomassa)	$1 - \frac{S_S + \frac{TRH}{TRC} \cdot X_S}{S_{S,FLP} + X_{S,FLP}}$
$FOb_2$	Eficiència eliminació N-mineral fase líquida	$1 - \frac{S_{NH_4} + S_{NO_2} + S_{NO_3}}{S_{NH_4,FLP}}$
$FOb_3$	Eficiència eliminació N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> fase líquida	$1 - \frac{S_{NH_4}}{S_{NH_4,FLP}}$
$FOb_4$	Precipitació d'estruvita en un cicle ( $P_{est} \geq 0.5 \text{ mg N l}^{-1}$ )	$\frac{TRH \cdot \int \rho_{14} \cdot dt}{S_{NH_4,FLP}}$
$FOb_5$	Consum d'O <sub>2</sub> en un cicle	$\frac{TRH \cdot \int OUR \cdot dt}{S_{S,FLP} + X_{S,FLP} + 4.57S_{NH_4,FLP}}$
$FOb_6$	Emissió de NH <sub>3</sub> en un cicle ( $E_{NH_3} \geq 0.5 \text{ mg N l}^{-1}$ )	$\frac{TRH \cdot \int \rho_{17} \cdot dt}{S_{NH_4,FLP}}$
$FOb_7$	Emissió de N <sub>2</sub> en un cicle	$\frac{TRH \cdot \int \rho_{18} \cdot dt}{N_{TK,FLP}}$
$FOb_8$	Durada desnitrificació 1a etapa anòx. ( $S_{NO_2} + S_{NO_3} \geq 5.0 \text{ mg N l}^{-1}$ )	$\frac{d_{DN}}{t_{anox}}$
$FOb_9$	Durada nitrificació 1a etapa aer. ( $S_{NH_4} \geq 5.0 \text{ mg N l}^{-1}$ )	$\frac{d_{NO_2}}{t_{aer}}$
$FOb_{10}$	Durada nitratació 1a etapa aer. ( $d_{NO_3} \geq 0.5 \text{ h}$ , $S_{NO_2} \geq 0.5 \text{ mg N l}^{-1}$ )	$\frac{d_{NO_3}}{t_{aer}}$

Per tal de tipificar els resultats obtinguts, es van definir 3 possibles nivells d'afectació (Taula 3.2). Es va considerar que el model era sensible a un determinat paràmetre si  $|\delta_{i,j}| \geq 5\%$ . El sentit de les fletxes fa referència al signe de  $\delta_{i,j}$  (↑ positiu, ↓ negatiu). En la posterior etapa de calibratge, serà aconsellable l'estimació dels paràmetres amb una influència moderada en la resposta del model. Per a nivells de sensibilitat superiors, la determinació del paràmetre serà obligatòria.

**Taula 3.2.** Sensibilitat del model a un determinat paràmetre.

Nivell	Rang (%)	Identificació
Moderada	$5 \leq  \delta_{i,j}  \leq 25$	↑ o ↓
Alta	$25 \leq  \delta_{i,j}  \leq 75$	↑↑ o ↓↓
Molt alta	$75 \leq  \delta_{i,j} $	↑↑↑ o ↓↓↓

Seguint el mètode anterior també s'ha avaluat la influència en les simulacions dels paràmetres ambientals, els valors inicials de les diferents components i els factors de conversió per a les equacions de conservació.

La càrrega amoniacal considerada per simular el comportament del reactor pot influir en els resultats de l'anàlisi de sensibilitat. Per avaluar la influència de càrregues més elevades, l'anàlisi es va repetir per a una  $CV_{NH_4}$  de  $125 \text{ mg N l}^{-1} \text{ d}^{-1}$  mantenint el mateix cicle de

tractament. Aquesta càrrega amoniacal pràcticament coincidia amb la capacitat nitrificant mesurada experimentalment durant el calibratge.

### 3.5.8. Mètode numèric d'optimització

▪ *Calibratge MONPURDIS (capítol 4)*

En genèric, la resolució d'un problema numèric d'optimització implica el càlcul d'un vector resposta  $\theta_k$  ( $k = 1, 2, \dots, p$ ) format per  $p$  elements, minimitzant una certa funció objectiu  $F$ . Els elements d'aquest vector es corresponen amb el joc de paràmetres del model, valors inicials, ... que es pretén estimar numèricament.

En cas de desitjar ajustar la resposta del model a un conjunt de dades experimentals, s'ha adoptat l'estimador OLS (*Ordinary Least Squares*) d'acord amb Dochain i Vanrolleghem (2001). La funció objectiu utilitzada es correspon doncs amb el sumatori dels quadrats de les desviacions existents entre els valors predits i els valors mesurats per a les  $n$  observacions disponibles ( $t_i = t_1, \dots, t_n$ ). Aquesta funció engloba tota la informació continguda en les observacions i que no és explicada ajustant el model a les dades experimentals. La variable avaluada ha estat la OUR. Així doncs, la funció objectiu  $F$  a minimitzar s'expressava d'acord amb l'equació Eq. 3.46, on  $OUR_i^P$  representa el valor predit pel model a temps  $t_i$  i  $OUR_i^E$  el valor mesurat en el mateix moment de temps.

$$F(\theta_k) = \sum_{i=1}^n \|OUR_i^P(\theta_k) - OUR_i^E\|^2 \quad (\text{Eq. 3.46})$$

▪ *Estimació paràmetres SHARON (capítol 5)*

Si el valor de  $F$  es divideix per la constant numèrica resultant de multiplicar el nombre d'observacions i la variança, s'obté una expressió equivalent al recíproc del coeficient de determinació múltiple del model d'ajust,  $F' = (1-R^2)$ . Així doncs,  $F'$  tendeix a zero pel millor ajust possible. Minimitzar  $F'$  equival a maximitzar el valor de  $R^2$ .

▪ *Algorisme de Luus-Jaakola*

Per tal de minimitzar el valor de la funció objectiu ( $F$  o  $F'$ ) es va utilitzar el mètode aleatori de cerca directa proposat per Luus i Jaakola (1973). Fixat l'interval de cerca, aquest algoritme permet avaluar diferents punts continguts en ell elegits a l'atzar. Finalitzada una iteració, la regió de cerca és reduïda un cert percentatge. Una nova iteració comença prenent com a centre del nou interval el millor punt identificat en la iteració prèvia. En aquest treball, el nombre de punts avaluats en cada iteració es va fixar en 1000, el factor de contracció del interval de cerca en un 4% i el número de repeticions del procés de càlcul, per tal d'avaluar la bondat del mètode, en 3 vegades. Una metodologia similar de treball va ser descrita per Flotats *et al.* (2003).

### 3.6. CONCLUSIONS

S'ha construït una unitat experimental a escala laboratori formada per un reactor tipus SBR, que operava amb el propòsit d'eliminar nitrogen de fracció líquida de purins de porc, i un respiròmetre aerobi on s'han realitzat assajos respiromètrics puntuals. L'adquisició de dades, monitoratge i control del sistema s'ha realitzat a través d'un ordinador, mitjançant programes informàtics propis concebuts amb aquest propòsit. Oxigen dissolt, pH, temperatura i potencial redox eren mesurats de forma contínua dins el reactor. Les mateixes sondes podien també ser utilitzades durant un assaig respiromètric. En aquest cas, la sonda d'oxigen dissolt es convertia en l'element clau de mesura. Disposar d'un bon oxímetre és fonamental per tal d'obtenir mesures acurades.

Així mateix, s'han definit els mètodes analítics a utilitzar per a la caracterització de substrats, participat en la seva posada a punt, i també s'han establert protocols per al càlcul de paràmetres cinètics i estequiomètrics durant el calibratge del model.

Finalment, s'ha definit un protocol per tal de realitzar l'anàlisi de sensibilitat estàtica del model. El propòsit és poder identificar aquells paràmetres i processos amb major influència en la seva resposta.

### 3.7. BIBLIOGRAFIA

- Acedo J. (2002). *Control Avanzado de Procesos. Teoría y Práctica*. Díaz de Santos. Madrid.
- Andreottola G., Bortone G., Tilche A. (1997). Experimental validation of a simulation and design model for nitrogen removal in sequencing batch reactors. *Water Sci. Technol.* 35(1): 113-120.
- APHA, AWWA, WEF. (1995). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 19<sup>th</sup> edition. Washington, D.C.
- Avcioglu E., Orhon D., Sözen S. (1998). A new method for the assessment of heterotrophic endogenous respiration rate under aerobic and anoxic conditions. *Water Sci. Technol.* 38(8-9): 95-103.
- Dircks K., Pind P.F., Mosbæk H., Henze M. (1999). Yield determination by respirometry - The possible influence of storage under aerobic conditions in activated sludge. *Water SA.* 25(1): 69-74.
- Dochain D., Vanrolleghem P.A. (2001). *Dynamical Modelling and Estimation in Wastewater Treatment Processes*. IWA Publishing. London.
- Dochain D., Vanrolleghem P.A., Van Daele M. (1995). Structural identifiability of biokinetic models of activated sludge respiration. *Water Sci. Technol.* 29(11): 2571-2578.
- Dold P.L., Jones R.M., Bye C.M. (2005). Importance and measurement of decay rate when assessing nitrification kinetics. *Water Sci. Technol.* 52(10-11): 469-477.
- Dosta J., Galí A., Macé S., Mata-Álvarez J. (2005). Calibration of an extended Activated Sludge Model considering the influence of pH and temperature. *In: P. IWA Specialized Conference in Wastewater Treatment Processes and Recycle Streams*. Krakow (Poland), 19-21 Sep. 1363-1367.
- Ekama G.A., Dold P.L., Marais G.v.R. (1986). Procedures for determining influent COD fractions and the maximum specific growth rate of heterotrophs in activated sludge systems. *Water Sci. Technol.* 18(6): 91-114.

- Flotats X., Ahring B.K., Angelidaki I. (2003). Parameter identification of thermophilic anaerobic degradation of valerate. *Appl. Biochem. Biotech.* 109(1-3): 47-62.
- Germirli F., Bortone G., Orhon D., Tilche A. (1993). Fate of residuals in nitrification-denitrification treatment of piggyer wastewaters. *Bioresource Technol.* 45(3): 205-211.
- Gernaey A.K., Petersen B., Ottoy J.P., Vanrolleghem P.A. (2001). Activated sludge monitoring with combined respirometric-titrimetric measurements. *Water Res.* 35(5): 1280-1294.
- Ginestet P., Audic J.M., Urbain V., Block J.C. (1998). Estimation of nitrifying bacterial activities by measuring oxygen uptake in the presence of the metabolic inhibitors allylthiourea and azide. *Appl. Environ. Microb.* 64(6): 2266-2268.
- Guisasola A., Jubany I., Baeza J.A., Carrera J., Lafuente J. (2005). Respirometric estimation of the oxygen affinity constants for biological ammonium and nitrite oxidation. *J. Chem. Technol. Biot.* 80(4): 388-396.
- Gurri A. (2004). ABT: Planta de purines en Calldetenes. *PORCpress.* 29: 6-14.
- Gutiérrez O. (2003). *Identificació de Paràmetres Cinètics i Estequiòmètrics del Procés de Depuració de Fangs Actius Mitjançant Tècniques Respiromètriques*. Tesi doctoral. Universitat de Girona.
- Henze M. (1992). Characterization of wastewater for modeling of activated sludge processes. *Water Sci. Technol.* 25(6): 1-15.
- Henze M., Grady C.P.L., Gujer W., Marais G.v.R., Matsuo T. (1987). *Activated Sludge Model No.1*. IAWPRC Scientific and Technical Report, 1. London.
- Henze M., Harremoës P., Jansen J.I.C., Arvin E. (1995). *Wastewater Treatment. Biological and Chemical Processes*. Springer-Verlag. Berlin.
- Henze M., Gujer W., Mino T., van Loosdrecht M. (2000). *Activated Sludge Models: ASM1, ASM2, ASM2d and ASM3*. Scientific and Technical Report, 9. IWA Publishing. London.
- Insel G., Orhon D., Vanrolleghem P.A. (2003). Identification and modelling of aerobic hydrolysis - application of optimal experimental design. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 78(4): 437-445.
- Kappeler J., Gujer W. (1992). Estimation of kinetic parameters of heterotrophic biomass under aerobic conditions and characterization of wastewater for activated sludge modelling. *Water Sci. Technol.* 25(6): 125-139.
- Keeney D.R., Nelson D.W. (1982). Nitrogen - Inorganic forms. **In:** Page A.L., Miller R.H., Keeney D.R. (ed.). *Methods of Soil Analysis. Part 2: Chemical and Microbiological Properties*. Agronomy Monograph, 9. 2<sup>nd</sup> edition. ASA, SSSA. Madison (USA). 643-698.
- Luus R., Jaakola T.H.I. (1973). Optimization by direct search and systematic reduction of the size of search region. *AIChE J.* 19(4): 760-766.
- Magrí A., Palatsi, J., Fernández B., Flotats X. (2007). Pig slurry treatment strategies - dealing with nitrogen management. **In:** P. RUENA 15<sup>th</sup> N Workshop: Towards a Better Efficiency in N Use. Lleida, 28-30 May.
- Marsili-Libelli S., Ratini P., Spagni A., Bortone G. (2001). Implementation, study and calibration of a modified ASM2d for the simulation of SBR processes. *Water Sci. Technol.* 43(3): 69-76.
- Marsili-Libelli S., Tabani F. (2002). Accuracy analysis of a respirometer for activated sludge dynamic modelling. *Water Res.* 36(5): 1181-1192.
- Melcer H., Dold P.L., Jones R.M., Bye C.M., Takacs I., Stensel H.D., Wilson A.W., Sun P., Bury S. (2003). *Methods for Wastewater Characterization in Activated Sludge Modeling*. IWA, WEF. Alexandria (USA).

- Mines R.O., Sherrard J.H. (1987). Biological enhancement of oxygen transfer in the activated sludge process. *J. Water Pollut. Con. F.* 59(1): 19-24.
- Moosbrugger R.E., Wentzel M.C., Ekama G.A., Marais G.v.R. (1992). *Simple Titration Procedures to Determine H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>\* Alkalinity and Short-Chain Fatty Acids in Aqueous Solutions Containing Known Concentrations of Ammonium, Phosphate and Sulphide Weak Acid/Bases*. WRC Report N° TT 57/92. UCT Research Report W 74. University of Cape Town, Pretoria (Republic of South Africa).
- Moosbrugger R.E., Wentzel M.C., Ekama G.A., Marais G.v.R. (1993a). A 5 pH point titration method for determining the carbonate and SCFA weak acid/bases in anaerobic systems. *Water Sci. Technol.* 28(2): 237-245.
- Moosbrugger R.E., Wentzel M.C., Ekama G.A., Marais G.v.R. (1993b). Weak acid/bases and pH control in anaerobic systems - a review. *Water SA.* 19(1): 1-10.
- Muller A.W., Wentzel M.C., Ekama G.A. (2004). Experimental determination of the heterotroph anoxic yield in anoxic-aerobic activated sludge systems treating municipal wastewater. *Water SA.* 30(5): 7-12.
- Novák L., Larrea L., Wanner J. (1994). Estimation of maximum specific growth rate of heterotrophic and autotrophic biomass: a combined technique of mathematical modelling and batch cultivations. *Water Sci. Technol.* 30(11): 171-180.
- Orhon D., Sözen S., Artan N. (1996). The effect of heterotrophic yield on the assessment of the correction factor for anoxic growth. *Water Sci. Technol.* 34(5-6): 67-74.
- Petersen B. (2000). *Calibration, Identifiability and Optimal Experimental Design of Activated Sludge Models*. PhD Thesis. Ghent University (Belgium).
- Petersen B., Gernaey K., Henze M., Vanrolleghem P.A. (2003). Calibration of Activated Sludge Models: A critical review of experimental designs. **In:** Agathos S.N., Reineke W. (ed.). *Biotechnology for the Environment: Wastewater Treatment and Modeling, Waste Gas Handling*. Kluwer Academic Publishers. Dordrecht (The Netherlands). 101-186.
- Ramallo R.S. (1991). *Tratamiento de Aguas Residuales*. Editorial Reverté. Barcelona.
- Roeleveld P.J., van Loosdrecht M.C.M. (2002). Experience with guidelines for wastewater characterization in The Netherlands. *Water Sci. Technol.* 45(6): 77-87.
- Ruiz G. (2005). *Monitorización y Control Avanzado de Reactores Anaerobios*. Tesis doctoral. Universidad de Santiago de Compostela.
- Siegrist H., Tschui M. (1992). Interpretation of experimental data with regard to the Activated Sludge Model No.1 and calibration of the model for municipal wastewater treatment plants. *Water Sci. Technol.* 25(6): 167-183.
- Snoeyink V.L., Jenkins D. (2003). *Química del Agua*. Limusa. Noriega Editores. México. 9ª reimpression.
- Sözen S., Artan N., Orhon D., Avcioglu E. (2002). Assessment of the denitrification potential for biological nutrient removal processes using OUR/NUR. *Water Sci. Technol.* 46(9): 237-246.
- Sözen S., Orhon D. (1999). The effect of nitrite correction on the evaluation of the rate of nitrate utilization under anoxic conditions. *J. Chem. Technol. Biot.* 74(8): 790-800.
- Sözen S., Orhon D., San H.A. (1996). A new approach for the evaluation of the maximum specific growth rate in nitrification. *Water Res.* 30(7): 1661-1669.
- Spanjers H., Olsson G. (1992). Modelling of the dissolved oxygen probe response in the improvement of the performance of a continuous respiration meter. *Water Res.* 26(7): 945-954.

- Spanjers H., Vanrolleghem P.A. (1995). Respirometry as a tool for rapid characterization of wastewater and activated sludge. *Water Sci. Technol.* 31(2): 105-114.
- Spanjers H., Vanrolleghem P., Olsson G., Dold P. (1996). Respirometry in control of the activated sludge process. *Water Sci. Technol.* 34(3-4): 117-126.
- Spanjers H., Vanrolleghem P.A., Olsson G., Dold P.L. (1998). *Respirometry in Control of the Activated Sludge Process: Principles*. IAWQ Scientific and Technical Report, 7. London.
- Stenstrom M.K. (1978). Models for oxygen transfer: their theoretical basis and implications for industrial wastewater treatment. *P. 33<sup>rd</sup> Annual Purdue Industrial Water Conference*. West Lafayette (USA), 10 May. 679-686.
- Stephanopoulos G. (1984). *Chemical Process Control: an Introduction to Theory and Practice*. Prentice Hall. New Jersey (USA).
- Suescun, J.M. (2000). *Identificación del Aporte y Consumo de Oxígeno en Reactores de Fangos Activados de las Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales*. Tesis doctoral. Universidad de Navarra.
- Van Hulle S.W.H., Volcke E.I.P., López-Teruel J., Donckels B., van Loosdrecht M.C.M., Varolleghem P.A. (2004). Influence of temperature and pH on the kinetics of the SHARON nitrification process. *In: P. IWA 4<sup>th</sup> World Water Congress and Exhibition*. Marrakech (Morocco), 19-24 Sep. (on CD-ROM).
- Vanrolleghem P.A., Gernaey K., Petersen B., De Clercq B., Coen F., Ottoy J.P. (1998). Limitations of short-term experiments designed for identification of activated sludge biodegradation models by fast dynamic phenomena. *In: P. IFAC 7<sup>th</sup> Conference on Computer Applications in Biotechnology (CAB7)*. Osaka (Japan), 31 May - 4 Jun.
- Vanrolleghem P.A., Insel G., Petersen B., Sin G., De Pauw D., Nopens I., Dovermann H., Weijers S., Gernaey K. (2003). A comprehensive model calibration procedure for activated sludge models. *In: P. WEFTEC 76<sup>th</sup> Annual Conference and Exhibition*. Los Angeles (USA), 11-15 Oct.
- Vanrolleghem P.A., Spanjers H., Petersen B., Ginestet P., Takacs I. (1999). Estimating (combinations of) Activated Sludge Model No.1 parameters and components by respirometry. *Water Sci. Technol.* 39(1): 195-214.
- Vavilin V.A., Rytov S.V., Pavlostathis S.G., Jokela J., Rintala J. (2003). A distributed model of solid waste anaerobic digestion: sensitivity analysis. *Water Sci. Technol.* 48(4): 147-154.
- Wentzel M.C., Mbewe A., Ekama G.A. (1995). Batch test for measurement of readily biodegradable COD and active organism concentrations in municipal waste water. *Water SA.* 21(2): 117-124.

CAPÍTOL 4

## **CALIBRATGE I VALIDACIÓ DEL MONPURDIS**

---

**Estimació de paràmetres del model i optimització del cicle de tractament**

## 4.1. OBJECTIUS

Realitzar una anàlisi de sensibilitat per tal d'identificar aquells paràmetres i processos amb més influència en la resposta del model MONPURDIS en cas de simular el tractament de fracció líquida de purins mitjançant nitrificació-desnitrificació en un reactor del tipus SBR.

Caracteritzar el substrat que s'utilitzarà en els experiments de calibratge i validació per tal de quantificar components i factors de conversió. També, executar els experiments necessaris per tal d'estimar el valor dels paràmetres cinètics/estequiomètrics més significatius i calibrar així el model.

Realitzar un estudi d'optimització del cicle de tractament en el SBR en base al model calibrat i verificar experimentalment la bondat de les previsions.

## 4.2. ANÀLISI DE SENSIBILITAT

El propòsit de l'anàlisi de sensibilitat és identificar aquells paràmetres i processos del model MONPURDIS amb major influència en la seva resposta en el cas de simular el tractament de la fracció líquida de purins en un reactor discontinu mitjançant nitrificació-desnitrificació. Aquesta informació permetrà orientar el disseny experimental per al calibratge del model.

Les funcions objectiu relatives a la durada dels processos de desnitrificació ( $FOb_8$ ), nitrificació ( $FOb_9$ ) i nitratació ( $FOb_{10}$ ) són les que més es veuen afectes per les pertorbacions introduïdes durant l'anàlisi de sensibilitat. En contrapartida, les funcions objectiu referents a l'eficiència d'eliminació de DQO<sub>B</sub> ( $FOb_1$ ) i la precipitació d'estruvita ( $FOb_4$ ) són les que presenten una menor afectació. El vector resposta ( $FOb_1, \dots, FOb_{10}$ ) obtingut durant l'anàlisi utilitzant els valors considerats per defecte és: 0.999, 0.987, 0.998, 0.000, 0.651, 0.001, 0.908, 0.445, 0.719 i 0.467. Les Taules 4.1-4.4 únicament inclouen les funcions objectiu sensibles a la pertorbació introduïda.

Existeix una gran dependència entre hidròlisi i desnitrificació. Per a  $CV_{NH_4} = 85 \text{ mg N l}^{-1} \text{ d}^{-1}$ , el model presenta una gran sensibilitat al valor dels paràmetres  $K_h$  i  $\eta_{NOx,1}$  (Taula 4.1). Els resultats obtinguts també constaten la conveniència de considerar el procés d'hidròlisi mitjançant una cinètica de Contois quan es modelitza el tractament de fracció líquida de purins (FLP), en contraposició amb els resultats presentats per Boursier *et al.* (2004; 2005). Un augment raonable de càrrega sembla no influir en la identificació dels paràmetres amb major influència en la resposta del model per bé que sí podria canviar lleugerament el nivell de sensibilitat, o les funcions objectiu afectades.

En quant als processos corresponents als organismes heteròtrofs, els paràmetres cinètics  $\mu_H$ ,  $\eta_{NOx,2}$ ,  $\eta_{NOx,3}$  i  $K_{O_2}^H$  afecten la durada de la desnitrificació de forma moderada (Taula 4.1).  $b_H$  pot també influir en la durada de la desnitrificació (major significació que els anteriors paràmetres), així com en la durada de la nitrificació i la nitratació, el consum d'oxigen i l'emissió de  $N_2$ . Per a una  $CV_{NH_4}$  de  $125 \text{ mg N l}^{-1} \text{ d}^{-1}$ , a més a més dels paràmetres anteriorment mencionats,  $K_{NO_3}$  i  $K_S$  poden afectar a  $FOb_8$  per bé que  $\eta_{NOx,2}$ ,  $K_{O_2}^H$  i  $b_H$  es converteixen en els paràmetres amb major influència sobre la velocitat de desnitrificació.



**Taula 4.1.** Resultats de l'anàlisi de sensibilitat per a paràmetres cinètics: hidròlisi i organismes heteròtrofs (85 mg N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> l<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup> i 20°C).

Paràm.	Valor	Unitats	Referència	FOb <sub>5</sub>		FOb <sub>7</sub>		FOb <sub>8</sub>		FOb <sub>9</sub>		FOb <sub>10</sub>	
				±20%	±1%	±20%	±1%	±20%	±1%	±20%	±1%	±20%	±1%
$K_h$	3.00	d <sup>-1</sup>	[1]	-	-	-	-	↓↓↓/↓↓↓	↓↓↓/↓↓↓	-	-	-	-
$\eta_{NO_{x,1}}$	0.60	-	[2]	-	-	-	-	↓↓↓/↓↓↓	↓↓↓/↓↓↓	-	-	-	-
$K_{O_2}^H$	0.20	mg O <sub>2</sub> l <sup>-1</sup>	[1]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$K_X$	0.10	g DQO g <sup>-1</sup> DQO	[2]	-	-	-	-	↑↑/↑↑	-	-	-	-	-
$\mu_H$	6.00	d <sup>-1</sup>	[1]	-	-	-	-	-/↓	-	-	-	-	-
$\eta_{NO_{x,2}}$	0.46	-	[4]	-	-	-	-	↓/↓	-	-	-	-	-
$\eta_{NO_{x,3}}$	0.80	-	[1]	-	-	-	-	↓/↓	-	-	-	-	-
$K_{O_2}^H$	0.20	mg O <sub>2</sub> l <sup>-1</sup>	[1]	-	-	-	-	↓/↓	-	-	-	-	-
$K_S$	20.0	mg DQO l <sup>-1</sup>	[1]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$K_{NO_2}$	0.12	mg N l <sup>-1</sup>	[4]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$K_{NO_3}$	0.50	mg N l <sup>-1</sup>	[1]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$K_{pH}^H$	150	-	[3]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$b_H$	0.40	d <sup>-1</sup>	[2]	↑/↑	↑/↑	-/↑	-	↑↑/↑↑	-	↑↑/↑↑	↑↑/-	↓/↓	-

Referències: [1] Henze *et al.* (1987), [2] Henze *et al.* (1995a), [3] Henze *et al.* (1995c), [4] Wiesmann (1994).  
 Funcions Objectiu (FOb), j: 5 consum O<sub>2</sub> per cicle, 7 emissió N<sub>2</sub> per cicle, 8 durada desnitrificació, 9 durada nitrificació, 10 durada nitratació.

En les condicions d'operació provades, tots els paràmetres cinètics corresponents als organismes oxidants de l'amoni semblen afectar la funció objectiu relativa a la velocitat de nitrificació, a excepció de les constants d'inhibició per a HNO<sub>2</sub> i NH<sub>3</sub>. Especial importància tenen els paràmetres  $\mu_{AO}$ ,  $K_{NH_3}^{AO}$  i  $b_{AO}$  (Taula 4.2). Aquest patró es repeteix en el cas dels organismes oxidants del nitrit. Ara bé, en tots els tests realitzats es compleix que  $FOb_{10} < FOb_9$ . Així doncs, no es preveu una acumulació de nitrats dins el reactor i, per tant, que l'etapa de nitratació actuï com a limitant.

**Taula 4.2.** Resultats de l'anàlisi de sensibilitat per a paràmetres cinètics: organismes autòtrofs (85 mg NH<sub>4</sub><sup>+</sup> l<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup> i 20°C).

Paràm.	Valor	Unitats	Referència	FOb <sub>8</sub>		FOb <sub>9</sub>		FOb <sub>10</sub>	
				±20%	±1%	±20%	±1%	±20%	±1%
$\mu_{AO}$	0.77	d <sup>-1</sup>	[5]	↑/↑	-	↓↓↓/-	↓↓↓/↓↓↓	↓↓↓/↓↓↓	↓↓↓/↓↓↓
$K_{O_2}^{AO}$	0.30	mg O <sub>2</sub> l <sup>-1</sup>	[5]	↑/↑	-	↑/↑	-	↑/↑	-
$K_{NH_3}^{AO}$	0.07	mg N l <sup>-1</sup>	[1]	↓/↓	-	↑/↑↑↑	↑↑↑/↑↑↑	↑↑/↑↑	↑↑↑/-
$K_{I,NH_3}^{AO}$	93.1	mg N l <sup>-1</sup>	[1]	-	-	-	-	-	-
$K_{I,HNO_2}^{AO}$	0.20	mg N l <sup>-1</sup>	[2]	-	-	-	-	-	-
$K_{pH}^{AO}$	8.21	-	[6]	-	-	↓/↓	-	-/↓	-
$b_{AO}$	0.05	d <sup>-1</sup>	[5]	↓/↓	-	-/↑↑	↑↑/↑↑	↑↑/↑↑	↑↑↑/-
$\mu_{NO}$	1.08	d <sup>-1</sup>	[5]	-	-	-	-	↓↓↓/↓↓↓	↓↓↓/↓↓↓
$K_{O_2}^{NO}$	1.10	mg O <sub>2</sub> l <sup>-1</sup>	[5]	-	-	-	-	↑/↑	-
$K_{HNO_2}^{NO}$	3.0 10 <sup>-5</sup>	mg N l <sup>-1</sup>	[4]	-	-	-	-	↑↑/↑↑	↑↑↑/-
$K_{I,NH_3}^{NO}$	5.00	mg N l <sup>-1</sup>	[3]	-	-	-	-	-	-
$K_{I,HNO_2}^{NO}$	0.02	mg N l <sup>-1</sup>	[1]	-	-	-	-	-	-
$K_{pH}^{NO}$	8.21	-	-	-	-	-	-	-	-
$b_{NO}$	0.05	d <sup>-1</sup>	[5]	-	-	-	-	↑↑/↑↑	↑↑↑/-

Referències: [1] Carrera (2001)\*, [2] Hellinga *et al.* (1998), [3] Marsili-Libelli *et al.* (2001), [4] Wett i Rauch (2003), [5] Wiesmann (1994), [6] Van Hulle *et al.* (2004).  
 Funcions Objectiu (FOb), j: 8 durada desnitrificació, 9 durada nitrificació, 10 durada nitratació.  
 \*Valor calculat a pH 8.25 i 20°C.

De forma general, els processos de precipitació no afecten significativament la resposta del model (Taula 4.3) en les condicions testades. Només l'augment del pH dins el reactor lligat a situacions com, per exemple, una variació en la composició del substrat, sembla afavorir aquests fenòmens. Així doncs, la inclusió de processos de precipitació en el model resulta interessant en previsió de futures aplicacions com podrien ser la simulació del tractament d'efluents digerits anaeròbiamment o bé la recuperació de nutrients mitjançant cristal·lització.

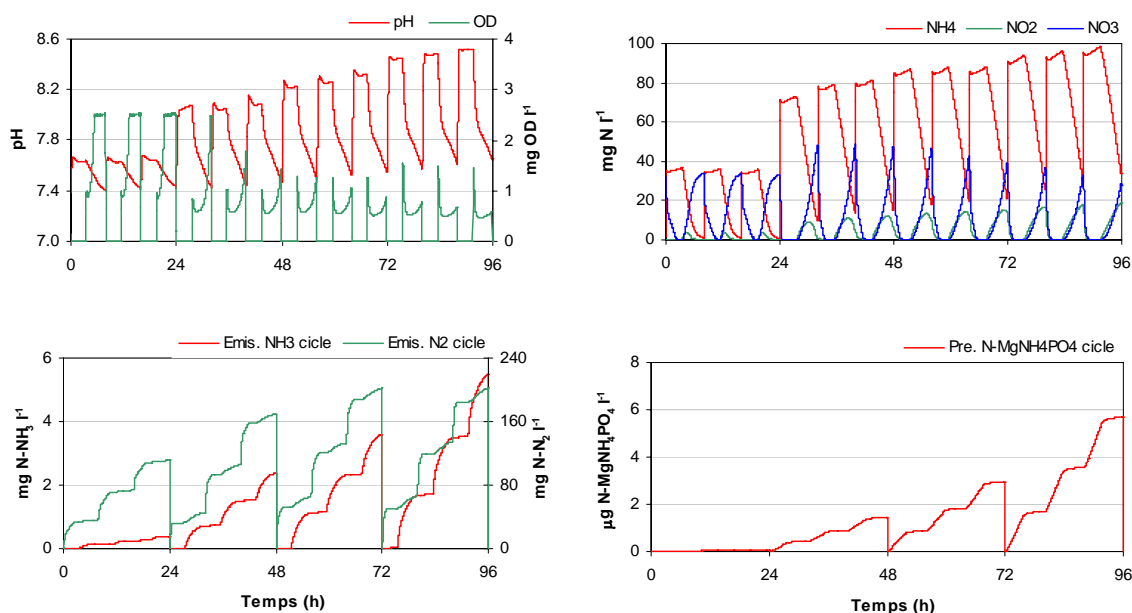
**Taula 4.3.** Resultats de l'anàlisi de sensibilitat per a paràmetres cinètics: precipitació i transferència ( $85 \text{ mg N l}^{-1} \text{ d}^{-1}$  i  $20^\circ\text{C}$ ).

Paràmetre	Valor	Unitats	Referència	$FOb_8$		$FOb_9$		$FOb_{10}$	
				$\pm 20\%$	$\pm 1\%$	$\pm 20\%$	$\pm 1\%$	$\pm 20\%$	$\pm 1\%$
$K_{PRE,CAL}$	50	$\text{d}^{-1}$	[1]	-	-	-	-	-	-
$K_{PRE,MAG}$	50	$\text{d}^{-1}$	[1]	-	-	-	-	-	-
$K_{PRE,FCA}$	350	$\text{d}^{-1}$	[1]	-	-	-	-	-	-
$K_{PRE,EST}$	3000	$\text{d}^{-1}$	[1]	-	-	-	-	-	-
$K_L a_{O_2,aer}$	450	$\text{d}^{-1}$	-	$\uparrow/\uparrow$	-	$\downarrow/\downarrow$	-	$\uparrow/\uparrow$	-
$K_L a_{O_2,amax}$	4.5	$\text{d}^{-1}$	-	-	-	$\downarrow/\downarrow$	-	-	-

Referències: [1] Musvoto *et al.* (2000).

Funcions Objectiu ( $FOb_j$ ), j: 8 durada desnitrificació, 9 durada nitrificació, 10 durada nitratació.

El coeficient de transferència líquid-gas considerat per a l'oxigen en condicions aeròbies permet que l'aeració no esdevingui un limitant durant la simulació del tractament. Tal i com mostra la Taula 4.3, la variació del seu valor afectaria les funcions objectiu relacionades amb la durada dels diferents processos ( $FOb_8$ ,  $FOb_9$  i  $FOb_{10}$ ). Un augment en la càrrega nitrogenada podria provocar un canvi en aquesta situació, fent que el sistema treballés en condicions de sobrecàrrega (Figura 4.1). Així doncs, conèixer el valor de  $K_L a_{O_2}$  es perfila com una informació imprescindible per a la correcta optimització d'un sistema de NDN.



**Figura 4.1.** Simulació d'un procés de nitrificació-desnitrificació de FLP en un SBR exposat a sobrecàrrega.

En quant als paràmetres estequiomètrics, el model presenta un nivell de sensibilitat molt alt al coeficient de conversió dels organismes heteròtrofs en condicions aeròbies ( $Y_H$ ) així com el seu factor reductor per a condicions anòxiques (Taula 4.4). La seva determinació experimental serà doncs imprescindible per a un correcte calibratge. A la vista dels resultats obtinguts, variacions en el valor dels coeficients de conversió dels organismes autòtrofs ( $Y_{AO}$  i

$Y_{NO}$ ) semblen no afectar de forma tan decisiva com en el cas dels organismes heteròtrofs les funcions objectius definides.

Com era d'esperar, s'ha comprovat que la composició del substrat influència de forma decisiva la resposta del model. Les components amb major capacitat d'influència en les funcions objectiu definides són  $S_{Cl}$ ,  $S_S$ ,  $S_{NH_4}$ ,  $S_Z$ , i  $X_S$ . El model també es mostra molt sensible al valor del pH, fet que justifica la seva inclusió com a variable dinàmica. Finalment,  $S_{PO_4}$  pot influir en la resposta, però amb un menor grau d'impacte que les anteriors components. A nivell il·lustratiu, l'anàlisi de sensibilitat mostra com un augment del 20% del pH de la FLP comporta un augment de dos unitats en el pH del medi (pH inicial dins reactor: 7.25). Alhora, aquesta pertorbació provoca una reducció en l'eficiència d'eliminació del nitrogen mineral de l'ordre del 25% ( $FOb_2 = 0.731$ ). El que més crida l'atenció d'aquest exemple, però, és la forma molecular en què el nitrogen és transferit a l'atmosfera ( $FOb_6 = 0.962$ ). La conclusió és clara, a valors elevats de pH en el reactor biològic, les pèrdues de nitrogen per volatilització d'amoníac poden convertir-se en un fenomen important.

Els factors de conversió per a les equacions de conservació dels elements C, N i P també poden influir de forma notòria en el resultat de les simulacions. En les condicions definides, el model es mostra especialment sensible als factors  $i_{NXS}$ ,  $i_{PSS}$ ,  $i_{PXS}$  i  $i_{PBM}$ . Disposar d'un material orgànic ric en  $N_{org}$  comporta l'alliberament progressiu de nitrogen amoniacal al medi per hidròlisi del primer, i aquest fet influència el valor de les funcions objectiu relatives al consum d'oxigen ( $FOb_5$ ), la quantitat de nitrogen desnitrificat ( $FOb_7$ ) o la durada de la desnitrificació ( $FOb_8$ ). En el cas del fòsfor, el seu principal efecte és la influència en el valor de pH del medi, paràmetre del que depenen les cinètiques de reacció.

**Taula 4.4.** Resultats de l'anàlisi sensibilitat per als coeficients estequiomètrics (85 mg N l<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup> i 20°C).

Paràm.	Valor	Unitats	Ref.	$FOb_2$		$FOb_5$		$FOb_7$		$FOb_8$		$FOb_9$		$FOb_{10}$	
				±20%	±1%	±20%	±1%	±20%	±1%	±20%	±1%	±20%	±1%	±20%	±1%
$f_{SI}$	0.00	g DQO g <sup>-1</sup> DQO	[2]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$Y_H$	0.63	g DQO g <sup>-1</sup> DQO	[2]	-	-	↓↓/↓↓	↓↓/↓↓	↓/↓	↓/↓	↑↑↑/↑↑↑	↑↑↑/↑↑↑	↓↓↓/↓↓↓	↓↓↓/↓↓↓	↑↑↑/↑↑	↑↑↑/↑↑↑
$\eta_{Y_H}$	0.90	-	[1]	↓/-	-	↓↓/↓	↓/↓	↓/↓	↓/↓	↑↑↑/↑↑↑	↑↑↑/↑↑↑	↑↑↑/↓	↓/↓	↓/↑↑	↑↑↑/-
$f_{SI-H}$	0.10	g DQO g <sup>-1</sup> DQO	[2]	-	-	↓↓	↓/↓	-	-	↑/↑	-	↓/↓	-	↑/-	-
$Y_{AO}$	0.21	g DQO g <sup>-1</sup> N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	[3]	-	-	-	-	-	-	↓/↓	-	-	-	-	-
$Y_{NO}$	0.03	g DQO g <sup>-1</sup> N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	[2], [3]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	↑/↑	-
$f_{SI-A}$	0.10	g DQO g <sup>-1</sup> DQO	[2]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	↑/↑	-

Referències: [1] Boursier *et al.* (2004), [2] Henze *et al.* (1995a), [3] Wiesmann (1994).

Funcions Objectiu ( $FOb_j$ ): j: 2 eliminació N-mineral, 5 emissió O<sub>2</sub> per cycle, 7 emissió N<sub>2</sub> per cycle, 8 durada desnitrificació, 9 durada nitrificació, 10 durada nitratació.

Els paràmetres ambientals també presenten gran capacitat d'influència. El model es mostra molt sensible a la temperatura i el pH del medi. D'acord amb la funció de temperatura considerada en el model (Zwietering *et al.*, 1991), l'activitat biològica varia exponencialment davant un canvi d'aquest paràmetre. Allunyar-se del valor de pH òptim per al creixement dels microorganismes implica una disminució de les taxes de reacció. També la pressió de treball i la composició de l'aire introduït en el sistema afecten intensament les simulacions. Un sistema capaç de treballar a una pressió superior a l'atmosfèrica, per exemple gracies a la pressió de la columna hidrostàtica, permet majors càrregues de N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> doncs habilita reduccions en la durada dels processos aerobis. La justificació d'aquesta darrera afirmació podem trobar-la en la llei de Henry ( $S_{O_2}^* = He_{O_2} \cdot P_T \cdot X_{O_2}$ ).

A la vista dels resultats obtinguts en l'anàlisi de sensibilitat i d'acord amb els estudis d'identificabilitat estructural realitzats per Dochain *et al.* (1995) o Insel *et al.* (2003), els

paràmetres cinètics/estequiomètrics del model que s'estimaran de manera específica durant el calibratge són:

- Hidròlisi:  $K_h, K_X, \eta_{NO_{x,1}}$
- Organismes heteròtrofs:  $\mu_H, \eta_{NO_{x,2}}, K_{O_2}^H, K_S, b_H, Y_H, \eta_{Y_H}, f_{XI\_H}$
- Organismes autòtrofs:  $\mu_{AO}, K_{NH_3}^{AO}, b_{AO}$
- Transferència líquid-gas:  $K_L a_{O_2,aer}, K_L a_{O_2,anox}$

A més del valor d'aquests paràmetres, durant l'etapa de calibratge també es determinarà el valor de les constants de les funcions de temperatura implementades, el pH òptim per a l'activitat de la biomassa, la composició de la FLP d'acord amb les components del model i el valor dels factors de conservació per al C, N i P.

### 4.3. CARACTERITZACIÓ DEL SUBSTRAT

La composició dels purins és molt variable i depèn de nombrosos factors: espècie animal, estat fisiològic, sistema de maneig, gestió de l'aigua, sistema de neteja, època de l'any, etc. La composició de la fracció líquida d'aquests purins dependrà, a més a més, del sistema de separació utilitzat. En l'explotació ramadera on es va prendre el substrat, Magrí *et al.* (2007) van realitzar un seguiment de la composició dels purins i la seva fracció líquida durant 1 mes, detectant importants fluctuacions en la seva composició (per exemple, en el cas de la FLP, 50% DQO<sub>T</sub> i 30% N<sub>TK</sub>).

La FLP utilitzada com a substrat en aquest treball és força concentrada, i es pot equiparar a la utilitzada per autors com Fernandes (1994), Andreottola *et al.* (1997), Magrí i Flotats (2000), Choi i Eum (2002) o Boursier *et al.* (2005) en estudis per a l'eliminació de nitrogen mitjançant NDN. Altres autors (Wun-Jern, 1987; Lo *et al.*, 1991; Lee *et al.*, 1997; Su *et al.*, 1997; Zhang *et al.*, 2006; etc.), en canvi, treballen amb FLP molt més diluïda.

#### Sòlids

El contingut en sòlids totals de la FLP s'ha xifrat en  $24.9 \pm 0.6$  g ST kg<sup>-1</sup>, un 61% dels quals es corresponen amb sòlids volàtils (Taula 4.5). La tecnologia utilitzada a peu de granja per tal de realitzar la separació de les fases sòlida i líquida dels purins (filtre premsa) de ben segur ha influït en el valor d'aquest paràmetre (Møller *et al.*, 2000; Ford i Fleming, 2002). En quan als sòlids suspesos, aquests són majoritaris respecte als dissolts, i es van quantificar en un 71% del total.

Taula 4.5. Contingut en sòlids de la FLP (g l<sup>-1</sup>).

Paràmetre	Mitjana	Desviació	Fracció ST	Repeticions
ST	24.9	0.6	1.00	8
SV	15.3	0.2	0.61	8
SST	17.7	1.4	0.71	6
SSV	13.0	0.7	0.52	6

**pH i conductivitat elèctrica**

El valor del pH de la FLP era lleugerament bàsic, amb un valor mig de  $8.01 \pm 0.13$  (Taula 4.6).

L'alcalinitat parcial (AP) és una mesura estimativa de l'alcalinitat deguda a l'ió bicarbonat contingut en els purins. L'alcalinitat total (AT) inclou, a més a més, l'efecte d'altres espècies químiques que també donen capacitat tampó al residu, com per exemple els àcids grassos volàtils. AP i AT s'expressen en unitats de carbonat càlcic ( $\text{CaCO}_3$ ). El valor de AT s'ha quantificat en  $10446 \pm 192 \text{ mg CaCO}_3 \text{ l}^{-1}$ , amb una raó d'alcalinitats ( $\text{RA} = 1 - \text{AP}/\text{AT}$ ) igual a 0.44. En quant al contingut en carboni inorgànic del substrat, aquest s'ha xifrat en  $822 \pm 14 \text{ mg C l}^{-1}$  (1 mol CI/2.7 mol N- $\text{NH}_4^+$ ).

Finalment, elevats valors han estat mesurats per a la conductivitat elèctrica ( $\text{CE} = 18.18 \pm 0.41 \text{ dS m}^{-1}$ ), indicatius d'una elevada concentració d'ions en la FLP.

**Taula 4.6.** pH, conductivitat elèctrica, alcalinitat i carboni inorgànic de la FLP.

Paràmetre	Unitats	Mitjana	Desviació	Repeticions
pH	-	8.01	0.13	6
CE	$\text{dS m}^{-1}$	18.18	0.41	5
AT	$\text{mg CaCO}_3 \text{ l}^{-1}$	10446	192	6
AP	$\text{mg CaCO}_3 \text{ l}^{-1}$	5842	320	3
CI	$\text{mg C l}^{-1}$	822	14	3

**Matèria orgànica**

Tal i com es detalla a la Taula 4.7, el contingut total en AGV (acètic, propiònic, butíric i valèric) de la FLP es xifra en  $5234 \pm 318 \text{ mg l}^{-1}$ , essent l'àcid acètic la forma majoritària (73%). En termes de DQO, el contingut en AGV equival a  $6432 \pm 361 \text{ mg O}_2 \text{ l}^{-1}$ . Aquest contingut en àcids contrasta amb el valor de  $S_S$ , estimat mitjançant respirometria en  $3246 \pm 131 \text{ mg O}_2 \text{ l}^{-1}$  (Taula 4.8, Figura 4.2).

**Taula 4.7.** AGV ( $\text{mg l}^{-1}$ ) continguts en la FLP (9 repeticions).

Àcid	Mitjana	Desviació	Fracció $\text{AGV}_T$
Acètic	3832	338	0.73
Propiònic	856	56	0.16
Butíric	292	55	0.06
Valèric	254	62	0.05
$\text{AGV}_T$	5234	318	1.00

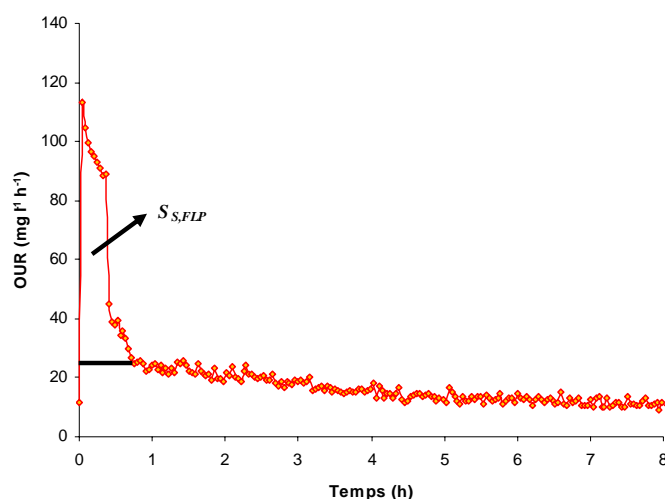
Segons Henze (1992),  $S_S$  inclou els compostos orgànics de baix pes molecular i ràpidament biodegradables, entre ells els AGV. Aquesta definició pot orientar la determinació de  $S_S$  vers la utilització de mètodes fisicoquímics en lloc de biològics (Wentzel *et al.*, 1999; Spérandio i Paul, 2000). En aquest sentit, Henze *et al.* (1995a, b) constaten que la DQO determinada previ filtratge ( $\phi_{\text{porus}} \geq 0.45 \mu\text{m}$ ) d'un determinat substrat no es correspon sempre amb la suma dels components orgànics solubles considerats a nivell de model ( $\text{DQO}_S \geq S_I + S_S$ ). Part de la matèria orgànica col·loïdal, tot i la conveniència d'incloure-la en  $X_S$ , pot travessar el filtre utilitzat per al condicionament de la mostra. A major mida de porus, major serà també la

quantitat de material col·loïdal que el travessa. Per tal d'aconseguir minimitzar aquesta fracció Roeleveld i van Loosdrecht (2002), en el seu protocol de calibratge, proposen determinar  $S_S$  a partir de mostra filtrada a través d'una membrana amb diàmetre de porus suficientment petit ( $\phi_{\text{porus}} = 0.10 \mu\text{m}$ ). També s'han descrit pretractaments de mostra basats en la floculació prèvia al filtratge (Mamais *et al.*, 1993). La influència del filtrat en la determinació de la  $DQO_S$  serà avaluat més endavant, en aquest mateix apartat.

**Taula 4.8.** Resultats de l'assaig respiromètric per a la determinació de  $S_S$  en FLP.

Rep.	$S_0/X_0$ (g $DQO_B$ g <sup>-1</sup> SSV)	OC (mg $O_2$ l <sup>-1</sup> )	$V_{\text{reacció}}$ (ml)	$V_{\text{mostra}}$ (ml)	$S_S$ (mg l <sup>-1</sup> )
1	0.16	82.60	2152	150	3386
2	0.10	30.36	2045	55	3225
3	0.10	10.20	2895	27	3126
<b>Mitjana</b>					3246
<b>Desviació</b>					131

La utilització de tècniques analítiques per al càlcul de  $S_S$  en la FLP pot no ser adequat a efectes de modelització. Quantificar analíticament la fracció orgànica soluble biodegradable no és el mateix que estimar la fracció orgànica soluble biodegradable que donarà una certa resposta d'acord a un model matemàtic (Dircks *et al.*, 1999). Aquest fet justifica que, en aquest treball, la separació entre  $S_S$  i  $X_S$  del substrat es basi en velocitats de biodegradació i no en característiques fisicoquímiques. D'acord amb Ubay-Çokgör *et al.* (1998), a priori, no serien d'esperar diferències importants en el valor de  $S_S$  si la seva determinació fos basada en valors de NUR -Nitrate Uptake Rate- en lloc de OUR -Oxygen Uptake Rate-. En sistemes discontinus com l'estudiat, és d'esperar que la biomassa heteròtrofa presenti certa capacitat per tal d'emmagatzemar substrats orgànics, donada la continua alternança de condicions de fam i sacietat. Aquesta característica suposa un avantatge competitiu per a la biomassa.



**Figura 4.2.** Assaig respiromètric per a la determinació de  $S_S$  en FLP (Rep. 2).

Així doncs, d'acord amb els resultats obtinguts mitjançant respirometria,  $S_S$  inclou, com a màxim, el 50% dels AGV continguts en la FLP. Aquest percentatge podria, fins i tot, veure's reduït en cas de considerar altres molècules orgàniques solubles contingudes en el substrat. Beccari *et al.* (2002) observen un comportament similar treballant amb àcid acètic com a substrat. En el tractament de purins, aquesta situació també havia estat observada per Boursier *et al.* (2005). Segons postulen aquests autors, la fracció de AGV no inclosa en  $S_S$  seria presumiblement emmagatzemada dins les cèl·lules bacterianes en forma de polímers, com el PHB (polihidroxibutirat). Degut a què la velocitat de biodegradació d'aquesta

macromolècula és més baixa que la de  $S_S$ , el PHB quedaria inclòs en la component  $X_S$ . Sorpren però que aquest efecte no s'hagi observat amb tanta claredat en el cas de l'experiment per a la determinació de  $Y_H$  (Apartat 4.4.3), per al que s'utilitzava un substrat sintètic amb un contingut en AGV similar al de la FLP. Fenòmens d'adsorció podrien justificar-ho (Dircks *et al.*, 1999; Novák *et al.*, 1995).

La relació  $S_0/X_0$  d'un assaig respiromètric governa els resultats que se'n deriven (Chudoba *et al.*, 1992; Spanjers i Vanrolleghem, 1995; Spérandio i Paul, 2000). Per a la determinació de  $S_S$ , el valor òptim d'aquest quocient depèn del tipus de substrat i biomassa, i cal determinar-lo experimentalment en cada cas d'acord amb el mètode de prova i error (Ekama *et al.*, 1986). Interessa treballar amb valors suficientment baixos per tal de poder negligir el creixement de la biomassa (Chudoba *et al.*, 1992; Kappeler i Gujer, 1992). En les respirometries practicades, el valor del rati  $S_0/X_0$  ha variat entre 0.10 i 0.16 g DQO<sub>B</sub> g<sup>-1</sup> SSV. El valor d'aquest quocient dins el reactor SBR depèn de la càrrega aplicada. Per a una  $CV_{NH_4}$  de 100 mg N l<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup> i 3 subcicles diaris és aproximadament 0.02 g DQO<sub>B</sub> g<sup>-1</sup> SSV. En els assajos per a la determinació de  $Y_H$  descrits més endavant,  $S_0/X_0$  va ésser de 0.03-0.08 g DQO<sub>B</sub> g<sup>-1</sup> SSV.

Per bé que s'accepten com a vàlids els resultats obtinguts, seria interessant estudiar amb major detall l'efecte del rati  $S_0/X_0$  en la caracterització respiromètrica de  $S_S$  continguda en FLP. Així mateix, tal i com apuntava Boursier *et al.* (2005), també resultaria d'interès estudiar la influència de condicions anòxiques durant la desnitrificació en el procés d'emmagatzematge de biopolímers i la seva velocitat de degradació. Finalment, també caldria avaluar la conveniència de modelitzar la degradació de  $S_S$  considerant l'emmagatzematge del substrat orgànic previ a la degradació, com en el cas del ASM3 (Gujer *et al.*, 1999), o bé considerant tots dos fenòmens (emmagatzematge i degradació) de forma simultània (Guisasola *et al.*, 2005).

Mitjançant un altre tipus d'experiment respiromètric (alta relació  $S_0/X_0$ ), la fracció de biomassa heteròtrofa activa continguda en la FLP s'ha estimat en  $90 \pm 87$  mg DQO l<sup>-1</sup> (Taula 4.9), un valor pràcticament negligible si es compara amb la DQO<sub>B</sub> (< 1%). Aquest valor es força similar al reportat per Andreottola *et al.* (1997) també en FLP (65 mg DQO l<sup>-1</sup>). En un futur, seria interessant avaluar l'efecte de les condicions d'emmagatzematge del substrat (congelació, nevera, ambient,..) en el valor d'aquesta component.

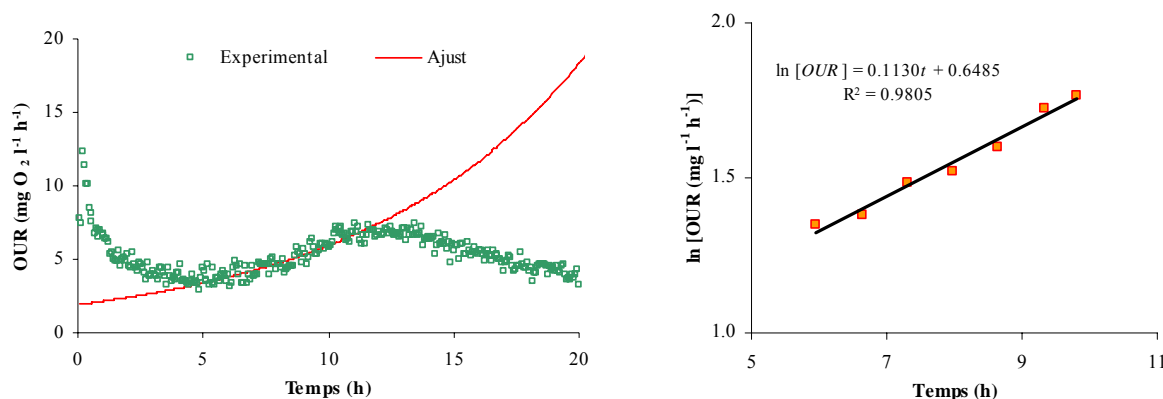
**Taula 4.9.** Resultats de l'assaig respiromètric per a la determinació de  $X_H$  en FLP.

Repetició	m	n	R <sup>2</sup>	$\mu_H$ (d <sup>-1</sup> )	$X_H$ (mg l <sup>-1</sup> )
1	0.1233	0.3421	0.971	3.13	43
2	0.1130	0.6485	0.981	2.88	36
3	0.0844	2.1370	0.980	2.20	190
<b>Mitjana</b>					90
<b>Desviació</b>					87

Aquest assaig ha estat possible a partir de l'aeració directa de la FLP. Segons mostra la Figura 4.3, durant les primeres hores d'experiment, s'observa una disminució no esperada en el valor de la OUR. Vollertsen i Hvitved-Jacobsen (1998) registren un comportament similar de la OUR en els seus experiments d'aeració de sediments i ho justifiquen per l'oxidació de substàncies inorgàniques reduïdes.

En el tractament d'aigües residuals urbanes, el contingut en  $X_H$  del substrat sovint es considera negligible (Henze *et al.*, 1995b). En aquest context, els esmentats autors afirmen

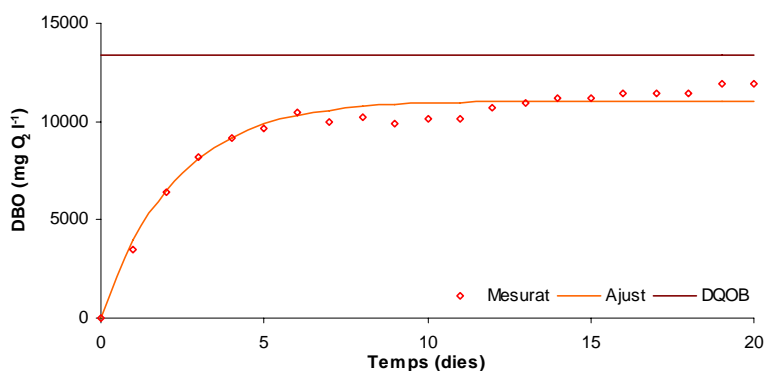
que la inclusió de  $X_H$  en  $X_S$  no afecta a les simulacions de forma significativa. Sí ho podria fer en l'estimació del valor de  $Y_H$  en cas de treballar amb aigües "reals". Roeleveld i van Loosdrecht (2002), també en el camp de les aigües residuals, justifiquen l'assumpció de què el contingut en biomassa del substrat és negligible basant-se en què la diversitat existent en un sistema de fangs activats és fruit de la selecció i no de la inoculació. La velocitat màxima de creixement ( $\mu_H$ ) estimada en aquests experiments respiromètrics no és necessàriament representativa, donat que les condicions experimentals han estat diferents a les habituals de procés (Novák *et al.*, 1994; Spérandio i Paul, 2000). D'acord amb els resultats obtinguts i la posterior discussió, seria factible negligir el contingut en biomassa heteròtrofa de la FLP a efectes de simulació.



**Figura 4.3.** Assaig respiromètric per a la determinació de  $X_H$  en FLP (Rep. 2).

La quantificació de  $X_S$  s'ha realitzat per diferència entre  $DQO_B$ ,  $S_S$  i  $X_H$ , essent la fracció biodegradable majoritària (75%). La quantitat de matèria orgànica biodegradable continguda en la FLP s'ha estimat en  $13367 \pm 487 \text{ mg O}_2 \text{ l}^{-1}$ . El valor de les constants característiques de la corba de la DBO (Figura 4.4) s'han ajustat en  $k_{DBO} = 0.45 \text{ d}^{-1}$  i  $DBO_T = 11362 \text{ mg O}_2 \text{ l}^{-1}$ .

Un 88% de la  $DBO_T$  ha estat oxidada durant els primers 5 dies d'assaig ( $DBO_5$ ). Sorpren la baixa relació  $DQO_B/DQO_T$  (44%), indicativa d'una baixa biodegradabilitat del substrat. Aquest fet es tradueix en un elevat valor de  $X_I$ . En futurs experiments, seria interessant estudiar la relació existent entre la relació  $DQO_B/DQO_T$  i l'edat dels purins (temps d'emmagatzematge en la pròpia granja des de que van ser generats).



**Figura 4.4.** Corba per a la determinació de la  $DQO_B$ .

Finalment, la relació  $DQO_S/DQO_T$  de la FLP depèn clarament del diàmetre de porus del filtre utilitzat per condicionar la mostra. El valor de  $S_S$  determinat en base a respirometria tan sols



representa el 42% de la DQO<sub>S</sub> a 0.1 µm. La Taula 4.10 mostra una síntesi dels valors comentats en aquest apartat.

**Taula 4.10.** Fraccionament de la DQO (mg O<sub>2</sub> l<sup>-1</sup>) continguda en la FLP.

Paràmetre	Mètode	Mitjana	Desviació	Fracció DQO <sub>T</sub>	Repeticions
DQO <sub>T</sub>	oxidació amb dicromat	30072	672	1.00	5
DQO <sub>B</sub>	mesura DBO	13367	487	0.44	2
DQO <sub>S</sub>	filtrat previ a 8.00 µm (sense cendres)	11384	318	0.38	3
	filtrat previ (fibra vidre)	8671	250	0.29	3
	filtrat previ a 0.45 µm (acetat cel·lulosa)	8008	251	0.27	4
	filtrat previ a 0.10 µm (niló)	7695	166	0.26	5
	estimat a partir AGV (cromatografia)	6432	361	0.21	9
DBO	total	11362	414	0.38	2
	a 5 dies	10050	530	0.33	2
S <sub>I</sub>	0.9DQO <sub>S</sub> efluent, filtrat a 0.10 µm (niló)	412	41	0.01	6
S <sub>S</sub>	respirometria	3246	131	0.11	3
X <sub>H</sub>	respirometria	90	87	0.00	3
X <sub>S</sub>	DQO <sub>B</sub> - S <sub>S</sub> - X <sub>H</sub>	10031		0.33	
X <sub>I</sub>	DQO <sub>T</sub> - S <sub>I</sub> - S <sub>S</sub> - X <sub>H</sub> - X <sub>S</sub>	16293		0.54	

### Nitrogen

El contingut mig en N<sub>TK</sub> de la FLP s'ha mesurat en 3434 ±161 mg N l<sup>-1</sup>, un 75% del qual es troba en forma amoniacal (Taula 4.11). Aquesta concentració tan elevada de nitrogen converteix la FLP en un residu amb elevats requeriments d'oxigen i matèria orgànica biodegradable per tal de poder aconseguir l'eliminació de nitrogen mitjançant NDN. S'ha corroborat analíticament que la FLP no conté formes oxidades de nitrogen (nitrits i nitrats).

**Taula 4.11.** Contingut en nitrogen (mg N l<sup>-1</sup>) de la FLP.

	Mitjana	Desviació	Fracció N <sub>TK</sub>	Repeticions
N <sub>TK</sub>	3434	161	1.00	8
N <sub>S</sub>	2714	226	0.79	4
N-NH <sub>4</sub>	2590	107	0.75	8

La relació DQO<sub>T</sub>/N<sub>TK</sub> sovint ha estat considerada com a factor clau per tal de poder avaluar el potencial de desnitrificació d'una FLP, essent recomanables valors superiors a 6.0 g O<sub>2</sub> g<sup>-1</sup> N (Choi i Eum, 2002; Eum i Choi, 2002). En el present treball, aquest quocient ha pres un valor igual a 8.8 g O<sub>2</sub> g<sup>-1</sup> N. Més realista però sembla avaluar aquest potencial en termes de DBO<sub>T</sub>/N-NH<sub>4</sub>, tal i com proposen Boursier *et al.* (2005), o bé en termes de DQO<sub>B</sub>/N<sub>nitrificable</sub> (a més a més del nitrogen amoniacal també inclou la fracció de nitrogen orgànic potencialment nitrificable). En aquest treball, el valor d'aquests factors s'ha estimat aproximadament en 4.5 g O<sub>2</sub> g<sup>-1</sup> N, valor lleugerament inferior al llindar proposat per autors com Randall *et al.* (1992) o Henze *et al.* (1995c) per tal d'aconseguir una completa desnitrificació en base a la matèria orgànica biodegradable continguda en el propi substrat. A nivell estequiomètric i sense incloure les necessitats de matèria orgànica biodegradable per a

la síntesi cel·lular, els requeriments de la desnitrificació via nitrat són  $2.86 \text{ g O}_2 \text{ g}^{-1} \text{ N-NO}_3$  ( $1.71 \text{ g O}_2 \text{ g}^{-1} \text{ N-NO}_2$  si la desnitrificació és realitza via nitrit).

Una altra relació interessant en la caracterització de la FLP és el quocient entre el carboni inorgànic i el nitrogen amoniacal. En el present estudi ha pres un valor de  $0.32 \text{ g C g}^{-1} \text{ N}$ .

### Fòsfor i metalls

El contingut en fòsfor total de la FLP s'ha mesurat en  $722 \pm 44 \text{ mg P l}^{-1}$  (Taula 4.12). La major part d'aquest fòsfor es troba en forma particulada (89%), essent la fracció orgànica soluble molt minoritària (1%). La quantitat de fòsfor reactiu soluble en forma d'ortofosfats s'ha mesurat en  $75 \pm 12 \text{ mg P l}^{-1}$ . A la vista d'aquests resultats, el contingut en fòsfor de la FLP està molt lligat al seu contingut en matèria particulada, i per tant, d'acord amb treballs com els de Møller *et al.* (2000), a l'eficiència de separació en termes de ST de l'equip mecànic utilitzat.

**Taula 4.12.** Contingut en fòsfor ( $\text{mg P l}^{-1}$ ) de la FLP.

	Mitjana	Desviació	Fracció $P_T$	Repeticions
$P_T$	722	44	1.00	6
$P_S$	83	20	0.11	6
$P\text{-PO}_4$	75	12	0.10	5

Clarament, tal i com mostra la Taula 4.13, el potassi contingut en la FLP es troba dissolt en el medi. La concentració mitjana d'aquest metall mesurada en la mostra filtrada fins i tot arriba a superar lleugerament la determinada en cas d'analitzar la FLP, fent pensar en un possible error en la mesura. Considerant les desviacions típiques obtingudes, aquest diferencial però es pot atribuir a la precisió experimental. En el cas del calci i el magnesi, la situació és contrària a la del potassi, doncs les fraccions dissoltes d'ambdós metalls no superen el 10% del total. La justificació podria radicar en l'existència de sals insolubles d'aquests cations en la FLP, separades del líquid en el pretractament (filtratge) de la mostra. També podrien ser possibles fenòmens d'adsorció. Poques referències són conegudes en relació a la dinàmica d'elements com el Ca i el Mg en cas de tractar purins.

**Taula 4.13.** Contingut en potassi, calci i magnesi ( $\text{mg l}^{-1}$ ) de la FLP.

	Potassi			Calci			Magnesi		
	Mitjana	Desviació	S/T	Mitjana	Desviació	S/T	Mitjana	Desviació	S/T
Total (T)	1652	186	1.00	1095	138	1.00	302	0	1.00
Soluble (S)	1766	178	1.07	86	17	0.08	6	1	0.02

## 4.4. CALIBRATGE DEL MODEL

### 4.4.1. Paràmetres ambientals

#### Temperatura

La funció de Zwietering *et al.* (1991) ha estat implementada en el model per tal d'incloure l'efecte de la temperatura ( $T$ ) en l'activitat de la biomassa (Eq. 4.1). Per al càlcul de les constants característiques d'aquesta funció (Taula 4.15) s'ha utilitzat les dades obtingudes per

Dosta *et al.* (2005) -organismes heteròtrofs- i Grunditz i Dalhammar (2001) -organismes nitrificants-. En el cas de  $X_H$ , les dades havien estat inicialment ajustades al model d'Arrhenius, obtenint una bona correlació entre els 10 i 33°C. La nova funció considerada millora la capacitat predictiva quan  $T \neq T_{ref}$  (temperatura de referència), especialment quant es superen els 33°C (Figura 4.5).

$$K_T = K_{T_{ref}} \cdot \frac{[c_1 \cdot (T - T_{min})]^2 \cdot [1 - e^{-c_2 \cdot (T - T_{max})}]}{[c_1 \cdot (T_{ref} - T_{min})]^2 \cdot [1 - e^{-c_2 \cdot (T_{ref} - T_{max})}]} \quad (\text{Eq. 4.1})$$

Taula 4.15. Constants característiques de la funció de temperatura.

Biomassa	$c_1$	$c_2$	$T_{min}$	$T_{max}$	$R^2$
$X_H$	0.027	0.135	-0.62	52.4	0.997
$X_{AO}$	0.292	0.001	1.90	49.3	0.891
$X_{NO}$	0.025	0.106	-11.8	50.2	0.964

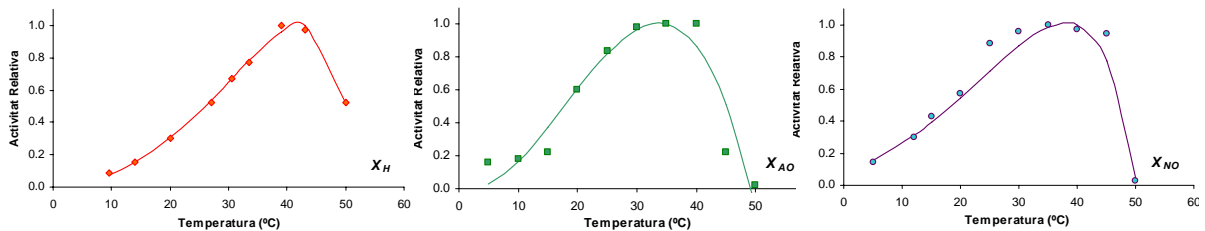


Figura 4.5. Influència de la temperatura en l'activitat dels organismes (valors bibliogràfics representats per punts; ajusts representats per línies). **Fonts:** Grunditz i Dalhammar (2001), Dosta *et al.* (2005).

### pH

Segons mostra la Figura 4.6, en les condicions operacionals descrites, el pH òptim de creixement de les poblacions bacterianes considerades es troba dins l'interval 8.00-8.50. Aquest resultat és coherent amb les consideracions fetes per autors com Henze *et al.* (1995c), Grunditz i Dalhammar (2001) o Dosta *et al.* (2005). En unes condicions de treball diferents a les plantejades aquest valor es podria veure modificat. En aquest sentit, serveixin d'exemple els resultats obtinguts per Van Hulle *et al.* (2004) tot caracteritzant el procés SHARON (pH òptim de  $X_{AO}$  estimant en 7.23).

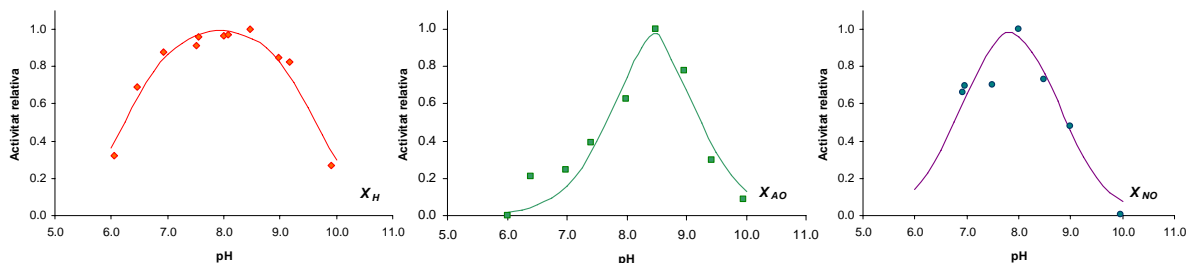


Figura 4.6. Influència del pH en l'activitat dels organismes (mesures representades per punts; ajusts representats per línies).

A efectes de càlcul s'ha adoptat 8.00 com a pH òptim ( $pH_{\text{òpt}}$ ), essent aquest el valor considerat com a referència en la majoria dels experiments respiromètrics. Per bé que l'assaig realitzat no pretenia la quantificació de la constant d'inhibició per pH ( $K_{pH}$ ), en la Figura 4.7

es pot intuir que aquesta constant és més petita per als organismes autòtrofs que per als heteròtrofs (el procés de nitrificació és més sensible a canvis en el valor del pH del medi). El valor d'aquest paràmetre s'ha estimat, a partir de les dades presentades per Dosta *et al.* (2005), en 167 per als heteròtrofs i en 14 per als autòtrofs.

#### 4.4.2. Paràmetres cinètics

##### Hidròlisi

*Hidròlisi aeròbia: velocitat màxima i coeficient de saturació ( $K_h$  i  $K_X$ )*

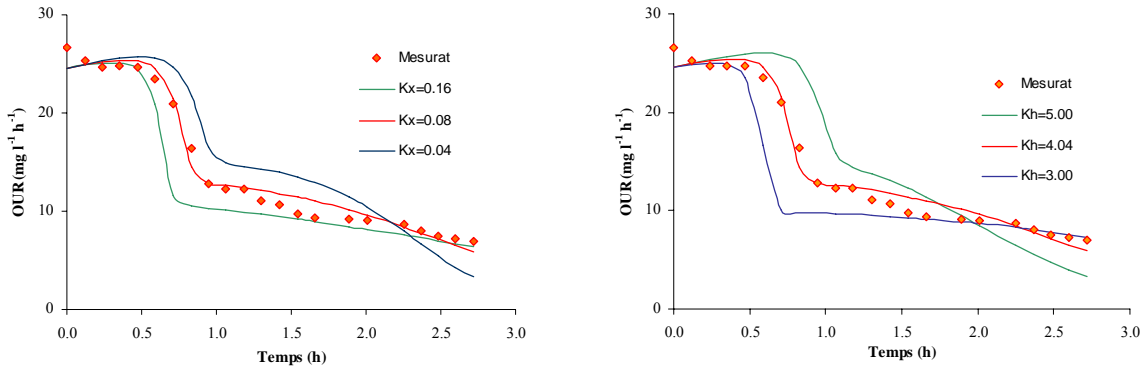
Diferents plantejaments són possibles per tal de simular el procés d'hidròlisi (Morgenroth *et al.*, 2002). En aquest treball, la hidròlisi s'ha considerat com a una única etapa on  $X_S$  es transforma en  $S_S$ , en la línia dels models ASMx (Henze *et al.*, 2000). La cinètica del procés s'ha assumit del tipus "surface-limited", també coneguda com a cinètica de Contois (Eq. 1.19). Aquesta forma d'expressar la velocitat de reacció és equivalent a la proposada per Monod, amb la particularitat que el coeficient de saturació corresponent a  $X_S$  depèn de la quantitat de biomassa present. En cas de considerar una cinètica de primer ordre per a la hidròlisi, la velocitat del procés seria proporcional a  $X_S$  (Kappeler i Gujer, 1992). Segons demostren autors com Insel *et al.* (2002), existeix una gran correlació entre la parella de paràmetres  $K_h$  i  $K_X$ . El valor d'altres paràmetres i components del model poden també influir de forma significativa en l'estimació dels paràmetres característics de la cinètica d'hidròlisi.

Fixada la relació  $S_0/X_0$  en 0.03 g DQO<sub>B</sub> g<sup>-1</sup> SSV (similar a l'existent en el SBR a l'inici d'una etapa de reacció durant el calibratge), el valor de la velocitat màxima d'hidròlisi s'ha estimat mitjançant respirometria i posterior interpretació numèrica en  $K_h = 4.13 \pm 0.44$  d<sup>-1</sup> i el coeficient de saturació en  $K_X = 0.17 \pm 0.10$  mg DQO mg<sup>-1</sup> DQO (Taula 4.16). La variabilitat observada entre repeticions podria ser deguda a limitacions de l'equipament de mesura, les condicions d'experimentació particulars o bé a la correlació intrínseca entre  $K_h$  i  $K_X$ .

**Taula 4.16.** Resultats de l'assaig respiromètric per a la determinació de  $K_h$  i  $K_X$  a 20°C.

Rep.	$S_0/X_0$ (g DQO <sub>B</sub> g <sup>-1</sup> SSV)	$X_{H,0}$ (mg DQO l <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	$K_h$ (d <sup>-1</sup> )	$K_X$ (mg DQO mg <sup>-1</sup> DQO)
1	0.03	523	0.9564	3.74	0.27
2	0.03	264	0.9802	4.04	0.08
3	0.03	312	0.9710	4.61	0.15
<b>Mitjana</b>				4.13	0.17
<b>Desviació</b>				0.44	0.10

El valor estimat per a la velocitat màxima d'hidròlisi supera lleugerament el proposat per defecte en els models ASMx (3.00 d<sup>-1</sup> a 20°C), en contraposició amb els resultats presentats per Boursier *et al.* (2004) tractant FLP. La dependència de  $K_h$  respecte a la composició del líquid tractat podria justificar-ho. En el cas de  $K_X$ , el seu valor es troba dins del rang de valors proposat en els models ASMx (0.03-1.00) o en treballs descriptius com els de Orhon *et al.* (1999) (0.05-0.45). La Figura 4.7 mostra un exemple d'ajust de la cinètica de Contois a les dades mesurades així com la sensibilitat de la cinètica enfront a variacions en el valor dels seus paràmetres característics.



**Figura 4.7.** Assaig respiromètric per a la determinació dels paràmetres característics de la hidròlisi aeròbia. Els punts representen els valors mesurats i les línies contínues les previsions del model (Rep.2).

*Esquerra:*  $K_h=4.04 \text{ d}^{-1}$ . *Dreta:*  $K_X=0.08 \text{ mg DQO mg}^{-1} \text{ DQO}$ .

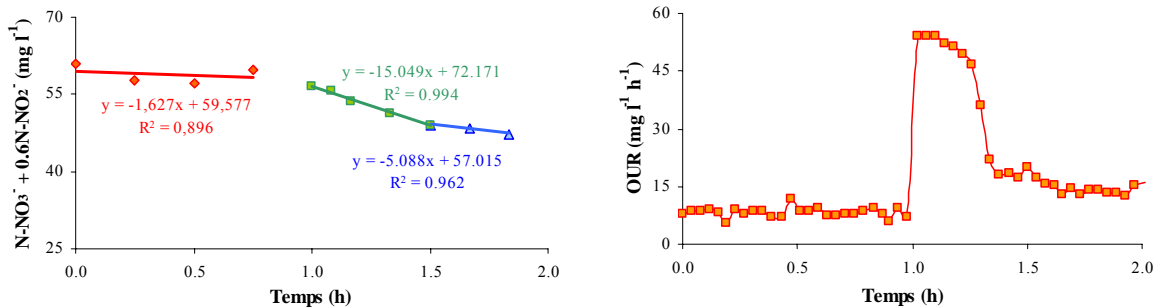
*Hidròlisi anòxica: factor reductor de la velocitat màxima ( $\eta_{NO_{x,1}}$ )*

Donada la tipologia composicional de la FLP (DQO<sub>B</sub> atribuïble principalment a compostos orgànics lentament biodegradables i baixa relació DQO<sub>B</sub>/N<sub>nitrificable</sub>), la cinètica del procés de desnitrificació estarà controlada per la d'hydròlisi en condicions anòxiques, essent aquesta darrera doncs l'etapa limitant. Resultats i consideracions dispars han estat localitzades a la bibliografia en relació a la dependència de l'hydròlisi respecte a les condicions aeròbies, anòxiques o anaeròbies del medi (Henze i Mladenovski, 1991; Henze *et al.*, 2000; Morgenroth *et al.*, 2002; etc.)

En aquest treball, la velocitat màxima d'hydròlisi en absència d'oxigen i presència de nitrats pren un valor  $0.75 \pm 0.07$  vegades inferior a l'estimat en condicions aeròbies (Taula 4.17 i Figura 4.8).

**Taula 4.17.** Resultats dels assajos respiromètrics per a la determinació de  $\eta_{NO_{x,1}}$ .

Rep.	$OUR_{ex,h}$ (mg O <sub>2</sub> l <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )	$N_3UR_{ex,h}$ (mg N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> l <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )	$\eta_{NO_{x,1}}$
1	10.24	3.46	0.72
2	6.75	2.63	0.83
3	9.64	3.12	0.69
<b>Mitjana</b>			0.75
<b>Desviació</b>			0.07



**Figura 4.8.** Experiment per a la determinació de  $\eta_{NO_{x,1}}$ . *Esquerra:* assaig anòxic. *Dreta:* assaig aerobi (Rep.1).

D'acord amb Sözen *et al.* (2002), per al càlcul d'aquest paràmetre s'ha considerat que el coeficient de conversió de la biomassa heteròtropa en condicions anòxiques experimenta una

minoració respecte a condicions aeròbies de valor  $\eta_{YH}$ . Aquest plantejament ha comportat una reducció del factor  $2.86N_3UR_{ex}/OUR_{ex}$  (mètode clàssic d'estimació) del 25%, fet que equival a dir que  $\eta_{NO_{x,1}} = 1.00 \pm 0.10$  en cas de no considerar  $\eta_{YH}$ .

### Organismes heteròtrofs

*Creixement aerobi: velocitat màxima i coeficient de saturació per a  $S_S$  ( $\mu_H$  i  $K_S$ )*

La velocitat màxima de creixement de la biomassa heteròtrofa s'ha estimat en  $4.16 \pm 0.66 \text{ d}^{-1}$  (Taula 4.18). Aquest valor es troba lleugerament per sota del rang  $5\text{-}6 \text{ d}^{-1}$ , habitual en cas de treballar amb aigües residuals urbanes (Insel *et al.*, 2002). De fet,  $6 \text{ d}^{-1}$  és el valor per defecte de  $\mu_H$  a  $20^\circ\text{C}$  dels models ASM1/2/2d (Henze *et al.*, 2000). El model ASM3 (Gujer *et al.*, 1999), en canvi, dona un valor típic molt més baix, de  $2 \text{ d}^{-1}$ , més proper al considerat per a aigües residuals d'origen industrial, amb una càrrega orgànica majoritàriament poc biodegradable. Serveixi d'exemple els resultats publicats per Insel *et al.* (2003) treballant amb aigües de la indústria tèxtil ( $1.1 \text{ d}^{-1}$ ). En el cas de purins, en una de les poques referències disponibles, Andreottola *et al.* (1997) consideraven a efectes de simulació un valor de  $10 \text{ d}^{-1}$ , quantificació que sembla, a priori, excessiva (no es justificava el seu origen).

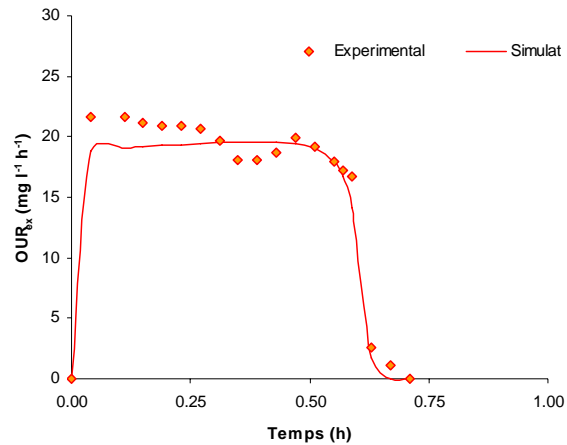
**Taula 4.18.** Resultats de l'assaig respiromètric per a la determinació de  $\mu_H$  i  $K_S$  a  $20^\circ\text{C}$ .

Rep.	$S_0/X_0$ (g DQO <sub>B</sub> g <sup>-1</sup> SSV)	$X_{H,0}$ (mg DQO l <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	$\mu_H$ (d <sup>-1</sup> )	$K_S$ (mg DQO l <sup>-1</sup> )
1	0.02	177	0.969	4.81	0.48
2	0.04	149	0.798	3.49	0.35
3	0.02	156	0.891	4.17	1.55
<b>Mitjana</b>				4.16	0.79
<b>Desviació</b>				0.66	0.66

La separació dels termes del producte  $\mu_H X_H$  per al càlcul de la velocitat màxima de creixement dels organismes heteròtrofs ha estat possible gràcies a un experiment en paral·lel (elevada relació  $S_0/X_0$ ) que ha permès estimar el contingut inicial en biomassa activa dels fangs utilitzats (Taula 4.18).

En l'experiment respiromètric per a l'estimació de  $\mu_H$  i  $K_S$ , en els moments posteriors a l'addició de substrat (Figura 4.9), es pot considerar que  $S_S$  no era limitant ( $S_{S,0}$  mínima de  $33 \text{ mg DQO l}^{-1}$ ) i, per tant, malgrat autors com Vanrolleghem i Keesman (1996) alerten de l'elevada correlació existent entre  $\mu_H$  i  $K_S$ , és factible estimar el valor de tots dos paràmetres per separat mitjançant optimització numèrica. El valor estimat per a  $K_S$  fou de  $0.79 \pm 0.66 \text{ mg DQO l}^{-1}$ , valor baix si es compara amb els considerats per defecte en els models de la sèrie ASMx (Henze *et al.*, 2000) (ASM1:  $20 \text{ mg l}^{-1}$ , ASM2:  $4 \text{ mg l}^{-1}$  i ASM3:  $2 \text{ mg l}^{-1}$ ) però similar al determinat per autors com Insel *et al.* (2003) o Guisasola *et al.* (2005). En la bibliografia, valors elevats de  $K_S$  acostumen a anar associats a elevats valors també de  $\mu_H$ .

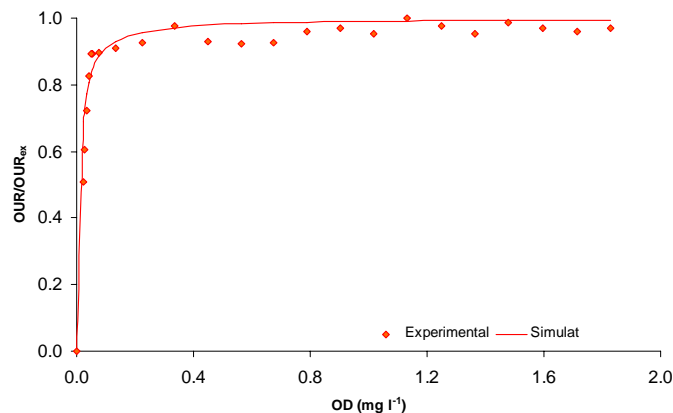
Conegudes les condicions d'operació del reactor biològic, és d'esperar una concentració baixa de  $S_S$  a l'inici d'una etapa aeròbia donat que la major part del substrat orgànic soluble fàcilment biodegradable ha estat degradat en condicions anòxiques, durant la desnitrificació. En aquest context, en condicions aeròbies el reactor es podria considerar com a un selector biològic, on el creixement d'organismes amb una baixa velocitat màxima de creixement però alta afinitat pel substrat (baixa  $K_S$ ) es veu afavorit.



**Figura 4.9.** Assaig respiromètric per a la determinació de  $\mu_H$  i  $K_S$  a 20°C (Rep.1).

#### Creixement aerobi: coeficient de saturació per a l'oxigen ( $K_{O_2}^H$ )

El coeficient de saturació per a l'oxigen de la biomassa heteròtrofa s'ha estimat en 0.01 mg O<sub>2</sub> l<sup>-1</sup>, d'acord amb la mitjana de tres experiments (Figura 4.10). Es tracta d'un valor força petit (coincideix amb la resolució de l'oxímetre) si es compara amb el valor proposat per defecte en la sèrie ASM<sub>x</sub> (0.20 mg O<sub>2</sub> l<sup>-1</sup>). Altres autors, com Wiesmann (1994), Kornaros i Lyberatos (1998) o Béline *et al.* (2007), també han estimat valors de  $K_{O_2}$  per als organismes heteròtrofs inferiors als de l'anterior referència, de 0.08, 0.06 i 0.05 mg O<sub>2</sub> l<sup>-1</sup> respectivament.



**Figura 4.10.** Dependència de l'activitat de  $X_H$  respecte a la concentració d'oxigen dissolt a 20°C (Rep.1).

#### Creixement anòxic: factor reductor de la velocitat màxima en presència de nitrats ( $\eta_{NO_{x,2}}$ )

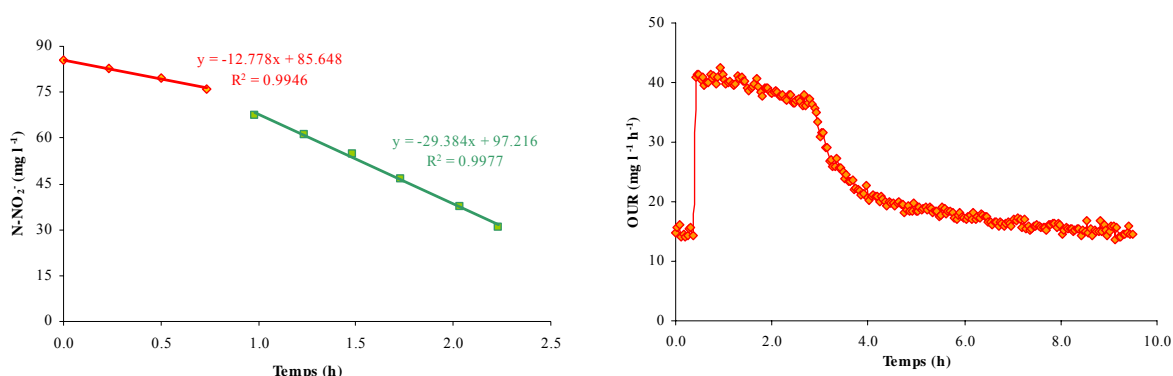
La velocitat màxima de creixement de la biomassa heteròtrofa en absència d'oxigen i presència de nitrats pren un valor  $0.62 \pm 0.05$  vegades inferior a l'estimat en condicions aeròbiques (Taula 4.19 i Figura 4.11).

D'acord amb Orhon *et al.* (1996), per al càlcul d'aquest paràmetre s'ha considerat que  $Y_H$  en condicions anòxiques experimenta una minoració respecte a condicions aeròbiques de valor  $\eta_{YH}$ . Aquest plantejament ha comportat una reducció del factor  $1.71N_2UR_{ex}/OUR_{ex}$  (mètode clàssic per estimar  $\eta_{NO_{x,2}}$ ) de l'ordre del 40%. No considerar que  $\eta_{YH} < 1.00$  pot derivar en valors de

$\eta_{NO_{x,2}}$  i  $\eta_{NO_{x,3}}$  superiors a la unitat (Orhon *et al.*, 1996; Boursier *et al.*, 2004), fet no justificable des d'un punt de vista energètic.

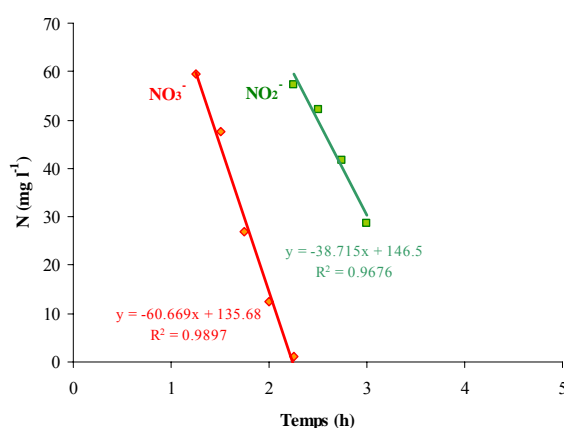
**Taula 4.19.** Resultats dels assajos respiromètrics per a la determinació de  $\eta_{NO_{x,2}}$ .

Rep.	$OUR_{ex}$ (mg O <sub>2</sub> l <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )	$N_2UR_{ex}$ (mg N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> l <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )	$\eta_{NO_{x,2}}$
1	33.85	19.59	0.61
2	24.44	13.41	0.58
3	25.72	16.61	0.68
<b>Mitjana</b>			0.62
<b>Desviació</b>			0.05



**Figura 4.11.** Experiment per a la determinació de  $\eta_{NO_{x,2}}$ . *Esquerra:* assaig anòxic. *Dreta:* assaig aerobi (Rep.3).

En cas que no existeixin limitacions en la disponibilitat de carboni orgànic durant la desnitrificació el factor reductor de la velocitat màxima de creixement en presència de nitrats pren un valor marcadament inferior al del cas dels nitrits. El comportament contrari de les velocitats de consum de nitrogen observades ( $N_3UR > N_2UR$ , Figura 4.12) respecte d'aquests factors reductors es justifica a partir dels corresponents coeficients estequiomètrics. Experimentalment s'ha constatat que  $\eta_{NO_{x,2}} / \eta_{NO_{x,3}} \approx 2.5$ .



**Figura 4.12.** Velocitat de consum de nitrogen durant un assaig de desnitrificació sense limitació de substrat orgànic segons si l'acceptor final d'electrons és nitrat (no inclou la correcció dels nitrits) o bé nitrit.



Velocitat de lisi ( $b_H$ )

L'assaig respiromètric realitzat per a la determinació de  $b_H$  ha permès estimar aquest paràmetre en  $0.17 \pm 0.04 \text{ d}^{-1}$  a  $20^\circ\text{C}$  (Taula 4.20, Figura 4.13), valor que queda per sota del rang  $0.62\text{-}0.20 \text{ d}^{-1}$  dels models ASMx per al tractament d'aigües residuals urbanes. També els valors reportats per Ekama *et al.* (1986), Sollfrank i Gujer (1991), Kappeler i Gujer (1992) o Wiesmann (1994) entre altres, són significativament superiors al determinat en aquest assaig. Avcioglu *et al.* (1998), en canvi, estimen el valor d'aquest paràmetre en aproximadament  $0.18 \text{ d}^{-1}$ . A excepció dels ASMx (models del tipus mort-regeneració), la resta de referències esmentades consideren la velocitat de mort ( $k_d$ ) associada al consum d'oxigen enlloc de la de lisi cel·lular ( $b_H$ ). En termes percentuals,  $b_H$  s'ha correspost amb un 4% del valor de  $\mu_H$ .

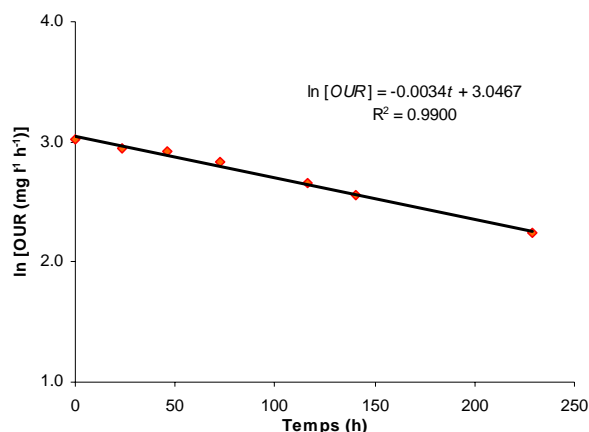
**Taula 4.20.** Resultats de l'ajust lineal practicat per a la determinació de  $b_H$  a  $20^\circ\text{C}$ .

Rep.	SSV <sub>final</sub> (mg l <sup>-1</sup> )	m	n	R <sup>2</sup>	$k_d$ (d <sup>-1</sup> )	$X_{H,0}$ (mg DQO l <sup>-1</sup> )	$b_H$ (d <sup>-1</sup> )
1	n.d.	-0.0034	3.0467	0.990	0.08	7656	0.20
2	9025	-0.0020	2.6034	0.905	0.05	8289	0.12
3	4986	-0.0032	2.6860	0.912	0.08	5710	0.19
<b>Mitjana</b>							0.17
<b>Desviació</b>							0.04

n.d.: no determinat.

m, n: pendent i terme independent de la recta d'ajust.

A la sortida del reactor biològic, els fangs sotmesos a respirometria poden contenir material particulat orgànic molt lentament biodegradable que interfereixi en la determinació de  $b_H$ , provocant-ne una sobrevaloració. Per tal de minimitzar aquest fenomen es va considerar un assaig de llarga durada. van Loosdrecht i Henze (1999) conclouen que els fenòmens modelitzats a partir del concepte mort-regeneració estan més relacionats amb el metabolisme de biopolímers i l'activitat dels protozous que amb la pròpia mort cel·lular. També, autors com Avcioglu *et al.* (1998), Gujer *et al.* (1999) o Siegrist *et al.* (1999) plantejen que el valor de la constant de lisi dels organismes heteròtrofs pren un valor més petit en condicions anòxiques que en aeròbiques. En aquesta tesi, s'ha considerat que, en absència d'aeració, el valor de  $b_H$  experimenta una disminució del 50% (=ASM3).


**Figura 4.13.** Ajust lineal per a la determinació de  $b_H$  a  $20^\circ\text{C}$  (Rep. 1).

## Organismes oxidants de l'amoni

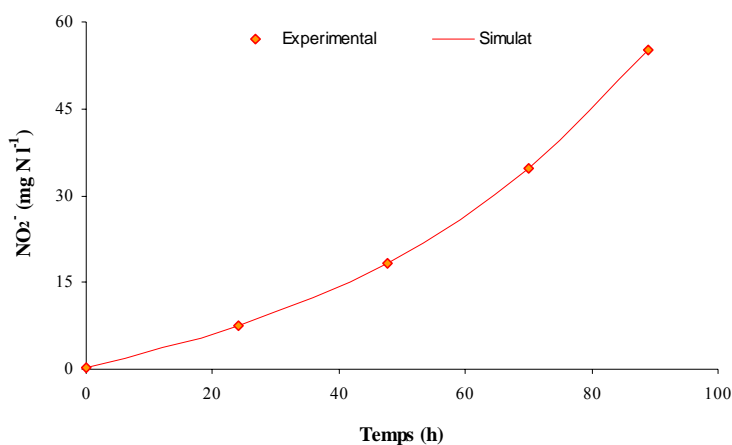
### Velocitat màxima de creixement ( $\mu_{AO}$ )

La velocitat neta de creixement dels organismes oxidants de l'amoni ( $\mu_{AO}-b_{AO}$ ) s'ha xifrat en  $0.63 \pm 0.03 \text{ d}^{-1}$  a  $20^\circ\text{C}$  (Taula 4.21, Figura 4.14). Considerant una velocitat de lisi de  $0.08 \text{ d}^{-1}$  (veure més endavant), el valor de  $\mu_{AO}$  s'estima en  $0.71 \pm 0.03 \text{ d}^{-1}$ . Tot i haver seguit les recomanacions de Sözen *et al.* (1996) en relació a la concentració inicial de SST ( $\sim 50 \text{ mg l}^{-1}$ ), el contingut inicial en microorganismes amoniooxidants ha estat més elevat del que s'esperava, fet que ha condicionat a la baixa el valor de  $k_l = 0.08 \text{ l mg}^{-1} \text{ DQO}$  (el mètode inicial aconsellava treballar amb valors entorn a  $0.25 \text{ l mg}^{-1} \text{ DQO}$ ). Aquest fet seria indicatiu d'una major densitat d'aquesta tipus de biomassa en els fangs respecte als utilitzats pels autors anteriorment citats. La velocitat màxima de consum d'amoni a l'inici d'aquest assaig es va quantificar doncs en  $5.03 \pm 0.03 \text{ mg N-NH}_4^+ \text{ l}^{-1} \text{ d}^{-1}$  ( $Y_{AO} = 0.21 \text{ g DQO g N-NH}_4^+$ ).

**Taula 4.21.** Resultats de l'assaig per a la determinació de  $\mu_{AO}$  a  $20^\circ\text{C}$ .

Rep.	$\mu_{AO}-b_{AO}$ ( $\text{d}^{-1}$ )	$k_l$ ( $\text{l mg}^{-1} \text{ DQO}$ )	$\phi$	$X_{AO,0}$ ( $\text{mg DQO l}^{-1}$ )	$\mu_{AO}$ ( $\text{d}^{-1}$ )
1	0.62	0.08	0.65	1.51	0.70
2	0.66	0.08	0.02	1.41	0.74
3	0.61	0.07	0.07	1.54	0.69
<b>Mitjana</b>					0.71
<b>Desviació</b>					0.03

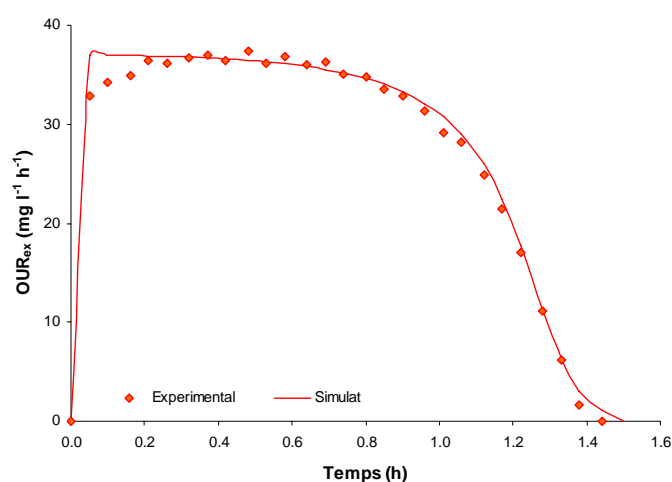
D'acord amb la bibliografia consultada, la velocitat de creixement de  $X_{AO}$  pot variar segons quin sigui l'origen de l'aigua residual tractada i les condicions d'operació del reactor biològic. En aquest sentit, Sözen *et al.* (1996) estimen el valor de  $\mu_{AO}-b_{AO}$  ( $20^\circ\text{C}$ ) en el rang  $0.24-0.52 \text{ d}^{-1}$  quan treballen amb aigües residuals urbanes i en  $0.56-0.63 \text{ d}^{-1}$  quan ho fan amb aigües residuals d'un escurador. També, Katehis *et al.* (2002) quantifiquen la velocitat neta de nitrificació en un sistema totalment aerobi i 20 dies de TRH en  $0.36 \text{ d}^{-1}$  i constaten que operar amb TRH = 8 dies comporta un augment en aquesta velocitat de l'ordre d'un 20%. Referències més generalistes com són els models ASMx (Henze *et al.*, 2000) o Wiesmann (1994) proposen valors de  $\mu_{AO}$  ( $20^\circ\text{C}$ ) de  $1.00 \text{ d}^{-1}$  (assumint que la nitrificació està limitada per la nitritació) i  $0.77 \text{ d}^{-1}$ , respectivament.



**Figura 4.14.** Ajust per a la determinació de  $\mu_{AO}$  (Rep. 2).

Coeficient de saturació per a l'amoníac ( $K_{NH_3}^{AO}$ )

D'acord amb els assajos respiromètrics efectuats (Figura 4.15), el coeficient de saturació per al substrat dels organismes oxidants de l'amoní s'ha estimat en  $0.054 \pm 0.003$  mg N-NH<sub>3</sub> l<sup>-1</sup> ( $1.41 \pm 0.08$  mg N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> l<sup>-1</sup> a pH 8.00 i 20°C). Donat que el coeficient de saturació s'ha calculat en base a amoníac, el seu valor es pot considerar independent de la temperatura i el pH del medi. Hellinga *et al.* (1999) van demostrar que, en cas de considerar aquest coeficient en relació a la concentració total d'amoní  $S_{NH_4}$ , el seu valor disminueix clarament en augmentar el pH. Aquesta tendència no va ser observada en cas de considerar com a substrat l'amoníac. En les condicions de pH i temperatura testades, el valor proposat en els models ASMx (Henze *et al.*, 2000) per a la biomassa autòtrofa (1 mg N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> l<sup>-1</sup>) equival a 0.038 mg N-NH<sub>3</sub> l<sup>-1</sup>. Similar valor proposa Wiesmman (1994) amb 0.028 mg N-NH<sub>3</sub> l<sup>-1</sup>. Valors força més elevats han estat mesurats en sistemes d'alta càrrega, on els microorganismes no són seleccionats per la seva afinitat al substrat (Hellinga *et al.*, 1999; Van Hulle *et al.*, 2004).


 Figura 4.15. Ajust realitzat per a l'estimació de  $K_{NH_3}^{AO}$  (Rep.1).

 Velocitat de lisi ( $b_{AO}$ )

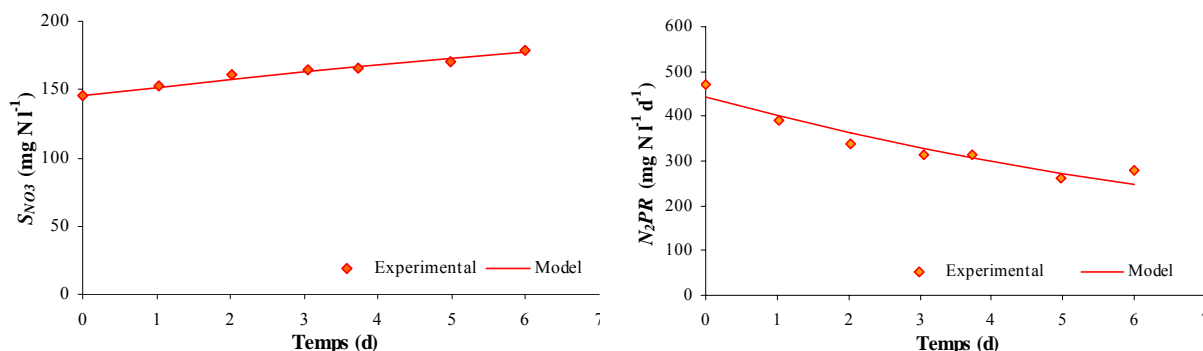
Sota condicions estrictament aeròbies, el valor de  $b_{AO}$  (20°C) s'ha estimat en  $0.08 \pm 0.03$  d<sup>-1</sup> (Taula 4.22, Figura 4.16). Valors similars als aquí mesurats han estat reportats, per exemple, per Katehis *et al.* (2002)  $-0.09$  d<sup>-1</sup>. Valors més elevats per a fangs activats han estat proposats per diferents autors, com per exemple:  $0.21$  d<sup>-1</sup> (Salem *et al.*, 2006),  $0.19$  d<sup>-1</sup> (Dold *et al.*, 2005) o  $0.15$  d<sup>-1</sup> (Henze *et al.*, 2000).

 Taula 4.22. Resultats de l'assaig per a la determinació de  $b_{AO}$  a 20°C.

Rep.	$k_2$ (mg N l <sup>-1</sup> d <sup>-1</sup> )	$R^2_{-b_{AO}}$	$X_{AO,0}/Y_{AO}$ (mg N l <sup>-1</sup> )	$b_{AO}$ (d <sup>-1</sup> )
1	6.66	0.916	895	0.11
2	8.16	0.930	1091	0.06
3	6.79	0.919	907	0.06
<b>Mitjana</b>				0.08
<b>Desviació</b>				0.03

D'acord amb el mètode utilitzat en aquest treball per a determinar la velocitat màxima de creixement de  $X_{AO}$ , estimar correctament  $b_{AO}$  resulta fonamental per tal de quantificar correctament el seu valor. Salem *et al.* (2006) van concloure que les característiques del medi

condicionaran els valors de  $b_{AO}$ , essent d'esperar valors més elevats en cas de treballar amb substrats 'reals' que amb sintètics. Aquests autors també plantegen la no existència de diferències significatives entre  $b_{AO}$  i  $b_{NO}$  sota les mateixes condicions d'operació. Donades les evidències de què la constant de lisi dels organismes oxidants de l'amoni pren un valor més petit en condicions anòxiques que en condicions aeròbies (Gujer *et al.*, 1999; Siegrist *et al.*, 1999; Salem *et al.*, 2006), en aquesta tesi s'ha considerat que, en absència d'aeració, el valor de  $b_{AO}$  experimenta una disminució del 50%. Finalment, l'activitat de certs predadors (protozous, rotífers, etc.) influirà en la velocitat de lisi de  $X_{AO}$ , preveient-se màxima en cas de tractar substrats 'reals' en condicions aeròbies.



**Figura 4.16.** Ajustos per a la determinació de  $b_{AO}$ . *Esquerra:* Evolució dels nitrats en el reactor de mort. *Dreta:* Evolució de la velocitat de nitrificació en el reactor de mesura (Rep. 1).

### Transferència líquid-gas

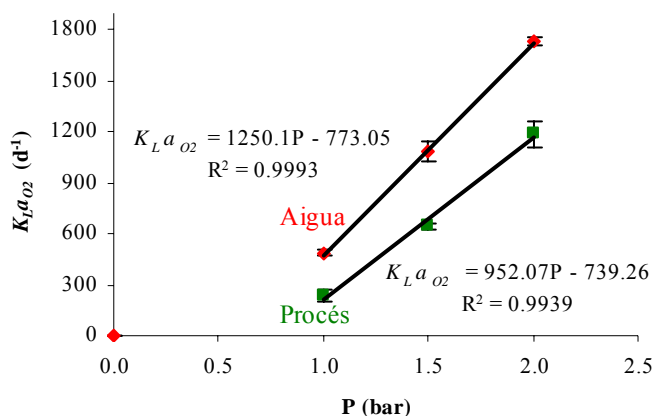
#### Coeficient de transferència de l'oxigen ( $K_L a_{O_2}$ )

Els experiments en el reactor SBR per a la determinació d'aquest paràmetre s'han realitzat considerant un volum de reacció ( $V$ ) constant igual a 20 litres. Fixades les condicions experimentals, una variació de  $V$  influiria en l'àrea interfacial específica ( $a = A/V$ ) i, per tant, en el valor del coeficient de transferència de l'oxigen. A simbolitza l'àrea a través de la qual es produeix la transferència (Hsieh, 1991). Donada la poca altura de columna d'aigua dins el reactor ( $H < 0.5$  m), no s'ha realitzat cap tipus de correcció per tal de considerar el seu efecte. La correcta estimació dels coeficients de transferència dels altres gasos considerats en el model ( $CO_2$ ,  $N_2$  i  $NH_3$ ) també depèn de la mesura acurada d'aquest paràmetre.

La Figura 4.17 mostra com, en el rang de pressions 1.0-2.0 bar, el coeficient de transferència de l'oxigen augmenta linealment amb la pressió de subministrament de l'aire. D'acord amb els resultats obtinguts, una pressió d'aeració suficientment baixa podria implicar la pèrdua d'aquesta linealitat. Aquest comportament és coherent amb algunes observacions reportades per van't Riet i Tramper (1991). Cal notar que, si extrapoléssim les rectes resultants de l'ajust lineal de les dades, aquestes no passarien per l'origen d'ordenades.

Fixada la pressió, el valor de  $K_L a_{O_2}$  depèn clarament de la naturalesa del medi airejat: aigua o fangs endògens. Aquesta diferenciació segons la tipologia del medi també es fa evident quan s'avalua la variació en el valor del paràmetre provocada per una modificació en la pressió de treball (les rectes que es presenten en la Figura 4.17 no són paral·leles). La Taula 4.23 mostra els valors dels paràmetres  $\alpha$  i  $\beta$ , calculats respectivament per a  $K_L a_{O_2}$  i  $S_{O_2}^*$ , com a quocient entre els valors mesurats en airejar fangs endògens i aigua. L'anàlisi de variances revela que  $\beta$  no depèn de la pressió de subministrament (nivell de significació 0.03), amb un valor mig de

$\beta = 0.81 \pm 0.04$ . En el cas de  $\alpha$ , en canvi, i a aquest nivell, sí s'observen diferències significatives en funció de la pressió. Aquesta darrera conclusió sembla estar en la línia de treballs com els de Hebrard *et al.* (2000).



**Figura 4.17.** Dependència del coeficient de transferència de l'oxigen vers la pressió d'aeració a 20°C.

En condicions habituals de procés (calibratge), la pressió de subministrament d'aire al reactor es va fixar en 1.1 bar mitjançant manoreductor manual. En estat ON de l'electrovàlvula d'aeració, el valor del coeficient de transferència d'oxigen a 20°C s'estima en aproximadament 300 d<sup>-1</sup>. En el cas de mantenir el reactor en agitació i interrompre l'aeració (electrovàlvula en estat OFF,  $P = 0$  bar), ja sigui per controlar l'aeració durant una etapa aeròbia o bé per mantenir condicions anòxiques,  $K_{LaO_2}$  pren un valor de  $2.1 \pm 0.3$  d<sup>-1</sup>.

**Taula 4.23.** Valors dels paràmetres  $\alpha$  i  $\beta$  en funció de la pressió d'aeració (mitjana  $\pm$  desviació).

Pressió (bar)	$\alpha$	$\beta$
1.0	$0.48 \pm 0.06$	$0.77 \pm 0.01$
1.5	$0.60 \pm 0.01$	$0.83 \pm 0.01$
2.0	$0.68 \pm 0.03$	$0.84 \pm 0.04$

### 4.4.3. Paràmetres estequiomètrics

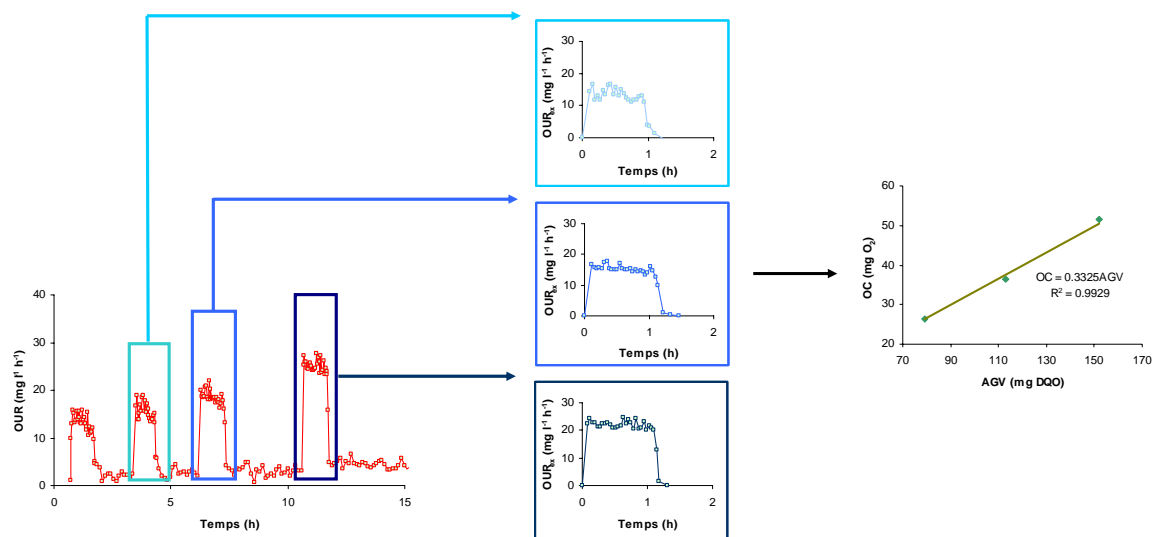
#### *Coefficient de conversió per als organismes heteròtrofs en condicions aeròbies ( $Y_H$ )*

Aquest paràmetre permet quantificar la biomassa heteròtrofa formada per unitat de substrat orgànic degradat. Segons posava de manifest l'anàlisi de sensibilitat, el model presenta una sensibilitat molt alta al seu valor, afectant entre altres el consum d'oxigen i les velocitats de procés.

El procediment seguit per a la seva determinació experimental s'il·lustra en la Figura 4.18. En un assaig respiromètric, diferents quantitats d'un substrat sintètic (mescla de AGV) van ser adicionades de forma seqüencial a uns fangs. Les parelles de valors obtingudes del tipus:oxigen consumit (OC) vs. substrat degradat (AGV) van permetre la construcció d'una recta de pendent  $m = 1 - Y_H$ . Una primera addició de substrat pretenia afavorir l'adaptació de la biomassa a les condicions experimentals, sense ser considerada a efectes de càlcul.

El valor de  $Y_H$  varia en funció de la naturalesa del substrat i els microorganismes que el degraden. En aquest treball, el valor del coeficient de conversió aerobi dels organismes heteròtrofs s'estima com a mitjana de tres repeticions (Taula 4.24) i pren un valor de  $Y_H =$

$0.65 \pm 0.02 \text{ g DQO}_{\text{biomassa}} \text{ g}^{-1} \text{ DQO}_{\text{substrat}}$ . Aquest valor es troba dins el rang (0.63-0.67) establert per defecte en els models ASMx i també dins el rang (0.55-0.68) estimat per Boursier *et al.* (2004) en cas de tractar purins de porc. D'acord amb aquesta darrera referència, i també amb Sollfrank i Gujer (1991), en les condicions habituals de treball el valor d'aquest paràmetre es pot considerar independent de la temperatura i el pH.



**Figura 4.18.** Procediment experimental aplicat per tal d'estimar el paràmetre estequiomètric  $Y_H$  (Rep. 3).

En cas que el fenomen d'emmagatzematge de substrat per part de la biomassa hagués interferit en aquesta determinació, serien d'esperar valors de  $Y_H$  més elevats. Serveixi com a exemple el cas de Dircks *et al.* (1999), que utilitzant àcid acètic com a substrat, reporta un valor de 0.71. Si enlloc d'estimar  $Y_H$  en base a observacions respiromètriques es consideressin arguments termodinàmics, seria d'esperar un valor inferior. En aquests sentit, van Loosdrecht *et al.* (1997) proposen un valor aproximat de  $0.50 \text{ g DQO g}^{-1} \text{ DQO}$ , vàlid per a un ampli rang d'organismes i substrats.

**Taula 4.24.** Resultats de la determinació del paràmetre  $Y_H$  ( $\text{g DQO}_{\text{biomassa}} \text{ g}^{-1} \text{ DQO}_{\text{substrat}}$ ).

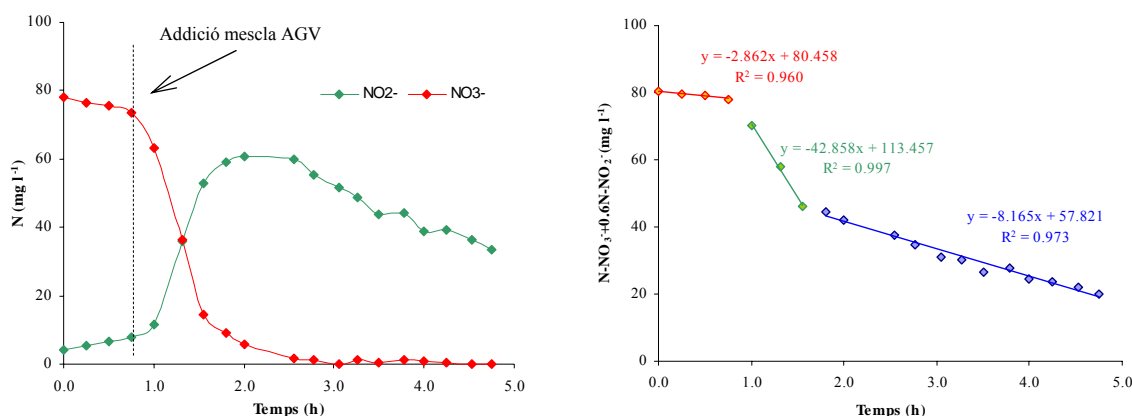
Rep.	$S_0/X_0$ ( $\text{g DQO}_B \text{ g}^{-1} \text{ SSV}$ )	$X_0$ ( $\text{mg SSV l}^{-1}$ )	m	$R^2$	$Y_H$
1	0.03-0.07	1555	0.3487	0.999	0.65
2	0.04-0.08	1375	0.3751	0.999	0.62
3	0.03-0.06	1752	0.3325	0.993	0.67
<b>Mitjana</b>					0.65
<b>Desviació</b>					0.02

#### Factor reductor del coeficient de conversió per als organismes heteròtrofs en condicions anòxiques ( $\eta_{YH}$ )

En models de fangs activats tradicionalment acceptats per la comunitat científica tals com el ASM1/2/2d s'assumeix que el valor de  $Y_H$  és independent de les condicions anòxiques/aeròbiques del medi. Considerant el balanç energètic d'ambdues situacions es pot comprovar que aquesta assumpció no és justificable, amb clares evidències de què  $Y_H$  experimenta una reducció quan la biomassa creix en medi anòxic (Orhon *et al.*, 1996). Aquest fet és especialment rellevant en aquells casos en què es pretén modelitzar la desnitrificació a partir de substrats amb una baixa relació  $\text{DQO}_B/\text{N}_{\text{nitrificable}}$ . No considerar el

factor reductor  $\eta_{YH}$  pot conduir a previsions errònies d'una desnitrificació incompleta (Boursier *et al.*, 2004).

En el cas estudiat,  $\eta_{YH}$  ha pres un valor de  $0.82 \pm 0.03$  ( $Y_{H,ANOX} = 0.53 \pm 0.02$ ). Autors com Orhon *et al.* (1996), Boursier *et al.* (2004) o Muller *et al.* (2004) proposen valors similars. Segons mostra la Figura 4.19, el perfil de les formes oxidades de nitrogen durant un determinat assaig es pot dividir en tres trams diferents: i) fangs endògens abans d'addicionar el substrat orgànic, ii) activitat desnitrificant màxima, iii) fangs endògens després d'addicionar el substrat orgànic. A la vista dels resultats, l'activitat endògena en l'etapa iii) és superior a l'activitat durant l'etapa i). Aquest fet seria atribuïble a què, una vegada exhaurit  $S_S$  del medi, el procés de desnitrificació continua a partir de substrats orgànics prèviament acumulats per part de la biomassa heteròtrofa.



**Figura 4.19.** Assaig per a la determinació de  $\eta_{YH}$ . *Esquerra:* evolució temporal de nitrats i nitrits. *Dreta:* determinació de la velocitat de desnitrificació (Rep. 3).

#### Factors de conversió de les equacions de conservació

Finalment, la Taula 4.25 mostra el valor dels factors de conversió corresponents a la FLP estimats per a  $S_I$ ,  $S_S$ ,  $X_I$  i  $X_S$  en termes de C, N i P. En el cas del fòsfor, s'assumeix que la fracció particulada es troba exclusivament en forma orgànica.

**Taula 4.25.** Factors de conversió estimats per a les equacions de conservació del C, N i P.

Paràmetre	C	N	P
$i_{2SI}$	0.28	0.03	0.00
$i_{2SS}$	0.38	0.03	0.00
$i_{2XI}$	0.32	0.03	0.03
$i_{2XS}$	0.32	0.03	0.03

## 4.5. TRACTAMENT EN EL SBR DURANT EL CALIBRATGE

### Substrat

Durant el període de calibratge, i amb el propòsit de possibilitar una completa desnitrificació, la FLP alimentada al SBR era enriquida amb metanol. La quantitat de matèria orgànica aportada amb aquest suplement equivalia aproximadament al 25% de la  $DQO_B$  introduïda al reactor. Aquesta aportació orgànica addicional permetia augmentar la relació  $DQO_B/N_{nitrificable}$  del substrat de 4.5 fins a 6.0.

Per tal de minimitzar la degradació aeròbia dels substrats orgànics, minuts abans de finalitzar una etapa òxica s'aturava l'aeració, habilitant el consum de l'oxigen dissolt residual per la pròpia activitat endògena de la biomassa. D'acord amb aquesta operativa, tot el C-orgànic introduït en el sistema durant l'empenat restava disponible per al procés de desnitrificació.

### Efluent líquid

La reducció de ST aconseguida amb el tractament en la fase líquida ha estat del 59% (Taula 4.26). Els SST pràcticament han estat eliminats per complet i, per tant, els sòlids presents en el líquid efluent es troben bàsicament dissolts. D'aquests sòlids, la fracció majoritària és inorgànica, atorgant al líquid una elevada CE ( $8.3 \text{ dS m}^{-1}$ ). La reducció de la DQO s'ha xifrat en un 98%, amb una concentració residual a l'efluent de  $458 \text{ g O}_2 \text{ m}^{-3}$ . Es tracta d'una DQO soluble atribuïble a molècules orgàniques recalcitrants que transfereixen al líquid una intensa tonalitat groga (Bortone *et al.*, 1992).

Les elevades concentracions de  $\text{N}_{\text{TK}}$  i  $\text{N-NH}_4$  en la FLP no han impedit el correcte funcionament de la unitat de tractament. El nitrogen amoniacal ha estat completament oxidat i tan sols un 1% del nitrogen orgànic inicial ha romàs en la en la fase líquida resistint al tractament. Pel que fa a les formes oxidades de nitrogen, no s'ha produït acumulació dins el reactor. La concentració de nitrats en l'efluent ha estat de  $40 \text{ mg N l}^{-1}$ . Així doncs, l'eficiència global d'eliminació de nitrogen ha assolit pràcticament el 99%.

**Taula 4.26.** Eficiències d'eliminació de la fase líquida aconseguides en el SBR ( $\text{CV} = 100 \text{ mg N-NH}_4 \text{ l}^{-1} \text{ d}^{-1}$ ).

Paràmetre	Unitats	FLP	Efluent	Eficiència (%)
ST	$\text{g l}^{-1}$	24.9	10.2	59.0
CE	$\text{dS m}^{-1}$	18.2	8.3	54.4
DQO	$\text{mg l}^{-1}$	30072	458	98.5
N	$\text{mg l}^{-1}$	3434	57	98.3
P	$\text{mg l}^{-1}$	722	237	67.2
K	$\text{mg l}^{-1}$	1652	1611	2.5
Ca	$\text{mg l}^{-1}$	1095	64	94.2
Mg	$\text{mg l}^{-1}$	302	114	62.3

Un 67% del fòsfor inicialment contingut en la FLP ha estat transferit als fangs. El fòsfor present a l'efluent ( $237 \text{ mg P l}^{-1}$ ) es troba totalment en forma d'ortofosfat, superant el contingut inicial de la FLP ( $75 \text{ mg P l}^{-1}$ ). A la vista d'aquests resultats, el tractament ha tingut un efecte de mineralització i/o solubilització sobre el fòsfor.

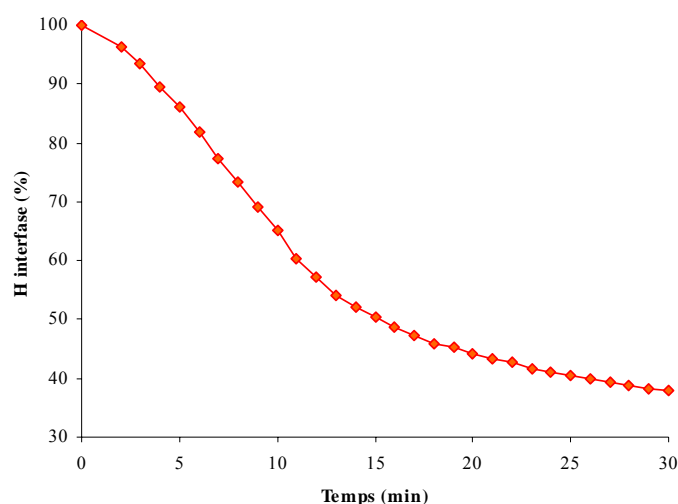
Finalment, el tractament també ha comportat l'acumulació en els fangs d'una part dels metalls continguts en la FLP. En aquest estudi es disposa de dades relatives a K (2%), Ca (94%) i Mg (62%). Destaca el comportament diferencial observat en el cas del K respecte al Ca i el Mg. L'acumulació del potassi en els fangs ha estat testimonial mentre que, per al calci i el magnesi les transferències a la fase sòlida han estat destacables. Una concentració prou elevada de K, equivalent als valors mesurats, podria deteriorar un procés de fangs activats, afavorint un augment en la  $\text{DQO}_s$  de l'efluent (Murthy i Novak, 1998). L'efecte del potassi, però, no és comparable amb el d'altres ions monovalents com el sodi, el qual, pot afectar a la capacitat de decantació dels fangs (Higgins i Novak, 1997; Murthy i Novak, 1998).



## Fangs

El contingut en sòlids suspesos volàtils dins el reactor ha estat comprès entre 7 i 9 g SSV l<sup>-1</sup> amb un quocient SSV/SST de l'ordre del 75%. El valor d'aquesta relació dona idea d'un grau considerable de mineralització dels fangs.

Durant el calibratge i en condicions rutinàries, el reactor SBR operava sense etapa de decantació. Al final d'un cicle de tractament s'extreia líquid mescla per tal de recuperar el líquid tractat i controlar l'edat cel·lular simultàniament. De forma manual es corregia el diferencial entre volums donat que  $TRH \neq TRC$ . Malgrat aquest fet, en aquelles situacions en què ha estat avaluada, la capacitat de sedimentació dels fangs biològics va ser correcta. A mode d'exemple, la Figura 4.20 mostra una corba de decantació dels fangs dins el reactor SBR. D'acord amb aquesta corba, als 30 minuts de decantació, el volum ocupat pels fangs es corresponia al 38% del volum màxim de reacció ( $V_{30} = 380 \text{ ml l}^{-1}$  i  $IVF = 37 \text{ ml g}^{-1} \text{ SST}$ ).



**Figura 4.20.** Corba de decantació dels fangs en el reactor SBR.

A nivell orientatiu, els fangs finalment purgats del sistema tenien una composició mitjana, expressada sobre mostra fresca, de: 2.26% ST, 1.55% DQO<sub>T</sub> i 0.06% N<sub>TK</sub>.

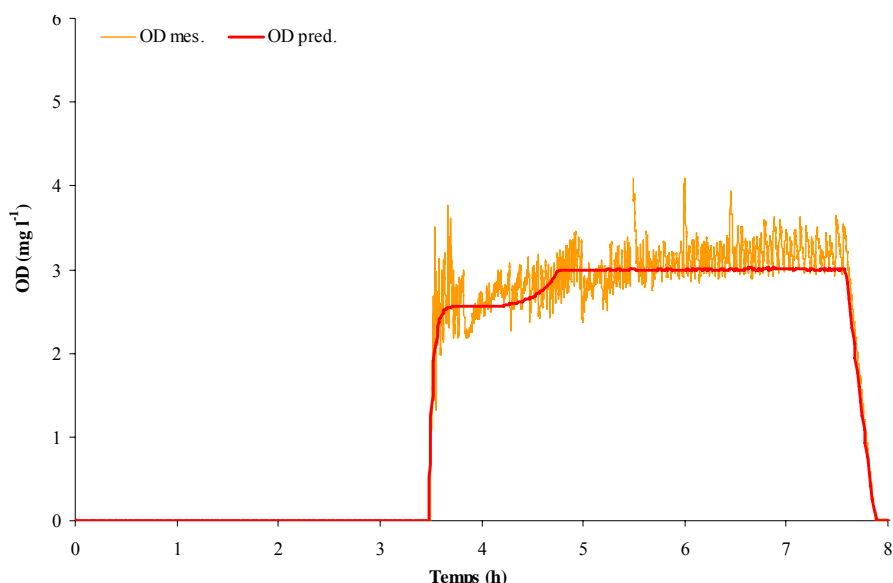
## Dinàmica de components

L'evolució de les components: oxigen dissolt (OD), potencial redox (ORP) i pH (+ temperatura) era enregistrada i monitoritzada a temps real pel programari informàtic de control del SBR. De fet, una possible estratègia per tal d'optimitzar el cicle de tractament seria la d'interpretar aquestes evolucions a temps real (Ra *et al.*, 1998; Kishida *et al.*, 2003; Vives, 2004) enlloc d'operar el reactor en base a temporitzacions.

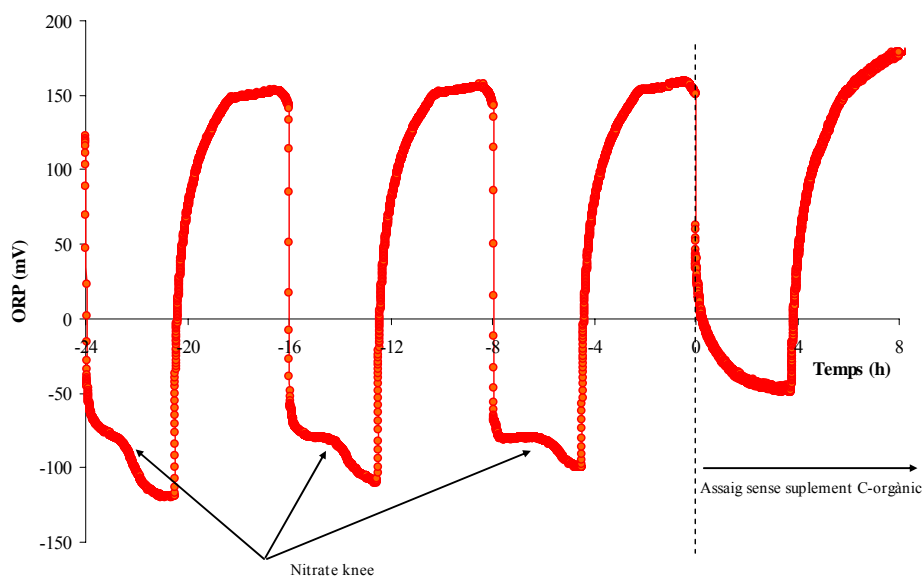
En quant a l'oxigen dissolt (Figura 4.21), el seu valor durant les etapes aeròbies s'ajustava a un valor de consigna (SP) mitjançant controlador PID.

En el cas del potencial redox, segons detalla Vives (2004) per a un procés de NDN, serien d'esperar dos punts crítics en la seva evolució: *Nitrate knee* (punt d'inflexió en condicions anòxiques que indica el final de la desnitrificació) i  $\alpha_{ORP}$  (punt d'inflexió en condicions aeròbies que indica el final de la nitrificació). En les condicions d'operació del reactor mantingudes durant el calibratge,  $\alpha_{ORP}$  no ha aparegut. L'estratègia d'aeració adoptada podria

justificar-ho. També altres autors com Poo *et al.* (2005) ja havien detectat aquesta situació tractant purins de porc. La Figura 4.22 també mostra com, la corba del ORP no reproduceix el *nitrate knee* en cas de no suplementar carboni orgànic durant la desnitrificació.



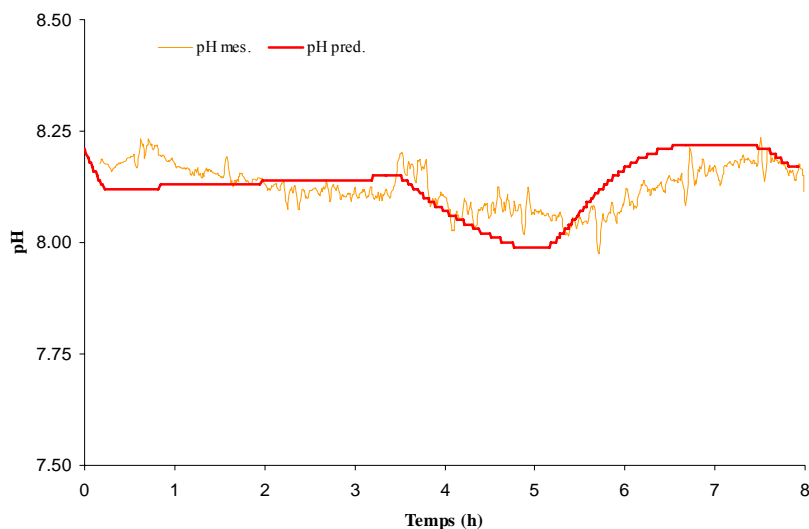
**Figura 4.21.** Evolució de l'oxigen dissolt durant un subcicle de 8 hores, considerant un cabal d'aeració variable ( $SP = 3 \text{ mg O}_2 \text{ l}^{-1}$ ).



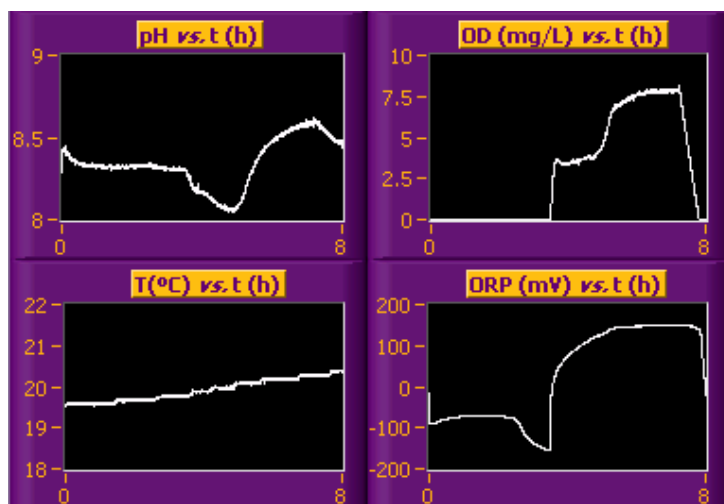
**Figura 4.22.** Evolució del ORP en reiterats subcicles amb cabal d'aeració variable. Limitacions de carboni orgànic condicionen la desnitrificació, fenomen interpretable a partir de la no aparició del *Nitrate knee*.

El pH no experimentava grans oscil·lacions durant el tractament, quedant acotat en el rang 8.00-8.25 (Figura 4.23). Un medi amb una capacitat tampó considerable justifica aquesta estabilitat. Durant la desnitrificació no s'observava l'augment de pH esperat d'acord amb les bases teòriques del procés. Pel que fa a l'etapa aeròbia, la nitrificació comportava una tímida davallada en el valor del pH, fins assolir el *ammonia valley* (final de la nitrificació). A partir d'aquest moment, el pH es recuperava degut al *stripping* del  $\text{CO}_2$  (Vives, 2004).

Possiblement, la previsió de l'evolució del pH mitjançant simulació milloraria si el model fos capaç de predir fenòmens col·laterals d'adsorció o solubilització de metalls. L'escalat del sistema (laboratori) podria també interferir en el perfil de la corba del pH. Limitar l'aeració mitjançant l'establiment d'un punt de consigna afecta als processos de transferència de gasos, i per tant, a l'evolució del pH. En aquest sentit, la Figura 4.24 mostra les lectures de les sondes durant un subcicle, coincidint amb un període en què el reactor va ser operat sense limitació en l'aeració. Notar com, en aquesta situació, la dinàmica del pH era més pronunciada. En quant al potencial redox, el punt  $\alpha_{ORP}$  tampoc apareixia.



**Figura 4.23.** Evolució del pH durant un subcicle de 8 hores, considerant un cabal d'aeració variable ( $SP = 3 \text{ mg O}_2 \text{ l}^{-1}$ ).

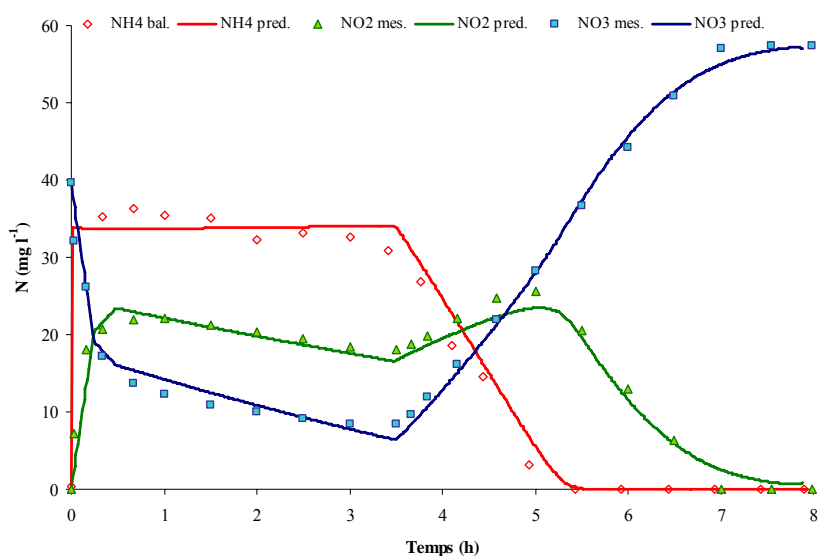


**Figura 4.24.** Evolució dels paràmetres monitoritzats *on-line* durant un subcicle de 8 hores, amb el reactor operant amb un cabal d'aeració constant.

En relació a les diferents formes de nitrogen, la Figura 4.25 mostra la seva evolució ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^-$  i  $\text{NO}_3^-$ ) durant un subcicle en què no es va realitzar aportació addicional de carboni orgànic al reactor. El comportament observat constata que la FLP utilitzada no contenia suficient carboni orgànic biodegradable per tal de possibilitar una desnitrificació completa en les condicions d'operació descrites. També s'observa que, recent establertes condicions anòxiques, el nitrat és bàsicament reduït a nitrit, acumulant-se aquest darrer en el sistema

sense passar a forma gasosa. Altres autors ja havien reportat anteriorment la preferència del nitrat respecte el nitrit com a acceptor final d'electrons durant la desnitrificació en presència de determinats àcids grassos volàtils, com per exemple l'àcid acètic (van Rijn *et al.*, 1996; Glass i Silverstein, 1998).

La velocitat específica de desnitrificació en el subcicle estudiat es va quantificar en  $3.4 \text{ g N-NO}_3^- \text{ kg}^{-1} \text{ SSV h}^{-1}$  durant els moments inicials de màxima activitat, disminuint fins als  $0.4 \text{ g N-NO}_3^- \text{ kg}^{-1} \text{ SSV h}^{-1}$  a partir de l'hora de tractament. Pel que fa a la velocitat específica de nitrificació, aquesta es va quantificar en  $2.2 \text{ g N-NO}_3^- \text{ kg}^{-1} \text{ SSV h}^{-1}$ . Totes les velocitats indicades en aquest paràgraf estan referides a  $20^\circ\text{C}$  i inclouen la corresponent correcció per l'efecte de l'acumulació de nitrits d'acord amb Sözen *et al.* (1999).



**Figura 4.25.** Evolució de les espècies nitrogenades ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^-$  i  $\text{NO}_3^-$ ) durant un subcicle de 8 hores en què no es va realitzar aportació addicional de carboni orgànic.

## 4.6. SÍNTESI DE COEFICIENTS I VALORS INICIALS

Les Taules 4.27 i 4.28 recullen el valor dels paràmetres cinètics i estequiomètrics inclosos en el model MONPURDIS, per a la simulació del tractament de FLP en un SBR. Els factors de conversió de les equacions de conservació es troben en la Taula 4.25 (C, N i P) a excepció dels corresponents als SST. Per a aquesta component, el valor dels coeficients s'ha agafat per defecte de Henze *et al.* (1995a). Es considera que el pH òptim de creixement dels microorganismes és de 8.00.

També, la Taula 4.29 mostra els valors inicials (FLP) de les components del model. En el cas del líquid mescla, el valor inicial de les components s'ha estimat mitjançant modelització d'acord amb el règim d'operació, una vegada assolides condicions estables de funcionament. La salinitat (SAL) del líquid mescla s'estima en 6 (PSS, *Practical Salinity Scale*) d'acord amb APHA *et al.* (1995).

Taula 4.27. Valors per als paràmetres cinètics del model (20°C).

Paràmetre	Unitats	Valor	Referència
<b>Hidròlisi</b>			
$K_h$	d <sup>-1</sup>	4.14	Aquest estudi
$\eta_{NO_{x,1}}$	-	0.75	Aquest estudi
$K_{O_2}^H$	mg O <sub>2</sub> l <sup>-1</sup>	0.01	Aquest estudi
$K_X$	g DQO g <sup>-1</sup> DQO	0.17	Aquest estudi
<b>Organismes heteròtrofs</b>			
$\mu_H$	d <sup>-1</sup>	4.16	Aquest estudi
$\eta_{NO_{x,2}}$	-	0.62	Aquest estudi
$\eta_{NO_{x,3}}$	-	0.25	Aquest estudi
$K_{O_2}^H$	mg O <sub>2</sub> l <sup>-1</sup>	0.01	Aquest estudi
$K_S$	mg DQO l <sup>-1</sup>	0.79	Aquest estudi
$K_{NO_2}$	mg N l <sup>-1</sup>	0.12	Wiesmann (1994)
$K_{NO_3}$	mg N l <sup>-1</sup>	0.50	Henze <i>et al.</i> (1987)
$K_{pH}^H$	-	167	Dosta <i>et al.</i> (2005)
$b_H$	d <sup>-1</sup>	0.17	Aquest estudi
$\eta_{NO_{x,4}}$	-	0.50	Gujer <i>et al.</i> (1999)
<b>Organismes autòtrofs</b>			
$\mu_{AO}$	d <sup>-1</sup>	0.71	Aquest estudi
$K_{O_2}^{AO}$	mg O <sub>2</sub> l <sup>-1</sup>	0.30	Wiesmann (1994)
$K_{NH_3}^{AO}$	mg N l <sup>-1</sup>	0.05	Aquest estudi
$K_{I,NH_3}^{AO}$	mg N l <sup>-1</sup>	93.1	Carrera (2001)
$K_{I,HNO_2}^{AO}$	mg N l <sup>-1</sup>	0.20	Hellinga <i>et al.</i> (1998)
$K_{pH}^{AO}$	-	14	Dosta <i>et al.</i> (2005)
$b_{AO}$	d <sup>-1</sup>	0.08	Aquest estudi
$\mu_{NO}$	d <sup>-1</sup>	0.76	Marsili-Libelli <i>et al.</i> (2001)
$K_{O_2}^{NO}$	mg O <sub>2</sub> l <sup>-1</sup>	1.10	Wiesmann (1994)
$K_{HNO_2}^{NO}$	mg N l <sup>-1</sup>	3.0 10 <sup>-5</sup>	Wett i Rauch (2003)
$K_{I,NH_3}^{NO}$	mg N l <sup>-1</sup>	5.00	Marsili-Libelli <i>et al.</i> (2001)
$K_{I,HNO_2}^{NO}$	mg N l <sup>-1</sup>	0.02	Carrera <i>et al.</i> (2004)
$K_{pH}^{NO}$	-	14	-
$b_{NO}$	d <sup>-1</sup>	0.08	-
<b>Precipitació química</b>			
$K_{PRE,CAL}$	d <sup>-1</sup>	50	Musvoto <i>et al.</i> (2000)
$K_{PRE,MAG}$	d <sup>-1</sup>	50	Musvoto <i>et al.</i> (2000)
$K_{PRE,FCA}$	d <sup>-1</sup>	350	Musvoto <i>et al.</i> (2000)
$K_{PRE,EST}$	d <sup>-1</sup>	3000	Musvoto <i>et al.</i> (2000)
<b>Transferència líquid-gas</b>			
$K_L^{a_{O_2,aer}}$	d <sup>-1</sup>	300	Aquest estudi
$K_L^{a_{O_2,anox}}$	d <sup>-1</sup>	2	Aquest estudi

**Taula 4.28.** Valors per als paràmetres estequiomètrics del model.

Paràmetre	Unitats	Valors	Referència
<b>Hidròlisi</b>			
$f_{SI}$	g DQO g <sup>-1</sup> DQO	0.00	Henze <i>et al.</i> (1995a)
<b>Organismes heteròtrofs</b>			
$Y_H$	g DQO g <sup>-1</sup> DQO	0.65	Aquest estudi
$\eta_{YH}$	-	0.82	Aquest estudi
$f_{XI}$	g DQO g <sup>-1</sup> DQO	0.08	Aquest estudi
<b>Organismes autòtrofs</b>			
$Y_{AO}$	g DQO g <sup>-1</sup> N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.21	Wiesmann (1994)
$Y_{NO}$	g DQO g <sup>-1</sup> N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0.03	Wiesmann (1994)
$f_{XI}$	g DQO g <sup>-1</sup> DQO	0.10	Henze <i>et al.</i> (1995a)

**Taula 4.29.** Valors inicials de les components del model (FLP).

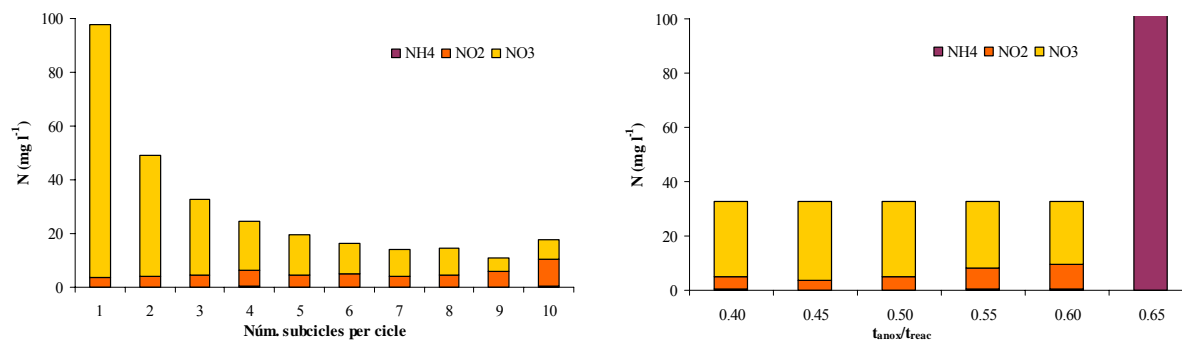
Components	Unitats	FLP
$S_{O2}$	mg O <sub>2</sub> l <sup>-1</sup>	0
$S_{CI}$	mg C l <sup>-1</sup>	822
$S_I$	mg DQO l <sup>-1</sup>	412
$S_S$	mg DQO l <sup>-1</sup>	3246
$S_{NH4}$	mg N l <sup>-1</sup>	2590
$S_{NO2}$	mg N l <sup>-1</sup>	0
$S_{NO3}$	mg N l <sup>-1</sup>	0
$S_{N2}$	mg N l <sup>-1</sup>	15
$S_{PO4}$	mg P l <sup>-1</sup>	75
$S_{Ca}$	mg Ca l <sup>-1</sup>	86
$S_{Mg}$	mg Mg l <sup>-1</sup>	6
$S_Z$	mol Z <sup>+</sup> l <sup>-1</sup>	3.78 10 <sup>-2</sup>
$S_H$ (pH)	mol H <sup>+</sup> l <sup>-1</sup> (-)	1.31 10 <sup>-8</sup> (8.01)
$X_I$	mg DQO l <sup>-1</sup>	16293
$X_S$	mg DQO l <sup>-1</sup>	10031
$X_H$	mg DQO l <sup>-1</sup>	90
$X_{AO}$	mg DQO l <sup>-1</sup>	0
$X_{NO}$	mg DQO l <sup>-1</sup>	0
$X_{SST}$	mg SST l <sup>-1</sup>	17700
$V_L$	l	-

## 4.7. OPTIMITZACIÓ DEL CICLE DE TRACTAMENT I VALIDACIÓ DEL MODEL

### *Optimització del cicle de tractament*

Una vegada en disposició del model calibrat, es pretén optimitzar el cicle de tractament del SBR mantenint la seva durada en 24 hores, la càrrega amoniacal aplicada en 100 mg N l<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup> i l'operació d'un subcicle segons la seqüència: emplenat - reacció anòxica - reacció aeròbia. En aquest sentit, tot mantenint l'estratègia d'aeració en condicions aeròbies ( $Q_{aire} \neq cte$ , SP de

3 mg O<sub>2</sub> l<sup>-1</sup>, controlador PID) i el suplement orgànic (25% DQO<sub>B</sub>), la Figura 4.26 mostra el contingut en nitrogen (amoni, nitrit i nitrat) de l'efluent previst pel model d'acord amb el nombre de subcicles per cicle (NSC) considerats, o bé, segons el quocient entre el temps d'anòxia i el temps de reacció global ( $t_{anox}/t_{reac}$ ). Fixada la fracció de temps de reacció destinada a desnitrificació, a mesura que augmenta el nombre de fases de nitrificació-desnitrificació disminueix el contingut en nitrogen de l'efluent, augmentant però la relació N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup>/N-NO<sub>X</sub><sup>-</sup>. També, per a un determinat NSC, un increment de la relació  $t_{anox}/t_{reac}$  implica un augment del quocient N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup>/N-NO<sub>X</sub><sup>-</sup>, amb una major sensibilitat a mesura que augmenta el NSC considerat.



**Figura 4.26.** Simulacions per a un cabal d'aeració variable (SP 3 mg O<sub>2</sub> l<sup>-1</sup>), considerant suplement orgànic. **Esquerra:** N en efluent segons NSC ( $t_{anox}/t_{reac} = 0.435$ ). **Dreta:** N en efluent segons quocient  $t_{anox}/t_{reac}$  (NSC = 3).

Donada la limitació del baix contingut orgànic biodegradable en la FLP, i havent constatat mitjançant simulació que no és possible trobar un cicle de tractament que permeti una NDN convencional completa via nitrat, es planteja l'alternativa de realitzar el procés via nitrit per tal de reduir els requeriments orgànics del procés. Per aconseguir-ho, es proposa una metodologia basada en el control de l'aeració (Smith i Evans, 1982; Hanaki *et al.*, 1990; Pollice *et al.*, 2002; Peng *et al.*, 2007) que a més, permetrà reduir el consum elèctric associat al tractament.

Per tal d'aconseguir una NDN via nitrit estable, així com per fer efectiu l'estalvi energètic associat a la reducció en la intensitat d'aeració, Peng *et al.* (2007) emfatitzen en la necessitat d'implementar una estratègia de control a temps real, proposant l'oxigen dissolt com a única variable de control. D'acord amb aquests autors, l'estratègia d'aeració utilitzada fins el moment serà substituïda per una altra basada en l'establiment d'un cabal d'aeració menor però constant. Amb aquesta estratègia es pretén aconseguir, a l'inici d'una fase aeròbia, una concentració de OD prou baixa com per a limitar el creixement dels bacteris oxidants del nitrit sense afectar de forma significativa la nitrificació. És d'esperar un canvi bruscat en el perfil de OD coincidint amb el moment en què s'hagi esgotat l'amoni present en el medi, punt en què s'interrompra l'aeració. Així doncs, per bé que una seqüència del tipus emplenat - reacció anòxica - reacció aeròbia tindrà una durada fixa, el temps de reacció en què romandran condicions aeròbies i anòxiques serà variable. D'acord amb les previsions del model, sota aquestes noves condicions d'operació seria possible completar la desnitrificació sense necessitat de considerar una font addicional de carboni orgànic (Taula 4.30).

**Taula 4.30.** Caracterització de les estratègies d'operació implementades durant el calibratge i la validació.

Paràmetre	Calibratge	Validació
$CV_{NH_4}$ (mg N l <sup>-1</sup> d <sup>-1</sup> )	100	100
$t_c$ (h)	24	24
$t_{anox}/t_{reac}$	0.435	variable
NSC	3	4
Control aeració	controlador PID	temps real
$Q_{aeració}$	variable	constant
SP OD (mg O <sub>2</sub> l <sup>-1</sup> )	3	-
Requeriments DQO <sub>B</sub> externa (%)	25	0
Requeriments O <sub>2</sub> cicle* (mg O <sub>2</sub> l <sup>-1</sup> )	632	523
Efluent NH <sub>4</sub> * (mg N l <sup>-1</sup> )	0	0
Efluent NO <sub>x</sub> * (mg N l <sup>-1</sup> )	36	25
Efluent N-NO <sub>2</sub> /N-NO <sub>x</sub> *	0.01	0.75

\*en base a les previsions del model

### Validació

Durant el període de validació es va tractar FLP amb una composició equivalent a la indicada en la Taula 4.29, sense considerar cap tipus de suplement orgànic addicional. Amb el propòsit de disminuir la intensitat d'aeració durant les etapes aeròbies es va reduir la pressió d'aeració del reactor, equivalent a una disminució en el valor de  $K_{LA}O_{2,aer}$  des dels 300 d<sup>-1</sup> (màxim) inicials fins a 85 d<sup>-1</sup> (20°C). Mes detalls sobre les condicions d'operació testades durant l'assaig de validació poden trobar-se en la Taula 4.30.

Les eficiències de tractament mesurades respecte a la fase líquida van ser similars a les obtingudes durant el període de calibratge (52% ST, 95% DQO, 98% N i 45% P). Malgrat les eficiències indicades, es va detectar un empitjorament en la capacitat de decantació dels fangs (IVF = 188 ml g<sup>-1</sup> SST). Les baixes concentracions de OD mantingudes durant les etapes aeròbies dins el reactor haurien pogut influir en aquest comportament dels fangs.

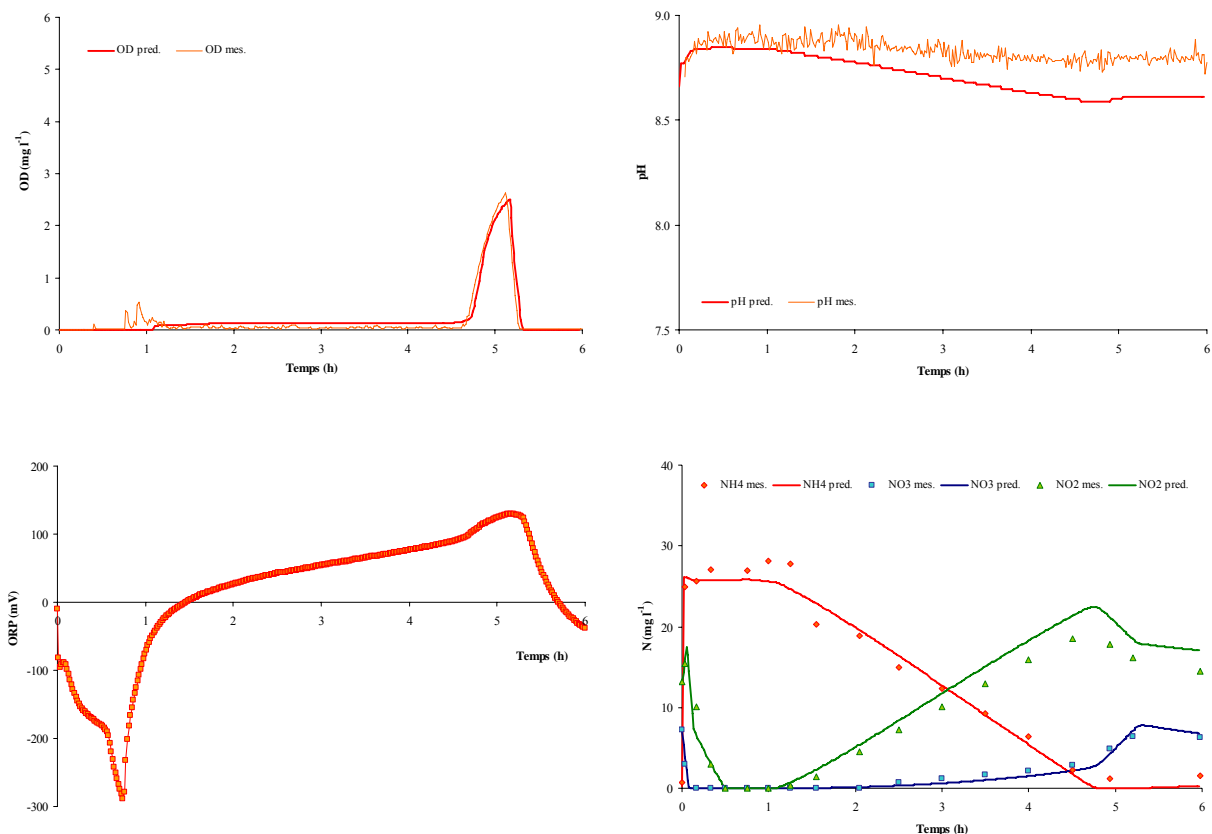
Durant un subcicle de tractament, el OD mantenia una baixa concentració (<0.2 mg O<sub>2</sub> l<sup>-1</sup>) en l'etapa aeròbia fins el moment en que l'amoni s'exhauria (Figura 4.27). En aquest punt el perfil del OD experimentava un canvi bruscat en la seva tendència, i la concentració de OD augmentava progressivament fins assolir el valor de consigna que comportava la interrupció de l'aeració (2.5 mg O<sub>2</sub> l<sup>-1</sup>). A partir d'aquest moment el sistema romanien en condicions anòxiques a l'espera d'un nou emplenat. Aproximadament, un 25% del temps de reacció transcorria en condicions anòxiques.

El perfil del ORP presentava clarament dos punts d'inflexió característics: el *nitrate knee* en condicions anòxiques (final de la desnitrificació) i, en aquest cas, també el  $\alpha_{ORP}$  en condicions aeròbies (final de la nitrificació). Tot i que la durada de l'etapa anòxica estava temporitzada en 0.75 hores, aquesta etapa hagués pogut ser controlada fàcilment de forma dinàmica, en base a la identificació del *nitrate knee*.

El pH va continuar sense presentar grans oscil·lacions al llarg d'un subcicle de tractament, fet que limita la seva adopció com a paràmetre de control. Tot i que els valors de treball han estat força elevats (mitjana de 8.83 en la Figura 4.27), el model no preveia sortides significatives de nitrogen del sistema en forma d'estrúvita o amoníac.



Finalment, en quant a l'eliminació del nitrogen, el procés biològic va tenir lloc de forma majoritària via nitrit. La relació  $\text{N-NO}_2^-/\text{N-NO}_x^-$  de l'efluent es va estabilitzar al voltant del 65-70%. En aquestes condicions, la desnitrificació era possible sense considerar l'aportació d'una font externa de carboni orgànic. A l'inici de l'etapa anòxica, dins el reactor es va detectar una lleugera acumulació de nitrit com a conseqüència de la reducció del nitrat. La velocitat específica de desnitrificació en el subcicle estudiat es va quantificar en  $11.8 \text{ g N-NO}_2^- \text{ kg}^{-1} \text{ SSV h}^{-1}$ . Pel que fa a la velocitat específica de nitrificació, aquesta va ser determinada en  $1.2 \text{ g N-NO}_2^- \text{ kg}^{-1} \text{ SSV h}^{-1}$ , un 45% inferior a la mesurada dins el reactor durant el calibratge. Aquesta disminució en la velocitat de nitrificació seria principalment atribuïble a factors cinètics/poblacionals més que a l'existència de desnitrificació simultània ( $\text{AUR} = \text{N}_2\text{PR}$ ). L'oxidació del nitrit a nitrat bàsicament tenia lloc una vegada exhaurit l'amoni del sistema. Així doncs, una disminució en la concentració de consigna del OD permetria reduir encara més la generació de nitrat durant l'etapa aeròbia. Les velocitats indicades en aquest paràgraf estan referides a  $20^\circ\text{C}$  i inclouen la corresponent correcció per l'efecte de l'acumulació de nitrats.



**Figura 4.27.** Evolució de l'oxigen dissolt, el pH, el potencial redox i les espècies nitrogenades ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^-$  i  $\text{NO}_3^-$ ) durant un subcicle de 6 hores.

## 4.8. CONCLUSIONS

Mitjançant una anàlisi de sensibilitat estàtica s'han identificat aquells processos, paràmetres i components del model amb major influència en la seva resposta. Per fer-ho, s'han considerat condicions d'operació del reactor SBR similars a les mantingudes durant el període de

calibratge. En aquest sentit: 1) existeix una gran dependència entre hidròlisi i desnitrificació, 2) la nitrificació és l'etapa limitant de la nitrificació, 3) la precipitació no afecta significativament el procés global de tractament, 4) caracteritzar correctament el procés de transferència líquid-gas per a l'oxigen és de gran importància, 5) tant en condicions aeròbiques com anòxiques es constata la significança del coeficient de conversió dels organismes heteròtrofs, 6) les components de la FLP amb major capacitat d'influència són  $S_{CI}$ ,  $S_S$ ,  $S_{NH_4}$ ,  $S_Z$  i  $X_S$ , 7) el sistema es mostra molt sensible al valor de pH dins el reactor. Aquesta informació ha permès orientar el disseny experimental durant el calibratge.

La concentració mitjana d'amoni en la FLP a tractar ha estat de  $2590 \pm 107 \text{ mg N-NH}_4^+ \text{ l}^{-1}$ , corresponent al 75% del  $N_{TK}$ . Durant el calibratge, la baixa relació  $DQO_B/N_{nitrificable}$  de la FLP ( $4.5 \text{ g O}_2 \text{ g}^{-1} \text{ N}$ ) ha fet necessari considerar una font addicional de carboni orgànic per tal d'aconseguir una completa desnitrificació. Cal remarcar una elevada presència de materials orgànics no biodegradables en la FLP (56%  $DQO_T$ ). Aquest fet és indicatiu d'haver treballat amb uns purins envellits. La biomassa heteròtrofa ha demostrat capacitat per tal d'emmagatzemar substrats orgànics fàcilment biodegradables en el seu interior. En un futur, resultaria interessant ampliar el model tot incloent-hi aquest fenomen. El contingut inicial en carboni inorgànic de la FLP s'ha quantificat en  $822 \pm 14 \text{ mg C l}^{-1}$ , valor força inferior als requeriments teòrics de la nitrificació.

Durant el calibratge s'han determinat de forma experimental els paràmetres del model més significatius. Principalment han estat utilitzades tècniques respiromètriques. En aquest sentit:

- La velocitat màxima d'hidròlisi en condicions anòxiques ha pres un valor  $0.75 \pm 0.07$  vegades inferior a l'estimat en condicions aeròbiques ( $4.13 \pm 0.44 \text{ d}^{-1}$ ).
- En relació als organismes heteròtrofs, valors inferiors als habituals de referència han estat determinats per a  $\mu_H$  ( $4.16 \pm 0.66 \text{ d}^{-1}$ ),  $K_S$  ( $0.79 \pm 0.66 \text{ mg DQO l}^{-1}$ ),  $K_{O_2}$  ( $0.01 \text{ mg O}_2 \text{ l}^{-1}$ ) i  $b_H$  ( $0.17 \pm 0.04 \text{ d}^{-1}$ ). En condicions anòxiques  $Y_H$  ha experimentat una reducció de  $0.82 \pm 0.03$  unitats respecte al valor aerobi ( $0.65 \pm 0.02$ ). També s'ha constatat una reducció de  $0.62 \pm 0.05$  unitats per a  $\mu_H$  en absència d'oxigen i presència de nitrit, així com que  $\eta_{NOX,2} > \eta_{NOX,3}$  en cas de no existir limitacions en la disponibilitat de C-orgànic durant la desnitrificació.
- En relació als organismes oxidants de l'amoni, els paràmetres estimats han estat  $\mu_{AO}$  ( $0.71 \pm 0.03 \text{ d}^{-1}$ ),  $b_{AO}$  ( $0.08 \pm 0.03 \text{ d}^{-1}$ ) i  $K_{NH_3_{AO}}$  ( $0.054 \pm 0.003 \text{ mg N l}^{-1}$ ).

Sota escassetat de C-orgànic, durant la desnitrificació el nitrat ha estat preferit com a acceptor final d'electrons respecte al nitrit. Interpretar a temps real el valor/evolució de paràmetres com el OD o el ORP es presenta com a estratègia interessant per tal d'optimitzar l'operació d'un sistema SBR. La consecució de les etapes aeròbiques a una baixa concentració d'oxigen dissolt afavoreix que el procés global d'eliminació de nitrogen tingui lloc majoritàriament via nitrit i que, per tant, els requeriments orgànics i d'oxigen del procés siguin menors.

## 4.9. BIBLIOGRAFIA

- Andreottola G., Bortone G., Tilche A. (1997). Experimental validation of a simulation and design model for nitrogen removal in sequencing batch reactors. *Water Sci. Technol.* 35(1): 113-120.
- APHA, AWWA, WEF. (1995). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 19<sup>th</sup> edition. Washington, D.C.

- Avcioglu E., Orhon D., Sözen S. (1998). A new method for the assessment of heterotrophic endogenous respiration rate under aerobic and anoxic conditions. *Water Sci. Technol.* 38(8-9): 95-103.
- Beccari M., Dionisi D., Giuliani A., Majone M., Ramadori R. (2002). Effect of different carbon sources on aerobic storage by activated sludge. *Water Sci. Technol.* 45(6): 157-168.
- Béline F., Boursier H., Guiziou F., Paul E. (2004). Modelling of biological nitrogen removal during treatment of piggery wastewater. *Water Sci. Technol.* 55(10): 11-19.
- Bortone G., Gemelli S., Rambaldi A., Tilche A. (1992). Nitrification, denitrification and biological phosphate removal in sequencing batch reactors treating piggery wastewater. *Water Sci. Technol.* 26(5-6): 977-985.
- Boursier H., Béline F., Paul E. (2004). Activated Sludge Model No.1 calibration for piggery wastewater treatment using respirometry. *Water Sci. Technol.* 49(5-6): 389-396.
- Boursier H., Béline F., Paul E. (2005). Piggery wastewater characterisation for biological nitrogen removal process design. *Bioresource Technol.* 96(3): 351-358.
- Carrera J. (2001). *Eliminación Biológica de Nitrógeno en un Efluente con Alta Carga. Estudio de los Parámetros del Proceso y Diseño de una Depuradora Industrial*. Ph D. Thesis. Universitat Autònoma de Barcelona.
- Choi E., Eum Y. (2002). Strategy for nitrogen removal from piggery waste. *Water Sci. Technol.* 46(6-7): 347-354.
- Chudoba P., Capdeville B., Chudoba J. (1992). Explanation of biological meaning of the  $S_0/X_0$  ratio in batch cultivation. *Water Sci. Technol.* 26(3-4): 743-751.
- Dircks K., Pind P.F., Mosbæk H., Henze M. (1999). Yield determination by respirometry - The possible influence of storage under aerobic conditions in activated sludge. *Water SA.* 25(1): 69-74.
- Dochain D., Vanrolleghem P.A., Van Daele M. (1995). Structural identifiability of biokinetic models of activated sludge respiration. *Water Sci. Technol.* 29(11): 2571-2578.
- Dold P.L., Jones R.M., Bye C.M. (2005). Importance and measurement of decay rate when assessing nitrification kinetics. *Water Sci. Technol.* 52(10-11): 469-477.
- Dosta J., Galí A., Macé S., Mata-Álvarez J. (2005). Calibration of an extended Activated Sludge Model considering the influence of pH and temperature. *In: P. IWA Specialized Conference on Nutrient Management in Wastewater Treatment Processes and Recycle Streams*. Krakow (Poland), 19-21 Sep. 1363-1367.
- Ekama G.A., Dold P.L., Marais G.v.R. (1986). Procedures for determining influent COD fractions and the maximum specific growth rate of heterotrophs in activated sludge systems. *Water Sci. Technol.* 18(6): 91-114.
- Eum Y., Choi E. (2002). Optimization of nitrogen removal from piggery waste by nitrite nitrification. *Water Sci. Technol.* 45(12): 89-96.
- Fernandes L. (1994). Effect of temperature on the performance of an SBR treating liquid swine-manure. *Bioresource Technol.* 47(3): 219-227.
- Ford M., Fleming R. (2002). *Mechanical Solid-Liquid Separation of Livestock Manure. Literature Review*. Ridgetown College. University of Guelph. Ontario (Canada). ([http://www.ridgetownc.on.ca/Research/documents/fleming\\_separator.pdf](http://www.ridgetownc.on.ca/Research/documents/fleming_separator.pdf))
- Glass C., Silverstein J. (1998). Denitrification kinetics of high nitrate concentration water: pH effect on inhibition and nitrite accumulation. *Water Res.* 32(3): 831-839.

- Grunditz C., Dalhammar G. (2001). Development of nitrification inhibition assays using pure cultures of *Nitrosomonas* and *Nitrobacter*. *Water Res.* 35(2): 433-440.
- Guisasola A., Sin G., Baeza J.A., Carrera J., Vanrolleghem P.A. (2005). Limitations of ASM1 and ASM3: a comparison based on batch oxygen uptake rate profiles from different full-scale wastewater treatment plants. *Water Sci. Technol.* 52(10-11): 69-77.
- Gujer W., Henze M., Mino T., van Loosdrecht M.C.M. (1999). Activated Sludge Model No.3. *Water Sci. Technol.* 39(1): 183-193.
- Hanaki K., Wantawin C., Ohgaki S. (1990). Nitrification at low levels of dissolved oxygen with and without organic loading in a suspended-growth reactor. *Water Res.* 24(3): 297-302.
- Hebrard G., Destrac P., Roustan M., Huyard A., Audic J.M. (2000). Determination of the water quality correction factor  $\alpha$  using a tracer gas method. *Water Res.* 34(2): 684-689.
- Hellinga C., Schellen A.A.J.C., Mulder J.W., van Loosdrecht M.C.M., Heijnen J.J. (1998). The SHARON process: an innovative method for nitrogen removal from ammonium-rich waste water. *Water Sci. Technol.* 37(9): 135-142.
- Hellinga C., van Loosdrecht M.C.M., Heijnen J.J. (1999). Model based design of a novel process for nitrogen removal from concentrated flows. *Math. Comp. Model. Dyn.* 5(4): 351-371.
- Henze M. (1992). Characterization of wastewater for modeling of activated sludge processes. *Water Sci. Technol.* 25(6): 1-15.
- Henze M., Grady C.P.L., Gujer W., Marais G.v.R., Matsuo T. (1987). *Activated Sludge Model No.1*. IAWPRC Scientific and Technical Report, 1. London.
- Henze M., Gujer W., Mino T., Matsuo T., Wentzel M.C., Marais G.v.R. (1995a). *Activated Sludge Model No.2*. IAWQ Scientific and Technical Report, 3. London.
- Henze M., Gujer W., Mino T., Matsuo T., Wentzel M.C., Marais G.v.R. (1995b). Wastewater and biomass characterization for the Activated Sludge Model No. 2: biological phosphorus removal. *Water Sci. Technol.* 31(2): 13-23.
- Henze M., Gujer W., Mino T., van Loosdrecht M. (2000). *Activated Sludge Models: ASM1, ASM2, ASM2d and ASM3*. Scientific and Technical Report, 9. IWA Publishing. London.
- Henze M., Harremoës P., Jansen J.I.C., Arvin E. (1995c). *Wastewater Treatment. Biological and Chemical Processes*. Springer-Verlag. Berlin.
- Henze M., Mladenovski C. (1991). Hydrolysis of particulate substrate by activated sludge under aerobic, anoxic and anaerobic conditions. *Water Res.* 25(1): 61-64.
- Higgins M.J., Novak J.T. (1997). The effect of cations on the settling and dewatering of activated sludges: laboratory results. *Water Environ. Res.* 69(2): 215-224.
- Hsieh C.-C. (1991). *Estimating Volatilization Rates and Gas/Liquid Mass Transfer Coefficients in Aeration Systems*. University of California. Los Angeles (USA).
- Insel G., Karahan-Gül Ö., Orhon D., Vanrolleghem P.A., Henze M. (2002). Important limitations in the modeling of activated sludge: biased calibration of the hydrolysis process. *Water Sci. Technol.* 45(12): 23-36.
- Insel G., Orhon D., Vanrolleghem P.A. (2003). Identification and modelling of aerobic hydrolysis - application of optimal experimental design. *J. Chem. Technol. Biot.* 78(4): 437-445.

- Kappeler J., Gujer W. (1992). Estimation of kinetic parameters of heterotrophic biomass under aerobic conditions and characterization of wastewater for activated sludge modelling. *Water Sci. Technol.* 25(6): 125-139.
- Katehis D., Fillos J., Carrio L.A. (2002). Comparison of bench scale testing methods for nitrifier growth rate measurement. *Water Sci. Technol.* 46(1-2): 289-295.
- Kishida N., Kim J.-H., Chen M., Sasaki H., Sudo R. (2003). Effectiveness of oxidation-reduction potential and pH as monitoring and control parameters for nitrogen removal in swine wastewater treatment by sequencing batch reactors. *J. Bioesci. Bioeng.* 96(3): 285-290.
- Kornaros M., Lyberatos G. (1998). Kinetic modeling of *Pseudomonas denitrificans* growth and denitrification under aerobic, anoxic and transient operating conditions. *Water Res.* 32(6): 1912-1922.
- Lee S.I., Park J.H., Ko K.B., Koopman B. (1997). Effect of fermented swine wastes on biological nutrient removal in sequencing batch reactors. *Water Res.* 31(7): 1807-1812.
- Lo K.V., Liao P.H., van Kleef R.J. (1991). A full-scale sequencing batch reactor treatment of dilute swine wastewater. *Can. Agr. Eng.* 33(1): 193-195.
- Magrí A., Flotats X. (2000). Biological treatment of the liquid fraction of pig slurry in a sequencing batch reactor. **In:** *P. IWA 2<sup>nd</sup> International Symposium on Sequencing Batch Reactor Technology*. Narbonne (France), 10-12 July. Vol. 2: 132-135.
- Magrí A., Palatsi, J., Fernández B., Flotats X. (2007). Pig slurry treatment strategies - dealing with nitrogen management. **In:** *P. RUENA 15<sup>th</sup> N Workshop: Towards a Better Efficiency in N Use*. Lleida, 28-30 May.
- Mamais D., Jenkins D., Pitt P. (1993). A rapid physical-chemical method for the determination of readily biodegradable soluble COD in municipal wastewater. *Water Res.* 27(1): 195-197.
- Marsili-Libelli S., Ratini P., Spagni A., Bortone G. (2001). Implementation, study and calibration of a modified ASM2d for the simulation of SBR processes. *Water Sci. Technol.* 43(3): 69-76.
- Møller H.B., Lund I., Sommer S.G. (2000). Solid-liquid separation of livestock slurry: efficiency and cost. *Bioresource Technol.* 74(3): 223-229.
- Morgenroth E., Kommedal R., Harremoës P. (2002). Processes and modeling of hydrolysis of particulate organic matter in aerobic wastewater treatment – a review. *Water Sci. Technol.* 45(6): 25-40.
- Muller A.W., Wentzel M.C., Ekama G.A. (2004). Experimental determination of the heterotroph anoxic yield in anoxic-aerobic activated sludge systems treating municipal wastewater. *Water SA.* 30(5): 7-12.
- Murthy S.N., Novak J.T. (1998). Effects of potassium ion on sludge settling, dewatering and effluent properties. *Water Sci. Technol.* 37(4-5): 317-324.
- Musvoto E.V., Ekama G.A., Wentzel M.C., Loewenthal R.E. (2000). Extension and application of the three-phase weak acid/base kinetic model to the aeration treatment of anaerobic digester liquors. *Water SA.* 26(4): 417-438.
- Novák L., Larrea L., Wanner J. (1994). Estimation of maximum specific growth rate of heterotrophic and autotrophic biomass: a combined technique of mathematical modelling and batch cultivations. *Water Sci. Technol.* 30(11): 171-180.
- Novák L., Larrea L., Wanner J. (1995). Mathematical model for soluble carbonaceous substrate biosorption. *Water Sci. Technol.* 31(2): 67-77.
- Orhon D., Sözen S., Artan N. (1996). The effect of heterotrophic yield on the assessment of the correction factor for anoxic growth. *Water Sci. Technol.* 34(5-6): 67-74.

- Orhon D., Ubay-Çokgör E., Sözen S. (1999). Experimental basis for the hydrolysis of slowly biodegradable substrate in different wastewaters. *Water Sci. Technol.* 39(1): 87-95.
- Peng Y., Gao S., Wang S., Bai L. (2007). Partial nitrification from domestic wastewater by aeration control at ambient temperature. *Chin. J. Chem. Eng.* 15(1): 115-121.
- Pollice A., Tandoi V., Lestingi C. (2002). Influence of aeration and sludge retention time on ammonium oxidation to nitrite and nitrate. *Water Res.* 36(10): 2541-2546.
- Poo K.-M., Im J.-H., Ko J.-H., Kim Y.-J., Woo H.-J., Kim C.-W. (2005). Control and nitrogen load estimation of aerobic stage in full-scale sequencing batch reactor to treat strong nitrogen swine wastewater. *Korean J. Chem. Eng.* 22(5): 666-670.
- Ra C.S., Lo K.V., Mavinic D.S. (1998). Real-time control of two-stage sequencing batch reactor system for the treatment of animal wastewater. *Environ. Technol.* 19(4): 343-356.
- Randall C.W., Barnard J.L., Stensel H.D. (1992). Design and retrofit of wastewater treatment plants for biological nutrient removal. A: Eckenfelder W.W., Malina J.F., Patterson J.W. (ed.). *Water Quality Management Library*, vol. 5. Technomic Publishing Company Inc. Lancaster (USA).
- Salem S., Moussa M.S., van Loosdrecht M.C.M. (2006). Determination of the decay rate of nitrifying bacteria. *Biotechnol. Bioeng.* 94(2): 252-262.
- Siegrist H., Brunner I., Koch G., Phan L.C., Le V.C. (1999). Reduction of biomass decay rate under anoxic and anaerobic conditions. *Water Sci. Technol.* 39(1): 129-137.
- Smith M.P.W., Evans M.R. (1982). The effects of low dissolved oxygen tension during the aerobic treatment of piggery slurry in completely mixed reactors. *J. Appl. Bacteriol.* 53(1): 117-126.
- Sollfrank U., Gujer W. (1991). Characterisation of domestic wastewater for mathematical modelling of the activated sludge process. *Water Sci. Technol.* 23(4-6): 1057-1066.
- Sözen S., Artan N., Orhon D., Avcioglu E. (2002). Assessment of the denitrification potential for biological nutrient removal processes using OUR/NUR. *Water Sci. Technol.* 46(9): 237-246.
- Sözen S., Orhon D. (1999). The effect of nitrite correction on the evaluation of the rate of nitrate utilization under anoxic conditions. *J. Chem. Technol. Biot.* 74(8): 790-800.
- Sözen S., Orhon D., San H.A. (1996). A new approach for the evaluation of the maximum specific growth rate in nitrification. *Water Sci. Technol.* 30(7): 1661-1669.
- Spanjers H., Vanrolleghem P. (1995). Respirometry as a tool for rapid characterization of wastewater and activated sludge. *Water Sci. Technol.* 31(2): 105-114.
- Spérandio M., Paul E. (2000). Estimation of wastewater biodegradable COD fractions by combining respirometric experiments in various S<sub>0</sub>/X<sub>0</sub> ratios. *Water Res.* 34(4): 1233-1246.
- Su J.-J., Kung C.-M., Lin J., Lian W.-C., Wu J.-F. (1997). Utilization of sequencing batch reactor for *in situ* piggery wastewater treatment. *J. Environ. Sci. Heal. A.* 32(2): 391-405.
- Tchobanoglous G., Burton F.L., Stensel H.D. (2003). *Wastewater Engineering. Treatment and Reuse*. Metcalf & Eddy, Inc. McGraw-Hill. 4<sup>th</sup> edition. New York (USA).
- Ubay-Çokgör E., Sözen S., Orhon D., Henze M. (1998). Respirometric analysis of activated sludge behaviour – I. Assessment of the readily biodegradable substrate. *Water Res.* 32(2): 461-475.
- Van Hulle S.W.H., Volcke E.I.P., López-Teruel J., Donckels B., van Loosdrecht M.C.M., Vanrolleghem P.A. (2004). Influence of temperature and pH on the kinetics of the SHARON nitrification process. *In: P. IWA 4<sup>th</sup> World Water Congress and Exhibition*. Marrakech (Morocco), 19-24 Sep. (on CD-ROM).

- van Loosdrecht M.C.M., Henze M. (1999). Maintenance, endogeneous respiration, lysis, decay and predation. *Water Sci. Technol.* 39(1): 107-117.
- van Loosdrecht M.C.M., Pot M.A., Heijnen J.J. (1997). Importance of bacterial storage polymers in bioprocesses. *Water Sci. Technol.* 35(1): 41-47.
- van Rijn J., Tal Y., Barak Y. (1996). Influence of volatile fatty acids on nitrite accumulation by a *Pseudomonas stutzeri* strain isolated from a denitrifying fluidized bed reactor. *Appl. Environ. Microb.* 62(7): 2615-2620.
- Vanrolleghem P.A., Keesman K.J. (1996). Identification of biodegradation models under model and data uncertainty. *Water Sci. Technol.* 33(2): 91-105.
- van't Riet K., Tramper J. (1991). *Basic Bioreactor Design*. Marcel Dekker, Inc. New York (USA).
- Vives M.T. (2004). *SBR Technology for Wastewater Treatment: Suitable Operational Conditions for Nutrient Removal*. Ph D. Thesis. Universitat de Girona.
- Vollertsen J., Hvitved-Jacobsen T. (1998). Aerobic microbial transformations of resuspended sediments in combined sewers – a conceptual model. *Water Sci. Technol.* 37(1): 69-76.
- Wentzel M.C., Mbewe A., Lakay M.T., Ekama G.A. (1999). Batch test for characterisation of the carbonaceous materials in municipal wastewaters. *Water SA.* 25(3): 327-336.
- Wett B., Rauch W. (2003). The role of inorganic carbon limitation in biological nitrogen removal of extremely ammonia concentrated wastewater. *Water Res.* 37(5): 1100-1110.
- Wiesmann U. (1994). Biological nitrogen removal from wastewater. **In:** Fiechter A. (ed.). *Advances in Biochemical Engineering Biotechnology*, vol. 51. Springer-Verlag, Berlin. 113-154.
- Wun-Jern N. (1987). Aerobic treatment of piggery wastewater with the sequencing batch reactor. *Biol. Waste.* 22(4): 285-294.
- Zhang Z.J., Zhu J., King J., Li W.H. (2006). A two-step fed SBR for treating swine manure. *Process Biochem.* 41(4): 892-900.
- Zwietering M.H., de Koos J.T., Hasenack B.E., Wit J.C., van't Riet K. (1991). Modeling of bacterial growth as a function of temperature. *Appl. Environ. Microb.* 57(4): 1094-1101.





CHAPTER 5

## **MODELLING OF THE SHARON PROCESS**

---

**Towards a more sustainable strategy for nitrogen removal**

## 5.1. OBJECTIVES

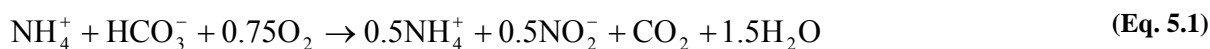
The aim of this chapter is to establish a mathematical model for the SHARON process in view of its coupling with the Anammox process. The SHARON reactor will be exclusively operated aerobically in order to achieve partial oxidation of ammonium to nitrite.

A preliminary estimation of kinetic parameters related to nitrifying organisms must be carried out using historical data generated in a lab-scale SHARON reactor. Finally, an evaluation of this process will be performed using numerical simulation.

## 5.2. INTRODUCTION TO THE SHARON-ANAMMOX PROCESS

Ammonium has traditionally been eliminated from wastewaters by a combination of two different biological processes: nitrification and denitrification. The need to find more sustainable alternatives has led to a new, totally autotrophic, combined process: the SHARON-Anammox process (van Dongen *et al.*, 2001a; 2001b). This technology allows removing nitrogen without organic source requirement. This scenario makes it possible to combine energetic valorization (anaerobic digestion) and nitrogen removal without the restriction of the availability of readily biodegradable organic matter for denitrification. Other advantages of this biotechnology are the low sludge production, energy savings linked to aeration and the possibility to work at high nitrogen loads (Strous *et al.*, 1997). The integrated SHARON-Anammox system is configured as two different stages, although other approaches linking partial nitrification and anaerobic ammonium oxidation in just one reactor are also being studied (Third *et al.*, 2001).

In the SHARON (*Single reactor High activity Ammonia Removal Over Nitrite*) process, ammonium is autotrophically converted to nitrite (partial nitrification) by ammonium-oxidizing bacteria in a reactor without sludge retention, under aerobic conditions and at relatively high temperature ( $\sim 35^{\circ}\text{C}$ ) (Hellinga *et al.*, 1998). Besides dissolved oxygen concentration, temperature and hydraulic residence time, pH is also a main process parameter (Hellinga *et al.*, 1999). Its value governs the reactions of chemical equilibrium and, therefore, it influences on the process rate and the effluent quality. The availability of inorganic carbon may also become a limiting factor (Wett and Rauch, 2003). Nitrite-oxidizers do not interfere when the process is well controlled due to the short residence time and the high temperature. The SHARON process is especially suitable for the treatment of wastewater streams with high ammonium content, and the lower oxygen needs for the partial ammonium oxidation to nitrite allows important energy savings. The stoichiometry of the process (Eq. 5.1) shows that only the 50% of the ammonium contained in the wastewater is oxidized when an equimolar ratio between ammonium and bicarbonate is provided. Moreover, since nitrification is not expected to occur, an additional reduction of the 25% of the oxygen required to ensure complete nitrification is achieved. Other potential uses of the SHARON technology include nitrogen removal by nitrification-denitrification via nitrite (Fux *et al.*, 2003; Galí *et al.*, 2007).



Anammox is the acronym of *ANAerobic AMMonium OXidation* (Mulder *et al.*, 1995), a biological autotrophic conversion process in which almost equimolar amounts of ammonium

and nitrite are combined to form nitrogen gas in absence of oxygen. Thus, when treating concentrated ammonium streams, the Anammox process needs to be applied in combination with a partial nitrification. Neglecting biomass growth, Anammox reaction can be expressed as shown in Equation 5.2, with a stoichiometric nitrite/ammonium ratio equal to 1. When biomass is accounted this ratio increases up to 1.32 (Strous *et al.*, 1998).



Therefore, there is a new alternative for biological nitrogen removal from slurry more sustainable than a conventional or via nitrite NDN. In this context, Ahn *et al.* (2004) have already applied the Anammox process for ammonium removal from a piggery waste and Hwang *et al.* (2005; 2006) have proposed the combined SHARON-Anammox process for the treatment of anaerobically predigested piggery wastewater at lab scale.

### 5.3. DEVELOPMENT OF THE MODEL

The model described below is a revised version of the one established in Chapter 2 of this document.

#### 5.3.1. Components and processes

Literature on activated sludge models ASMx (Henze *et al.*, 2000) and on specific models of the SHARON process such as those of Hellinga *et al.* (1999), Volcke *et al.* (2002a) and Van Hulle *et al.* (2004) were taken as the bases for the development of a new model for the simulation of the treatment of wastewaters with high N concentration, containing organic matter and phosphorus. Sixteen components were established (Table 5.1), which were involved in ten different biochemical and physical processes with the corresponding rates  $\rho_j$  listed in Table 5.2. Soluble components  $S$  and particulate components  $X$  were distinguished. Some of the soluble components should be split into different species according to the chemical equilibrium specified further on (Table 5.3). Only aerobic conditions were assumed.

**Table 5.1.** Components of the model.

Components	Definition	Units	Chemical species included
<b>Soluble</b> ( $n_s = 10$ )			
1. $S_{O_2}$	Dissolved oxygen	mg O <sub>2</sub> l <sup>-1</sup>	O <sub>2</sub>
2. $S_{IC}$	Inorganic carbon	mg C l <sup>-1</sup>	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -C + CO <sub>2</sub> -C + HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -C + CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> -C
3. $S_I$	Inert soluble organic material	mg COD l <sup>-1</sup>	-
4. $S_S$	Readily biodegradable organic substrates	mg COD l <sup>-1</sup>	$\Sigma A_i\text{H-COD} + \Sigma A_i^- \text{-COD} + \text{RS}_8\text{-COD}$
5. $S_{NH_4}$	Total ammonium	mg N l <sup>-1</sup>	NH <sub>3</sub> -N + NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N
6. $S_{NO_2}$	Total nitrite	mg N l <sup>-1</sup>	HNO <sub>2</sub> -N + NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> -N
7. $S_{NO_3}$	Nitrate	mg N l <sup>-1</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N
8. $S_{PO_4}$	Inorganic soluble phosphorus	mg P l <sup>-1</sup>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> -P + H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> -P + HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> -P + PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> -P
9. $S_Z$	Additional positive charges	mol Z <sup>+</sup> l <sup>-1</sup>	-
10. $S_H$	Protons	mol H <sup>+</sup> l <sup>-1</sup>	H <sup>+</sup>
<b>Particulate</b> ( $n_p = 6$ )			
11. $X_I$	Inert particulate organic material	mg COD l <sup>-1</sup>	-
12. $X_S$	Slowly biodegradable organic substrates	mg COD l <sup>-1</sup>	-
13. $X_H$	Heterotrophic organisms	mg COD l <sup>-1</sup>	-
14. $X_{AO}$	Ammonium-oxidizing organisms	mg COD l <sup>-1</sup>	-
15. $X_{NO}$	Nitrite-oxidizing organisms	mg COD l <sup>-1</sup>	-
16. $X_{TSS}$	Total suspended solids	mg TSS l <sup>-1</sup>	-

The hydrolysis of slowly biodegradable organic substrates  $X_S$  to readily biodegradable organic substrates  $S_S$  was modelled by means of Contois kinetics. No nutrient limitations were considered for the growth processes since sufficiently high concentrations were expected. The inclusion of heterotrophic organisms  $X_H$  in the model allows accounting for the oxidation of biodegradable organic substrates which are, although in low proportion, normally present in ‘real’ wastewaters potentially treatable in a SHARON process, such as leachates or supernatants of anaerobic digestion.

Ammonium-oxidizing organisms  $X_{AO}$  are expected to transform  $S_{NH_4}$  to  $S_{NO_2}$  using ammonia ( $NH_3$ ) as substrate (nitrification). Depending on the operational conditions, nitrite-oxidizing organisms  $X_{NO}$  could also grow and oxidize  $S_{NO_2}$  to  $S_{NO_3}$  using nitrous acid ( $HNO_2$ ) as substrate (nitration). Both autotrophic populations can be inhibited by ammonia and nitrous acid. Carrera *et al.* (2004), among other authors, confirmed that the Haldane model describes nitrification inhibition by  $NH_3$  and nitration inhibition by  $HNO_2$  accurately. Therefore, specific kinetic rates including a Haldane term for the corresponding substrate and a non-competitive reversible inhibitory (NOCRI) function for the other inhibitory specie were used. It is interesting to remark that by maintaining the same values for the kinetic parameters, the behaviour predicted by Haldane kinetics was different from that simulated by the product of a Monod term and a NOCRI function. This fact makes the comparison of parameter values dependent on the kinetics used.

Unlike previous SHARON models (Hellinga *et al.*, 1999; Volcke *et al.*, 2002a; Van Hulle *et al.*, 2004), decay processes were considered in the present work. The direct influence of pH on microbial growth was taken into account by applying a unimodal response function (Henze *et al.*, 1995) with two characteristic parameters ( $K_{pH}$  and  $pH_{opt}$ ). A unique optimal pH was adopted, regardless of the kind of organism.

**Table 5.2.** Process rates.

Process ( $m = 10$ )	Rates ( $\rho$ )
1. Aerobic hydrolysis of $X_S$	$K_h \cdot \frac{S_{O_2}}{K_{O_2} + S_{O_2}} \cdot \frac{X_S/X_H}{K_X + X_S/X_H} \cdot X_H$
2. Aerobic growth of $X_H$ on $S_S$	$\mu_H \cdot \frac{S_{O_2}}{K_{O_2} + S_{O_2}} \cdot \frac{S_S}{K_S + S_S} \cdot \frac{K_{pH}^H}{K_{pH}^H + 10^{ pH_{opt} - pH }} \cdot X_H$
3. Aerobic growth of $X_{AO}$ on $S_{NH_4}$	$\mu_{AO} \cdot \frac{S_{O_2}}{K_{O_2}^{AO} + S_{O_2}} \cdot \frac{f_{NH_4,0} \cdot S_{NH_4}}{K_{NH_3}^{AO} + (f_{NH_4,0} \cdot S_{NH_4}) + \left( \frac{f_{NH_4,0}^2 \cdot S_{NH_4}^2}{K_{I,NH_3}^{AO}} \right)} \cdot \frac{K_{I,HNO_2}^{AO}}{K_{I,HNO_2}^{AO} + (f_{NO_2,0} \cdot S_{NO_2})} \cdot \frac{K_{pH}^{AO}}{K_{pH}^{AO} + 10^{ pH_{opt} - pH }} \cdot X_{AO}$
4. Aerobic growth of $X_{NO}$ on $S_{NO_2}$	$\mu_{NO} \cdot \frac{S_{O_2}}{K_{O_2}^{NO} + S_{O_2}} \cdot \frac{f_{NO_2,0} \cdot S_{NO_2}}{K_{HNO_2}^{NO} + (f_{NO_2,0} \cdot S_{NO_2}) + \left( \frac{f_{NO_2,0}^2 \cdot S_{NO_2}^2}{K_{I,HNO_2}^{NO}} \right)} \cdot \frac{K_{I,NH_3}^{NO}}{K_{I,NH_3}^{NO} + (f_{NH_4,0} \cdot S_{NH_4})} \cdot \frac{K_{pH}^{NO}}{K_{pH}^{NO} + 10^{ pH_{opt} - pH }} \cdot X_{NO}$
5. Decay of $X_H$	$b_H \cdot X_H$
6. Decay of $X_{AO}$	$b_{AO} \cdot X_{AO}$
7. Decay of $X_{NO}$	$b_{NO} \cdot X_{NO}$
8. Liquid-gas transfer of $O_2$	$K_L a_{O_2} \cdot (S_{O_2} - (He_{O_2} \cdot pp_{O_2}))$
9. Liquid-gas transfer of $CO_2$	$K_L a_{CO_2} \cdot ((f_{IC,0} \cdot S_{IC}) - (He_{CO_2} \cdot pp_{CO_2}))$
10. Liquid-gas transfer of $NH_3$	$K_L a_{NH_3} \cdot ((f_{NH_4,0} \cdot S_{NH_4}) - (He_{NH_3} \cdot pp_{NH_3}))$

It was considered that the component  $S_S$  included the volatile fatty acids ( $A_iH$ : unionized species,  $A_i^-$ : ionized species) acetic, propionic, butyric and valeric acids plus a pool of other non-ionizable organic substrates ( $RS_S$ ). Weighting factors  $\lambda_{A_i}$  (mol VFA<sub>*i*</sub> mol<sup>-1</sup> VFA), expressing the relative presence of every VFA, were also defined ( $\sum \lambda_{A_i} = 1$ ). Inorganic carbon  $S_{IC}$ , protons  $S_H$  and additional positive charges  $S_Z$  were included in the model, and

therefore, alkalinity was not considered as a component, unlike in ASMx models.  $S_H$  was directly related to the pH value and  $S_Z$  represented the amount of additional positive charges, so that it was possible to close the charge balance. This component could be negative if there were more negative than positive additional charges in the medium and its value was dependent exclusively on the composition of the inlet flow and the initial concentration inside the reactor. Using the charge balance equation it is possible to calculate both concentrations.

Liquid-gas transfer processes were included in the model using the two-film theory (Tchobanoglous *et al.*, 2003). The partial pressures ( $pp$ ) considered were  $2.1 \cdot 10^{-1}$  atm ( $O_2$ ),  $3.0 \cdot 10^{-4}$  atm ( $CO_2$ ) and 0.0 atm ( $NH_3$ ). Henry's law constants ( $He$ ) were calculated as a function of temperature (APHA *et al.*, 1995; Musvoto *et al.*, 2000; Dasgupta and Dong, 1986 respectively). The liquid-gas transfer coefficients ( $K_{La}$ ) for carbon dioxide and ammonia were defined as a function of the oxygen coefficient (Munz and Roberts, 1989). In the future, other processes such as denitrification or chemical precipitations may be regarded.

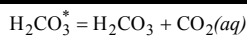
The effect of temperature on kinetic parameters (hydrolysis rate constant, maximum growth rates, decay rates and liquid-gas transfer coefficients) was included by incorporating an Arrhenius type equation ( $K_T = K_{35^\circ C} \cdot e^{\theta(T-35^\circ C)}$ ). The considered values for the constant  $\theta$  corresponding to hydrolysis (0.039) and heterotrophic processes (0.068) (Henze *et al.*, 2000), ammonium-oxidizing (0.088) and nitrite-oxidizing processes (0.057) (Hao *et al.*, 2002), and liquid-gas transfer (0.024) (Tchobanoglous *et al.*, 2003) were calculated from the literature.

### 5.3.2. Chemical equilibrium

The considered acid-base equilibrium reactions are listed in Table 5.3. Dissociations were assumed to occur instantaneously and to be affected by temperature, pH and ionic strength. Dissociation constants ( $K_d$ ) were calculated as a function of temperature using the equations proposed by Musvoto *et al.* (2000) for inorganic carbon and phosphorus, Lide (1993) for VFAs, Anthonisen *et al.* (1976) for nitrogen and Snoeyink and Jenkins (2003) for water. The concentration of species such as  $NH_3$  and  $HNO_2$  affects the kinetics of autotrophic organisms since they are both substrate and inhibitor simultaneously. Furthermore,  $NH_3$  and  $CO_2$  are involved in gas transport processes. Table 5.4 presents the matrix  $F$  ( $f_{s,ch}$ ) for the calculation of the dissociation fractions associated with the soluble components, which is also included in the pH calculation algorithm. Soluble components are listed in rows and ionic charges in columns. It is important to notice that, in the case of the components with ionic activity, the sum of each row must be equal to one. The matrix notation presented for matrix  $F$  helps in the comprehension of the model and facilitates future incorporations of other equilibrium reactions affecting pH.

**Table 5.3.** Chemical equilibrium reactions included in the model.

Reference element	Equilibrium
Carbon (inorganic)	$H_2CO_3^* \xleftarrow{K_{C1}} HCO_3^- + H^+ \xleftarrow{K_{C2}} CO_3^{2-} + 2H^+$
Carbon (VFA)	$A_iH \xleftarrow{K_{Ai}} A_i^- + H^+$
Nitrogen (ammonium)	$NH_4^+ \xleftarrow{K_{NH}} NH_3 + H^+$
Nitrogen (nitrite)	$HNO_2 \xleftarrow{K_{NO}} NO_2^- + H^+$
Phosphorus	$H_3PO_4 \xleftarrow{K_{P1}} H_2PO_4^- + H^+ \xleftarrow{K_{P2}} HPO_4^{2-} + 2H^+ \xleftarrow{K_{P3}} PO_4^{3-} + 3H^+$
Water	$H_2O \xleftarrow{K_W} OH^- + H^+$



The activity  $\{I\}$  and concentration  $[I]$  of chemical species are related through the activity coefficient  $\gamma_i$ , as proposed by Snoeyink and Jenkins (2003). The value of these factors depends on the ionic strength ( $I$ ) of the medium (Eq 5.3). Eq. 5.4 allows the calculation of the activity factors as a function of the corresponding ionic charge ( $Ch$ ) when  $I \leq 0.1M$ . Other expressions should be used at higher ionic strengths. Thus, dissociation constants must be corrected with the activity factors of the chemical species involved ( $K_d^c$ ). This consideration has not been accounted in previous models of the SHARON process including pH calculation (Hellenga *et al.*, 1999; Volcke *et al.*, 2002a).

$$I = 0.5 \sum [I] \cdot Ch_i^2 \quad (\text{Eq. 5.3})$$

$$\log_{10} \gamma_i = -0.5 Ch_i^2 \cdot \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \quad (\text{Eq. 5.4})$$

**Table 5.4.** Matrix  $F$  for the calculation of the dissociation fractions ( $f_{s, ch}$ ).

$\Downarrow S C M C \Leftrightarrow$	+1	0	-1	-2	-3
$S_{O_2}$	0	0	0	0	0
$S_{C_2}$	0	$\frac{[H^+]^2}{K_{C_1}^c K_{C_2}^c}$	$\frac{[H^+]}{K_{C_2}^c}$	1	0
		$\frac{[H^+]^2}{K_{C_1}^c K_{C_2}^c} + \frac{[H^+]}{K_{C_2}^c} + 1$	$\frac{[H^+]^2}{K_{C_1}^c K_{C_2}^c} + \frac{[H^+]}{K_{C_2}^c} + 1$	$\frac{[H^+]^2}{K_{C_1}^c K_{C_2}^c} + \frac{[H^+]}{K_{C_2}^c} + 1$	
$S_f$	0	0	0	0	0
$S_S$ (VFA)	0	$\sum_{i=1}^4 \lambda_{A_i} \frac{[H^+]}{[H^+] + K_{A_i}^c}$	$\sum_{i=1}^4 \lambda_{A_i} \frac{K_{A_i}^c}{[H^+] + K_{A_i}^c}$	0	0
$S_{NH_4}$	$\frac{[H^+]}{[H^+] + K_{NH}^c}$	$\frac{K_{NH}^c}{[H^+] + K_{NH}^c}$	0	0	0
$S_{NO_2}$	0	$\frac{[H^+]}{[H^+] + K_{NO}^c}$	$\frac{K_{NO}^c}{[H^+] + K_{NO}^c}$	0	0
$S_{NO_3}$	0	0	1	0	0
$S_{PO_4}$	0	$\frac{[H^+]^3}{K_{P_1}^c K_{P_2}^c K_{P_3}^c}$	$\frac{[H^+]^2}{K_{P_2}^c K_{P_3}^c}$	$\frac{[H^+]}{K_{P_3}^c}$	1
		$\frac{[H^+]^3}{K_{P_1}^c K_{P_2}^c K_{P_3}^c} + \frac{[H^+]^2}{K_{P_2}^c K_{P_3}^c} + \frac{[H^+]}{K_{P_3}^c} + 1$	$\frac{[H^+]^2}{K_{P_2}^c K_{P_3}^c} + \frac{[H^+]}{K_{P_3}^c} + 1$	$\frac{[H^+]}{K_{P_3}^c} + \frac{[H^+]^2}{K_{P_2}^c K_{P_3}^c} + \frac{[H^+]}{K_{P_3}^c} + 1$	$\frac{[H^+]^3}{K_{P_1}^c K_{P_2}^c K_{P_3}^c} + \frac{[H^+]^2}{K_{P_2}^c K_{P_3}^c} + \frac{[H^+]}{K_{P_3}^c} + 1$
$S_Z$	1	0	0	0	0

### 5.3.3. Mass balance

The modelled SHARON reactor was set as a perfect Continuously Stirred Tank Reactor (CSTR) system without sludge retention, so as a chemostat. The Ordinary Differential Equation (ODE) describing the temporal evolution of each component  $C_i$ , except for protons, takes the general form of Eq. 5.5, where:  $Q$  is the liquid flow rate,  $V_L$  is the reactor liquid phase volume assumed to be constant,  $r_i$  is the volumetric conversion rate and  $v_{ji}$  is the stoichiometric matrix. Conservation equations were applied in each process for COD, C, N, P and TSS.

$$\frac{dC_i}{dt} = (C_{i, in} - C_i) \cdot \frac{Q}{V_L} + r_i = (C_{i, in} - C_i) \cdot \frac{Q}{V_L} + \sum_{j=1}^{10} v_{ji} \cdot \rho_j \quad (\text{Eq. 5.5})$$

### 5.3.4. Calculation of the pH

An algorithm for the dynamic calculation of the pH was also implemented. This algorithm was initially applied in the simulation of the anaerobic digestion process (Campos and

Flotats, 2003). Here, this algorithm has been improved and adapted to the SHARON process. From the charge balance equation it was possible to define a new pH dependent variable called net charge ( $NC$ ), as shown in Eq. 5.6:

$$NC = [H^+] - [OH^-] = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + \sum_{i=1}^4 [A_i^-] + [NO_2^-] + [NO_3^-] + [H_2PO_4^-] + 2[HPO_4^{2-}] + 3[PO_4^{3-}] - [NH_4^+] - [Z^+] \quad (\text{Eq. 5.6})$$

Hence, the proton concentration is a function of the net charge,  $[H^+] = \psi(NC)$ , where  $\psi(NC)$  takes a different form depending on whether  $NC$  is positive or negative (Eq. 5.7). It was then possible to establish an ODE for the temporal evolution of  $[H^+]$ , see Eq. 5.8:

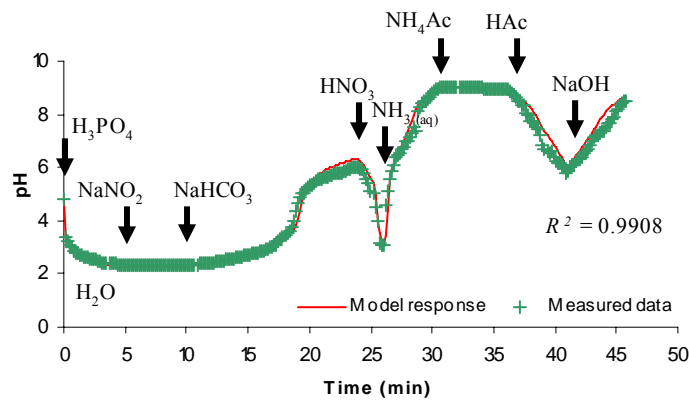
$$[H^+] = \psi \begin{cases} NC \geq 0 \Rightarrow NC = [H^+] - \frac{K_W^c}{[H^+]} \Rightarrow \psi_1 = \frac{NC + \sqrt{NC^2 + 4K_W^c}}{2} \\ NC < 0 \Rightarrow NC = \frac{K_W^c}{[OH^-]} - [OH^-] \Rightarrow \psi_2 = \frac{2K_W^c}{-NC + \sqrt{NC^2 + 4K_W^c}} \end{cases} \quad (\text{Eq. 5.7})$$

$$\frac{d[H^+]}{dt} = \frac{dS_H}{dt} = \frac{-\frac{dSC^t}{dt} \cdot F \cdot IC}{B^{-1} + (SC^t \cdot F' \cdot IC)} \quad (\text{Eq. 5.8})$$

where  $SC^t$  is the transposed vector of the soluble components expressed in units of  $\text{mol l}^{-1}$ , and  $IC$  is the vector of the ionic charges.  $B$  is the derivative of  $\psi$  with respect to  $NC$ , with its calculation depending on whether  $NC$  is positive or negative. It is also necessary to calculate the matrix  $F' = dF/d[H^+]$ . Finally, the pH can be calculated from  $[H^+]$ , considering the respective activity factor (Eq. 5.9).

$$\text{pH} = -\log_{10} \{H^+\} = -\log_{10} (\gamma_{H^+} \cdot [H^+]) \quad (\text{Eq. 5.9})$$

In order to validate the pH algorithm a test was carried out ( $35^\circ\text{C}$ ). It consisted in a sequential addition of different chemical reagents to tap water, and the continuous measure of the pH. A good adjustment was found between measured data and model response (Figure 5.1).



**Figure 5.1.** Experiment for the validation of the pH algorithm by comparing the measured and modelled pH evolution resulting from the addition of different chemical reagents to tap water.

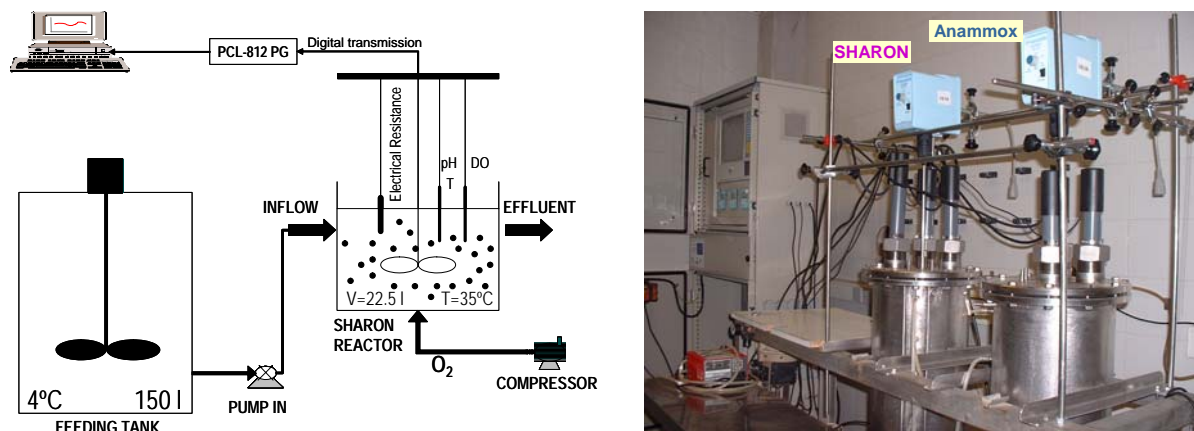
### 5.3.5. Computational implementation

The Fortran language and Microsoft Excel as workspace interface were used in the computational implementation of the model. The solution of the system of ODEs defining the evolution of the 16 components considered was numerically approximated by means of the Runge-Kutta-Fehlberg adaptive step-size integration method (Sewell, 1988).

## 5.4. EXPERIMENTAL DATA SOURCE

### 5.4.1. The SHARON reactor

The SHARON reactor consisted of a stainless steel vessel with a working volume of 22.5 l. It was located in a 20°C thermostated lab (LEQUIA), and the temperature inside the reactor was controlled by means of an electrical resistance. The substrate was fed into the system using a peristaltic pump. Air was supplied through diffusers located at the bottom of the reactor. The lab-scale reactor was equipped with a monitoring and control device consisting of two interface cards (PCL-812 PG and PCLD-885 from Advantech, Taiwan) and a specifically developed software programme developed using LabWindows (National Instruments, USA). On-line monitoring of pH, temperature and dissolved oxygen was carried out using probes (Orbipac CPF 81 and OxyMax W COS 41) and transmitters (Liquisys M CPM 223) manufactured by Endress+Hauser (Switzerland). A schematic representation and photography of the lab-scale reactor are depicted in Figure 5.2.



**Figure 5.2.** *Left:* Schematic diagram of the lab-scale SHARON reactor. *Right:* View of the SHARON and Anammox reactors located in LEQUIA.

Synthetic substrate, mainly composed of ammonium and sodium bicarbonate, was used throughout the experimental period. Biofilm formation inside the reactor was detected and, for this reason, periodical cleanings were carried out.

### 5.4.2. Synthetic substrate and analytical methods

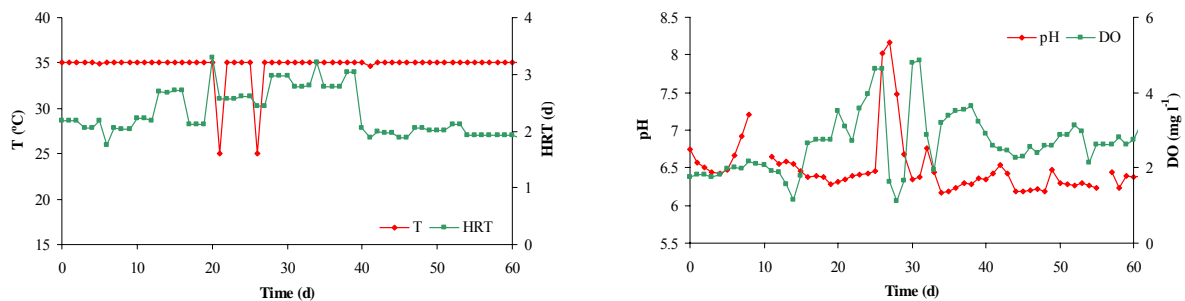
The synthetic substrate was prepared once per week and stored in a refrigerated tank. This feed contained about 1 g  $\text{NH}_4^+\text{-N l}^{-1}$  with an equimolar  $\text{NH}_4^+/\text{HCO}_3^-$  ratio. Furthermore, a phosphate buffer (including  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  and  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ) was added to maintain a



phosphorus concentration of  $12.8 \text{ mg l}^{-1}$ . The pH ranged from 7.8 to 8.9. Substrate and effluent were analyzed for total suspended solids, volatile suspended solids, total ammonium, nitrites, nitrates and alkalinity, according to *Standard Methods* (APHA *et al.*, 1995).

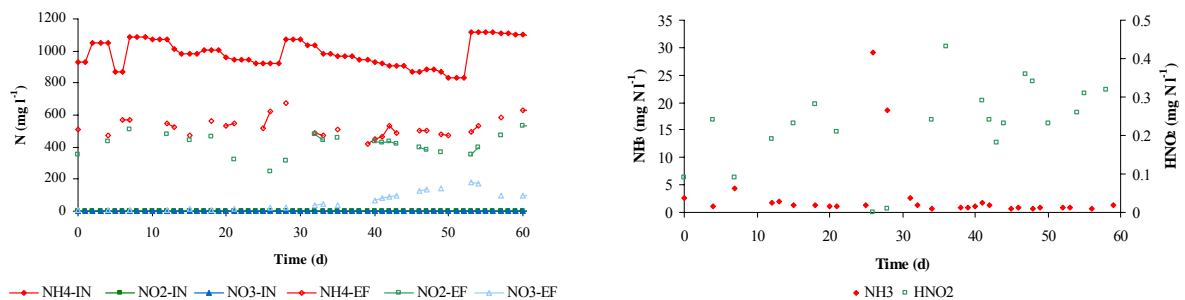
### 5.4.3. Experimental data

Two months historical data (López, 2003) generated in the previously described lab-scale reactor were used in order to perform a preliminary evaluation of the model. Figure 5.3 shows the measured evolution of the main process parameters during the considered period of time. Temperature inside the reactor was maintained at  $35^\circ\text{C}$  although some falls happened. The HRT was kept between 2 and 3 days. The pH maintained a value of approximately 6.50, with a brief destabilization at the middle of the experimental period, attaining a maximum value of 8.17. Finally, dissolved oxygen concentration was usually higher than  $2 \text{ mg l}^{-1}$  except in two punctual moments, when values close to  $1 \text{ mg l}^{-1}$  were reached.



**Figure 5.3.** Measured evolution of the main process parameters in the SHARON reactor. *Left:* Temperature and hydraulic residence time. *Right:* pH and dissolved oxygen.

The measured evolution of nitrogen compounds in the inflow/effluent of the SHARON reactor is depicted in Figure 5.4. As it was expected, the measured  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  concentration in the inflow was of about  $1000 \text{ mg l}^{-1}$ . Other nitrogen compounds such as nitrites or nitrates were not present in the inflow. Approximately a half of the ammonium fed was oxidized to nitrite and the other half did not suffer any transformation. At the end of the experimental period a little accumulation of nitrate was observed.



**Figure 5.4.** Measured evolution of nitrogen compounds. *Left:* Inflow and effluent concentrations. *Right:* Accumulation of ammonia and nitrous acid inside the reactor.

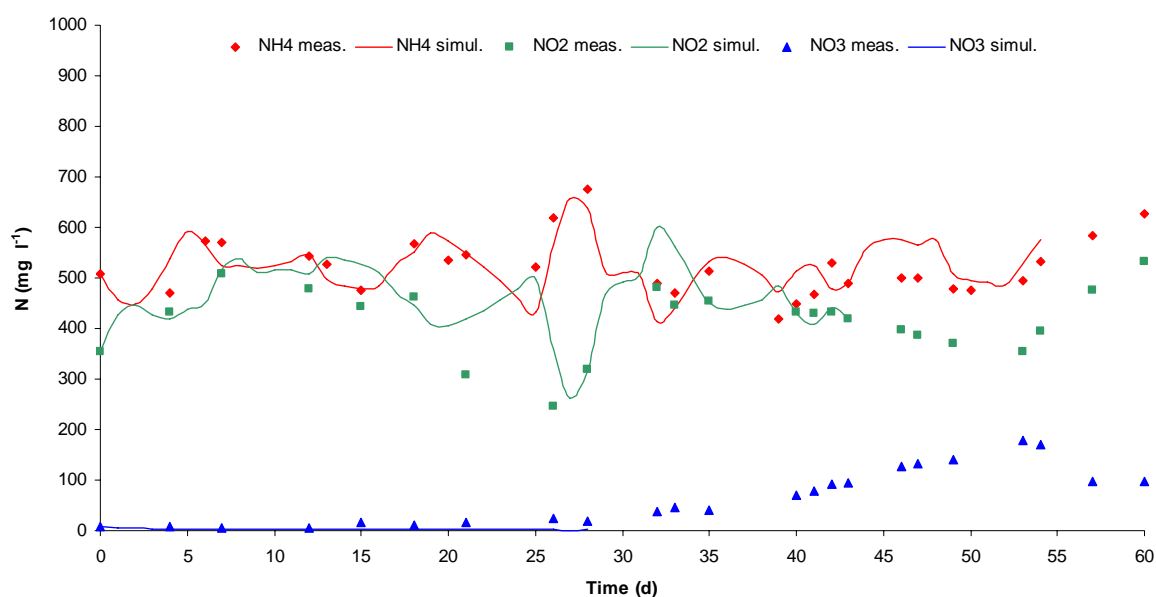
The average concentration of ammonia inside the reactor was around  $1.5 \text{ mg N l}^{-1}$  with a peak of  $29.1 \text{ mg N l}^{-1}$  coinciding with the day that pH reached its maximum. On the other hand, the

average concentration of nitrous acid was of approximately  $0.20 \text{ mg N l}^{-1}$ , with a maximum value of  $0.43 \text{ mg N l}^{-1}$  (Figure 5.4).

## 5.5. EVALUATION OF THE MODEL

### 5.5.1. Parameter estimation

A reduced version of the proposed model for the SHARON process was used for the estimation of the 13 kinetic parameters related to nitrifying organisms by applying a random direct search method (Luus and Jaakola, 1973), similarly as detailed in a previous work (Flotats *et al.*, 2003). The objective function to be minimized was the sum of the reciprocals of the coefficients of multiple determination ( $\sum(1-R_i^2)$ ) of the fitting model for total ammonium, total nitrite and nitrate, using 2 month historical experimental data (Figure 5.5). The initial concentrations of nitrifying biomass were also unknown and estimated as proposed in the literature (Vanrolleghem *et al.*, 1999). An identifiability study needs to be performed in future, in order to ensure the uniqueness of the calculated parameters. Hence, the estimated set of values should be taken just as a first approximation.



**Figure 5.5.** Measured (dots) and predicted (solid lines) nitrogen concentrations in the effluent.

The specific yield values were assumed to be  $0.15 \text{ g odm g}^{-1} \text{ NH}_4^+\text{-N}$  for ammonium-oxidizers and  $0.04 \text{ g odm g}^{-1} \text{ NO}_2^-\text{-N}$  for nitrite-oxidizers (odm: organic dry matter,  $1.42 \text{ g COD g}^{-1} \text{ odm}$ ) as proposed by Wiesmann (1994). A brief comparison between the kinetic parameter values obtained and other values from the literature is presented in Table 5.5. In some cases, significant differences were observed depending on the bibliographic source. Different experimental conditions, biomass adaptation and the kind of kinetic model considered could explain these variations. Literature values of the kinetic parameters related to N (substrate or inhibitor) can only be directly compared with the values adjusted here if the same inhibition model was used, that is with Carrera *et al.* (2004) for  $X_{AO}$  and  $X_{NO}$ , and with Hellinga *et al.* (1999) for  $X_{NO}$ .

A value of  $1.75 \text{ d}^{-1}$  for the maximum specific growth rate of ammonium-oxidizers ( $\mu_{AO}$ ) at  $35^\circ\text{C}$  was obtained, fitting the range found in the literature. Non realistic higher values could be numerically estimated for this parameter if the reference temperature in the Arrhenius equation was of around  $20^\circ\text{C}$  instead of  $35^\circ\text{C}$ . This is the case, for instance of Wett and Rauch (2003) in Table 5.5. Therefore, for proper parameter estimation, it is crucial to set the reference temperature as close as possible to the experimental. Decay was included in the model, with a constant rate estimated in  $0.23 \text{ d}^{-1}$ . The processes incorporated in the ‘death-regeneration’ modeling concept are more related, among others, to phenomena such as protozoan activity than to biomass death (van Loosdrecht and Henze, 1999), which is especially important under aerobic conditions (Siegrist *et al.*, 1999). Protozoan activity can become important when operating a SHARON reactor, especially when treating ‘real’ wastewater (Van Hulle *et al.*, 2005). Thus, the inclusion of the decay processes in the SHARON model is completely justifiable.

The calculated value of the substrate inhibition constant ( $K_{I,NH_3}^{AO}$ ) was of  $24.9 \text{ mg NH}_3\text{-N l}^{-1}$ . Therefore, no inhibition due to ammonia in normal working conditions was observed, becoming a remarkable phenomenon when  $\text{NH}_3$  concentrations were high (average concentration:  $1.5 \text{ mg NH}_3\text{-N l}^{-1}$ ; maximum concentration:  $29.1 \text{ mg NH}_3\text{-N l}^{-1}$ ). On the other hand, the  $\text{HNO}_2$  inhibition constant ( $K_{I,HNO_2}^{AO}$ ) was equal to  $0.44 \text{ mg HNO}_2\text{-N l}^{-1}$ , indicating that inhibition due to nitrous acid did occur (average concentration:  $0.20 \text{ mg HNO}_2\text{-N l}^{-1}$ ; maximum concentration:  $0.43 \text{ mg HNO}_2\text{-N l}^{-1}$ ).

**Table 5.5.** Comparison between the kinetic parameter values obtained and those cited in the literature ( $35^\circ\text{C}$ ).

Parameter	Units	This study	Hellinga <i>et al.</i> (1998)	Hellinga <i>et al.</i> (1999)	Wett and Rauch (2003)	Van Hulle <i>et al.</i> (2004)	Carrera <i>et al.</i> (2004) Guisasola <i>et al.</i> (2005)
<i>Ammonium-oxidizers</i>							
$\mu_{AO}$	$\text{d}^{-1}$	1.75	2.10	2.10	$4.04^e$	$1.00^f$	-
$b_{AO}$	$\text{d}^{-1}$	0.23	-	-	$1.00^e$	-	-
$K_{O_2}^{AO}$	$\text{mg O}_2 \text{ l}^{-1}$	0.34	-	1.45	0.40	0.94	$0.74^g$
$K_{NH_3}^{AO}$	$\text{mg N l}^{-1}$	0.44	$7.00^a$	0.47	$0.13^e$	0.75	$0.20^h$
$K_{I,NH_3}^{AO}$	$\text{mg N l}^{-1}$	24.9	-	-	3000	-	$5.95^h$
$K_{I,HNO_2}^{AO}$	$\text{mg N l}^{-1}$	0.44	0.20	0.21	2.80	2.04	-
$K_{pH}$	-	28.8	-	-	-	8.21	-
<i>Nitrite-oxidizers</i>							
$\mu_{NO}$	$\text{d}^{-1}$	0.56	$0.02 - 0.17^b$	1.05	$3.21^e$	-	-
$b_{NO}$	$\text{d}^{-1}$	0.04	-	-	$0.87^e$	-	-
$K_{O_2}^{NO}$	$\text{mg O}_2 \text{ l}^{-1}$	0.73	-	$1.10^c$	1.00	-	$1.75^g$
$K_{I,NH_3}^{NO}$	$\text{mg N l}^{-1}$	14.8	-	-	1.60 - 20.0	-	-
$K_{I,HNO_2}^{NO}$	$\text{mg N l}^{-1}$	0.02	$7.8 \cdot 10^{-2}$	$1.4 \cdot 10^{-3}^d$	$3.0 \cdot 10^{-5}^e$	-	$1.2 \cdot 10^{-4}^h$
$K_{I,HNO_2}^{NO}$	$\text{mg N l}^{-1}$	2.31	-	$0.27^c$	2.80	-	$0.02^g$

<sup>a</sup> pH 6.5-8.5 and  $30^\circ\text{C}$ ; <sup>b</sup> pH 7-8; <sup>c</sup>  $20^\circ\text{C}$ ; <sup>d</sup>  $30^\circ\text{C}$ ; <sup>e</sup> estimated, pH 7.3; <sup>f</sup> pH 6.8; <sup>g</sup> pH 7.5 and  $25^\circ\text{C}$ ; <sup>h</sup> estimated, pH 7.5 and  $23^\circ\text{C}$ .

The maximum specific growth rate of nitrite-oxidizers ( $\mu_{NO}$ ) at  $35^\circ\text{C}$  was determined as  $0.56 \text{ d}^{-1}$ . As in the previous case, the decay constant had a value relatively low ( $0.04 \text{ d}^{-1}$ ). Taking into account the average conditions inside the reactor, total inhibition by N-compounds represented a decrease in the maximum nitrification rate of approximately 15%. The model was not capable to predict the brief accumulation of nitrate observed at the end of the experimental period. Probably, a lack of wall cleaning could have favored the growth of

nitrite-oxidizers, and therefore, a more frequent wall cleaning schedule should be adopted in future works.

Although the SHARON reactor was operated mainly at a low pH (average: 6.49; range: 6.17-8.17), this condition did not limit the process. The  $pH_{opt}$  for the biomass growth was estimated in 6.48, which is relatively low in comparison with the value of 7.23 reported by Van Hulle *et al.* (2004), and almost coinciding with the average pH measured during the experimental period. Given the influence of pH to chemical equilibria, substrates availability and inhibition phenomena inside the reactor, its value affects the effluent quality and, therefore, its suitability for a subsequent Anammox process.

## 5.5.2. Simulation results

Numerical simulations of the behaviour of a SHARON reactor at both, steady and transient states were carried out. The process efficiency was analyzed in terms of the effluent nitrite to ammonium molar ratio ( $S_{NO_2}/S_{NH_4}$ ). Steady state was assumed after 100 days of continuous simulation. On the other hand, the process sensitivity to a given step perturbation (transient conditions) was evaluated after waiting for one day since it was introduced and assuming initial steady behaviour. Table 5.6 summarizes the simulations executed. Temperature of the reactor was considered constant at 35°C and dissolved oxygen was fixed at 3 mg O<sub>2</sub> l<sup>-1</sup>. The previously estimated values for kinetic parameters (Table 5.5) were used in these simulations.

**Table 5.6.** Summary of the studied cases (simulations executed under steady state and transient conditions).

N°	Target
1	Effects of the inlet inorganic carbon to ammonium molar ratio ( $S_{IC}/S_{NH_4}$ )
2	Effects of the nitrogen loading rate (NLR)
3	Effects of the inlet readily biodegradable organic carbon to ammonium molar ratio ( $S_S/S_{NH_4}$ )
4	Effects of the inlet pH
5	Effects of the pH inside the reactor

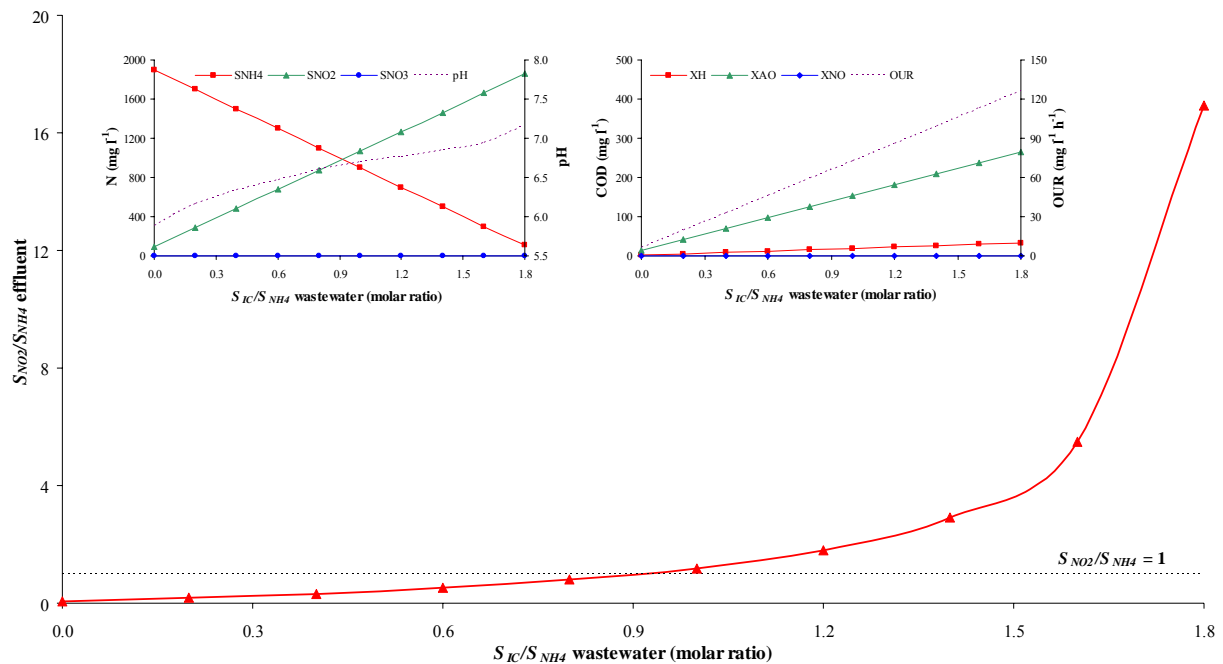
### *Effects of the inlet inorganic carbon to ammonium molar ratio ( $S_{IC}/S_{NH_4}$ )*

The influence of the inlet  $S_{IC}/S_{NH_4}$  ratio was evaluated considering an hypothetical substrate containing 2000 mg NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N l<sup>-1</sup> and 100 mg P l<sup>-1</sup> at a pH value of 8.00 (HRT = 2 days). Presence of biodegradable organic matter in the wastewater was not taken into account.

Inorganic carbon, mainly bicarbonate (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>), is expected to be the main buffer agent in the wastewater. The speciation fractions of the carbonate system (CO<sub>2</sub>-HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) will depend on the pH, temperature and ionic strength of the medium likewise the others chemical equilibrium reactions involved. This component is also the carbon source used by autotrophic biomass for cellular synthesis.

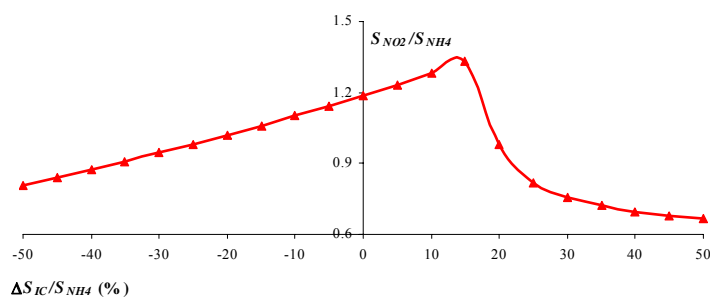
According to Eq. 5.1, the nitrification process is highly influenced by the ammonium to bicarbonate ratio present in the wastewater. This dependence at the steady state is outlined in Figure 5.6, where the predicted nitrogenous components concentrations and pH, the active biomasses growth, the total respiration rate, and the effluent  $S_{NO_2}/S_{NH_4}$  ratio are depicted as a function of the inlet  $S_{IC}/S_{NH_4}$  ratio. The desired outlet quality was predicted when approximately analogous molar amounts of  $S_{IC}$  and  $S_{NH_4}$  were fed into the reactor. An increase on  $S_{IC}/S_{NH_4}$  implied a rise in the amount of  $S_{NH_4}$  oxidized, similarly as previously

described (Volcke *et al.*, 2002b). Ammonium oxidizing biomass content inside the reactor was proportional to the  $S_{IC}/S_{NH_4}$  ratio of the wastewater, as well as the biological activity in terms of OUR -Oxygen Uptake Rate-. Nitrite oxidizers growth was not predicted by simulation in the tested conditions.



**Figure 5.6.** Influence of the inlet  $S_{IC}/S_{NH_4}$  molar ratio on the SHARON process performance at steady state (infl.  $S_{NH_4}$ : 2000 mg N l<sup>-1</sup>, inf.  $S_{PO_4}$ : 100 mg P l<sup>-1</sup>, infl. pH: 8.00, HRT = 2 days).

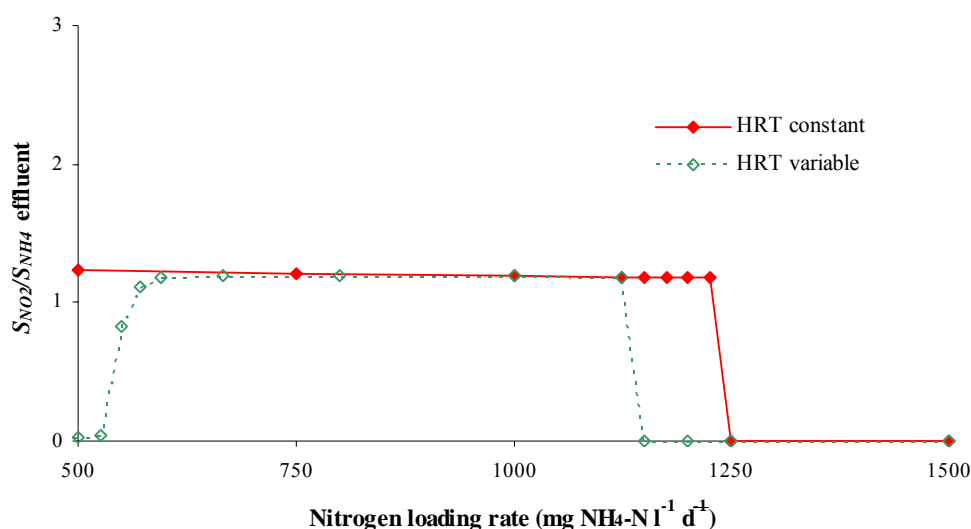
When evaluating the dynamic response of a SHARON reactor to a perturbation on the inlet  $S_{IC}/S_{NH_4}$  molar ratio (initial value equal to 1/1,  $S_{NH_4}$  kept constant), the main changes on the effluent  $S_{NO_2}/S_{NH_4}$  ratio were predicted in the case that  $S_{IC}/S_{NH_4}$  increased (Figure 5.7). In this situation, a pH rise inside the reactor was expected due to a longer presence of positive ions ( $S_Z$ ) in the wastewater. The linearity between the inorganic carbon fed and CO<sub>2</sub> stripped disappeared and the concentration of free ammonia inside the reactor increased, working not only as substrate but also as inhibitor for ammonium oxidizing bacteria. Furthermore, a high pH value may inhibit nitrification by itself. Although these inhibitions are reversible, the low HRT of the reactor (operated as a chemostat) makes wash out of ammonium oxidizers very likely to happen. According to the transient conditions here established, this fact would occur if  $\Delta S_{IC}/S_{NH_4} > 15\%$  (the  $S_{IC}/S_{NH_4}$  ratio is supposed to recover its initial value after one day perturbation). This risk may be reduced if the partial nitrification was operated in a reactor with biomass retention (Ganigué *et al.*, 2007).  $X_{NO}$  growth should be then prevented by a different mechanism than the wash out -i.e.: ammonia inhibition, since  $X_{NO}$  are more sensitive to this phenomenon than  $X_{AO}$  (Anthonisen *et al.*, 1976)-.



**Figure 5.7.** Influence of the inlet  $S_{IC}/S_{NH_4}$  molar ratio on the SHARON process performance at transient state, one day after the step perturbation was introduced. (infl.  $S_{NH_4}$ : 2000 mg N l<sup>-1</sup>, inf.  $S_{PO_4}$ : 100 mg P l<sup>-1</sup>, infl. ref. molar  $S_{NH_4}/S_{IC}$ : 1/1, infl. pH: 8.00, HRT = 2 days).

### Effects of the nitrogen loading rate (NLR)

NLR of the reactor is determined by two different kinds of parameters, one operational (HRT) and the other compositional ( $S_{NH_4}$ ). The process efficiency calculated at the steady state for a given NLR (500-1500 mg N l<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup>) may differ depending on which of these parameters was modified with respect to its default value (Figure 5.9). When varying  $S_{NH_4}$  (1000-3000 mg N l<sup>-1</sup>, HRT = 2d), the modelled effluent  $S_{NO_2}/S_{NH_4}$  ratio experienced a sudden drop at sufficiently high NLR ( $\geq 1225$  mg N l<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup>) due to the inhibitory free ammonia levels inside the reactor. On the other hand, when HRT was modified (4.0-1.3 d,  $S_{NH_4} = 2000$  mg N l<sup>-1</sup>), besides the harmful effects of high NLR (there was a slight difference on the threshold value with respect to the previous case), low values ( $\leq 550$  mg N l<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup>) also acted in detriment of the process because they allowed growth of nitrite oxidizing bacteria and nitrate accumulation inside the reactor. Higher NLR than those established here have been reported as feasible in the literature when operating a continuously aerated SHARON reactor with pH control (Van Hulle *et al.*, 2005). When evaluating the effect of a perturbation on the HRT, more immediate destabilization is predicted at high NLR.



**Figure 5.9.** Influence of the NLR on the SHARON process performance at steady state (inf.  $S_{PO_4}$ : 100 mg P l<sup>-1</sup>, infl. ref. molar  $S_{NH_4}/S_{IC}$ : 1/1, infl. pH: 8.00).

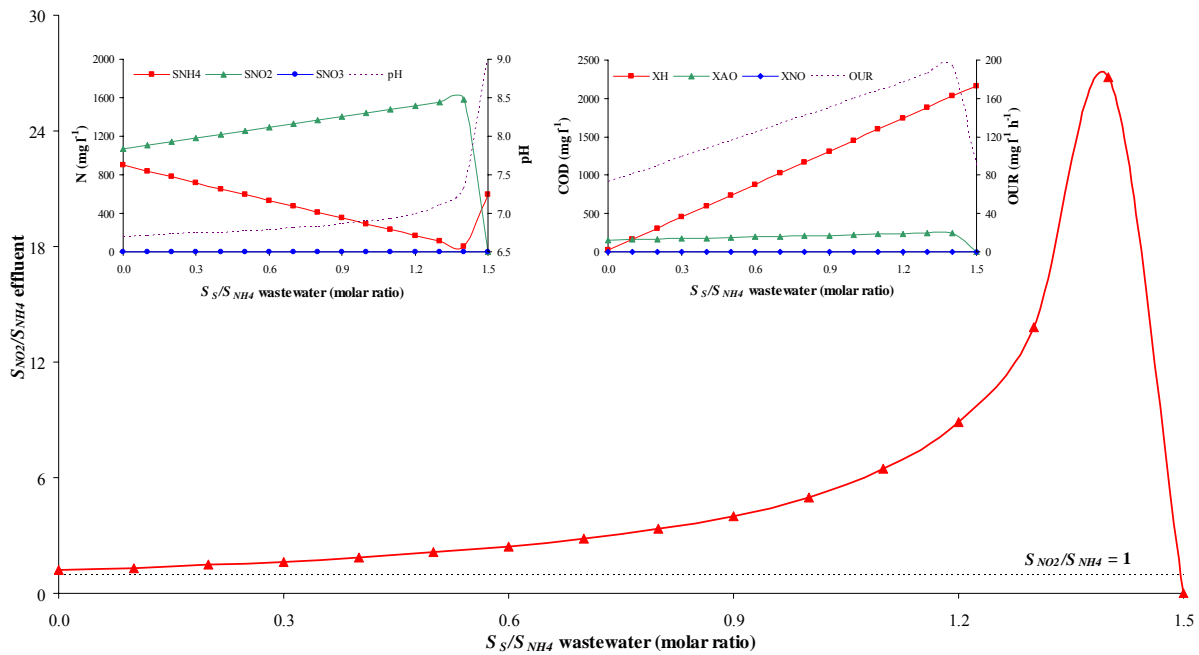
### Effects of the inlet readily biodegradable organic carbon to ammonium molar ratio ( $S_S/S_{NH_4}$ )

The influence of biodegradable organic carbon was evaluated considering acetic acid as the exclusive BCOD (Biodegradable Chemical Oxygen Demand) source, so that in this case  $S_S = \text{BCOD}$ . Although interesting, the effect of factors such as the presence of (hydrolysable) slowly biodegradable organic substrates ( $X_S$ ) or the composition of  $S_S$  has not been analyzed. Substrate composition was assumed to be constant at 2000 mg NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N l<sup>-1</sup>, 100 mg P l<sup>-1</sup> and molar  $S_{NH_4}/S_{IC} = 1/1$  (pH = 8.00). A HRT equal to 2 days was considered.

The presence of an organic substrate in the inlet favoured nitrite production and ammonium assimilation due to heterotrophic growth. Thus, an increase of the effluent  $S_{NO_2}/S_{NH_4}$  ratio was predicted (Figure 5.8), which is in agreement with experimental observations (Mosquera-Corral *et al.*, 2005). At sufficiently high values of  $S_S$ , the nitrification process was expected to

destabilize and ammonium to by-pass the treatment without being oxidized or air-stripped due to the high pH reached inside the reactor. This behaviour was not related to a lack of oxygen in the medium (dissolved oxygen was kept at set-point and diffusion phenomena inside biological flocks were not considered). However, non accumulation of  $S_S$  in the effluent was predicted.

The response of the system to a perturbation on the BCOD content (initial value equal to 0,  $S_{NH4}$  kept constant) of the wastewater was similar to that predicted when evaluating the effects of inorganic carbon. The effluent  $S_{NO2}/S_{NH4}$  ratio increased proportionally to the organic content of the inlet until a threshold ( $S_S/S_{NH4} = 0.35$  on molar basis) was reached, in which the pH value rose enough to destabilize the process.

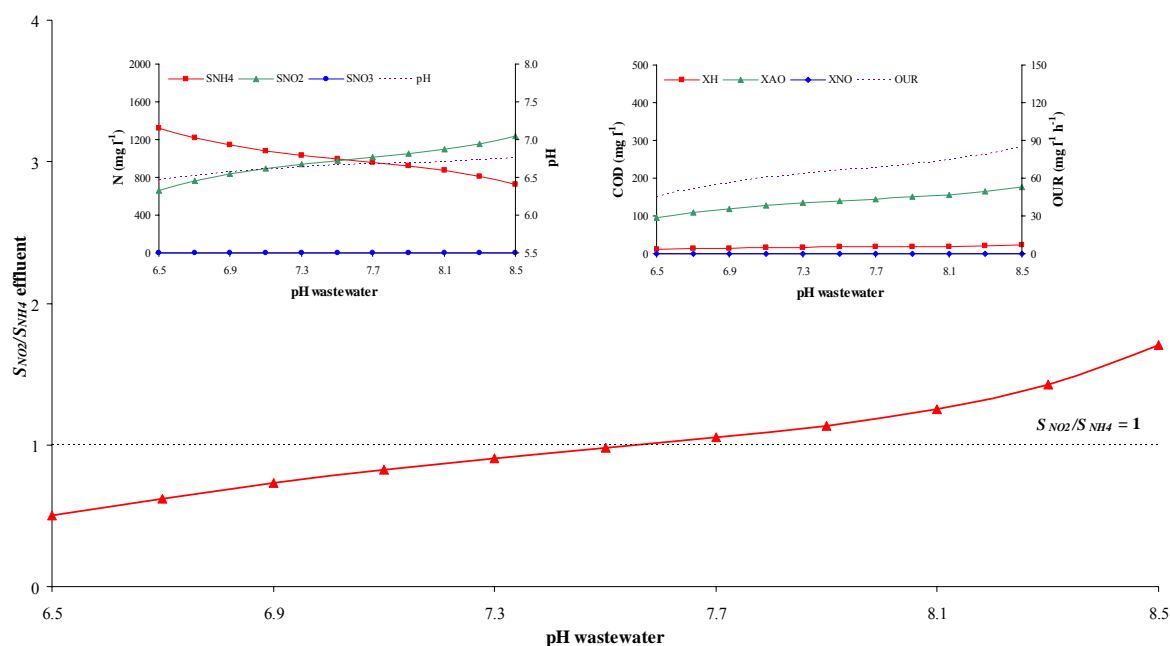


**Figure 5.8.** Influence of the inlet  $S_S/S_{NH4}$  on the SHARON process performance at steady state (infl.  $S_{NH4}$ : 2000 mg N l<sup>-1</sup>, inf.  $S_{PO4}$ : 100 mg P l<sup>-1</sup>, infl. molar  $S_{NH4}/S_{IC}$ : 1/1, infl. pH: 8.00, HRT = 2 days).

### Effects of the inlet pH

The influence of the inlet pH was evaluated considering an hypothetical substrate containing 2000 mg NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N l<sup>-1</sup>, 100 mg P l<sup>-1</sup> and molar  $S_{NH4}/S_{IC} = 1/1$  (pH = 8.00). HRT was set to 2 days. Presence of biodegradable organic matter in the wastewater was not taken into account.

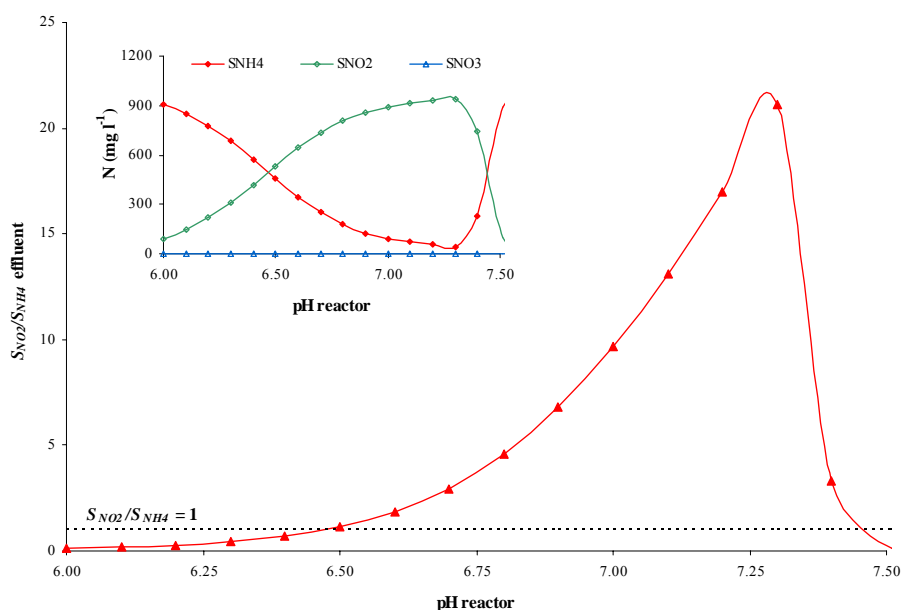
The pH of the wastewater also influenced the  $S_{NO2}/S_{NH4}$  ratio in the SHARON effluent (Figure 5.9), existing a direct relation between both parameters in the range of pH 6.50-8.50. When the pH of the wastewater was identical to that of an ideal solution of  $S_{CI}$  and  $S_{NH4}$  (pH = 7.59 at 35°C;  $S_{NH4} = 2000$  mg N l<sup>-1</sup>;  $S_{CI}/S_{NH4} = 1$  (molar);  $Ch_{SZ} = Ch_{SPO4}$  (ionic charge)) then the value of  $S_{NO2}/S_{NH4}$  was equal to one. Otherwise,  $S_{NO2}/S_{NH4}$  depended on the charge balance inside the reactor, which affected the pH, the inorganic carbon equilibrium and, therefore, the CO<sub>2</sub> stripped due to the liquid-gas transfer associated with aeration.



**Figure 5.10.** Influence of the inlet pH on the SHARON process performance at steady state (infl.  $S_{NH_4}$ : 2000 mg N l<sup>-1</sup>, infl.  $S_{PO_4}$ : 100 mg P l<sup>-1</sup>, infl. molar  $S_{NH_4}/S_{IC}$ : 1/1, HRT = 2 days).

### Effects of the pH inside the reactor

The influence of the pH inside the SHARON reactor on the effluent  $S_{NO_2}/S_{NH_4}$  ratio was evaluated considering an hypothetical substrate containing 1000 mg NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N l<sup>-1</sup> and a NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> molar ratio of 1/1 at a pH 8.00 (HRT = 2 days). The obtained results at steady state are depicted in Figure 5.11. When the pH inside the reactor is equal to the value of  $pH_{opt}$ , the ratio  $S_{NO_2}/S_{NH_4}$  is approximately one (desired value). Otherwise, its value changes fast, showing the important dependence of the SHARON process with respect to the pH.



**Figure 5.11.** Model based evaluation of the reacting pH effect in the effluent  $S_{NO_2}/S_{NH_4}$  ratio at the steady state (infl.  $S_{NH_4}$ : 1000 mg N l<sup>-1</sup>, infl. molar NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>: 1/1, infl. pH: 8.00, HRT = 2 days).



In order to improve the operation of a SHARON reactor when treating wastewaters with a fluctuant composition, it should be interesting to consider some additional control besides dissolved oxygen set-point. Control strategies based on the adjustment of the air flow rate for aeration meantime CO<sub>2</sub> stripping and/or the pH reaction by means of acid/base addition have been evaluated in the literature using simulation (Volcke *et al.*, 2005; 2006). The purpose of these studies was to identify the control strategy which better assisted the guidance of the SHARON process, disengaging the ratios  $S_{IC}/S_{NH4}$  fed and  $S_{NO2}/S_{NH4}$  produced.

## 5.6. CONCLUSIONS

A mathematical model capable of predicting the evolution of the variables related to the partial nitritation of wastewaters with high nitrogen contents, and also containing organic matter and phosphorus, in a continuously aerated SHARON reactor (continuous and perfectly mixed system without solids retention) is presented. The model includes an algorithm for the calculation of pH, which is a key parameter affecting chemical equilibria, substrates availability and inhibition phenomena.

A preliminary parameter estimation of autotrophic biomass was also performed using historical data generated in a lab-scale SHARON reactor fed with synthetic substrate. Inhibitory phenomena due to ammonia and nitrous acid of ammonium-oxidizers and nitrite-oxidizers were detected and explained by the model. Nevertheless, further work is needed in order to study the identifiability of parameters and, according to an experimental programme designed for this purpose, to calibrate the model using 'real' wastewater rather than synthetic substrate.

Partial nitritation process in a SHARON reactor was assessed by means of numerical simulation assuming both, steady and transient states. Operational and wastewater compositional parameters such as nitrogen loading rate, inorganic carbon, readily biodegradable organic carbon and pH were evaluated. These tested parameters influenced on the reaction pH since no control for this variable was considered. The low hydraulic residence time, in combination with the performance of the reactor without solids retention, made the system susceptible to a biomass wash out. In order to improve the SHARON reactor performance when treating wastewaters with a fluctuant composition, it should be necessary to consider some effective control strategy. The establishment of a dissolved oxygen set-point for aeration control has been shown as not sufficient. The use of simulation allowed the prediction of the response of a SHARON reactor for partial nitritation under different situations and, therefore, to improve the design of its operational strategy.

## 5.7. REFERENCES

- Ahn Y.H., Hwang I.S., Min K.S. (2004). ANAMMOX and partial denitrification in anaerobic nitrogen removal from piggy waste. *Water Sci. Technol.* 49(5-6): 145-153.
- Anthonisen A.C., Loehr R.C., Prakasam T.B.S., Srinath E.G. (1976). Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid. *J. Water Pollut. Con. F.* 48(5): 835-852.

- APHA, AWWA, WEF. (1995). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 19<sup>th</sup> edition. Washington, D.C.
- Campos E., Flotats X. (2003). Dynamic simulation of pH in anaerobic processes. *Appl. Biochem. Biotech.* 109(1-3): 63-76.
- Carrera J., Jubany I., Carvallo L., Chamy R., Lafuente J. (2004). Kinetic models for nitrification inhibition by ammonium and nitrite in a suspended and an immobilised biomass systems. *Process Biochem.* 39(9): 1159-1165.
- Dasgupta P.K., Dong S. (1986). Solubility of ammonia in liquid water and generation of trace levels of standard gaseous ammonia. *Atmos. Environ.* 20(3): 565-570.
- Flotats X., Ahring B.K., Angelidaki I. (2003). Parameter identification of thermophilic anaerobic degradation of valerate. *Appl. Biochem. Biotech.* 109(1-3): 47-62.
- Fux C., Lange K., Faessler A., Huber P., Grueniger B., Siegrist H. (2003). Nitrogen removal from digester supernatant via nitrite - SBR or SHARON? *Water Sci. Technol.* 48(8): 9-18.
- Galí A., Dosta J., Macé S., Mata-Álvarez J. (2007). Comparison of reject water treatment with nitrification/denitrification via nitrite in SBR and SHARON chemostat process. *Environ. Technol.* 28(2): 173-176.
- Ganigué R., López H., Balaguer M.D., Colprim J. (2007). Partial ammonium oxidation to nitrite of high ammonium content urban landfill leachates. *Water Res.* 41(15): 3317-3326.
- Guisasola A., Jubany I., Baeza J.A., Carrera J., Lafuente J. (2005). Respirometric estimation of the oxygen affinity constants for biological ammonium and nitrite oxidation. *J. Chem. Technol. Biot.* 80(4): 388-396.
- Hao X., Heijnen J.J., van Loosdrecht M.C.M. (2002). Model based evaluation of temperature and inflow variations on a partial nitrification – ANAMMOX biofilm process. *Water Res.* 36(19): 4839-4849.
- Hellinga C., Schellen A.A.J.C., Mulder J.W., van Loosdrecht M.C.M., Heijnen J.J. (1998). The SHARON process: an innovative method for nitrogen removal from ammonium-rich waste water. *Water Sci. Technol.* 37(9): 135-142.
- Hellinga C., van Loosdrecht M.C.M., Heijnen J.J. (1999). Model based design of a novel process for nitrogen removal from concentrated flows. *Math. Comp. Model. Dyn.* 5(4): 351-371.
- Henze M., Gujer W., Mino T., van Loosdrecht M. (2000). *Activated Sludge Models ASM1, ASM2, ASM2d and ASM3*. Scientific and Technical Report, 9. IWA Publishing. London.
- Henze M., Harremoës P., Jansen J.I.C., Arvin E. (1995). *Wastewater Treatment: Biological and Chemical Processes*. Springer-Verlag. Berlin.
- Hwang I.S., Min K.S., Choi E., Yun Z. (2005). Nitrogen removal from piggery waste using the combined SHARON and ANAMMOX process. *Water Sci. Technol.* 52(10-11): 487-494.
- Hwang I.S., Min K.S., Choi E., Yun Z. (2006). Resource recovery and nitrogen removal from piggery waste using the combined anaerobic processes. *Water Sci. Technol.* 54(8): 229-236.
- Lide D.R. (ed.) (1993). *CRC Handbook of Chemistry and Physics. A Ready-Reference Book of Chemical and Physical Data*. CRC Press Inc. 73<sup>rd</sup> Edition. Boca Raton (USA).
- López H. (2003). *Aplicació de la Tecnologia SHARON al Tractament Biològic d'Aigües Residuals d'Elevat Contingut Amoniacal*. PhD Research Report. University of Girona.
- Luus R., Jaakola T.H.I. (1973). Optimization by direct search and systematic reduction of the size of search region. *AIChE J.* 19(4): 760-766.

- Mosquera-Corral A., González F., Campos J.L., Méndez R. (2005). Partial nitrification in a SHARON reactor in the presence of salts and organic carbon compounds. *Process Biochem.* 40(9): 3109-3118.
- Mulder A., van de Graaf A.A., Robertson L.A., Kuenen J.G. (1995). Anaerobic ammonium oxidation discovered in a denitrifying fluidized bed reactor. *FEMS Microbiol. Ecol.* 16(3): 177-183.
- Munz C., Roberts P.V. (1989). Gas- and liquid-phase mass transfer resistances of organic compounds during mechanical surface aeration. *Water Res.* 23(5): 589-601.
- Musvoto E.V., Wentzel M.C., Ekama G.A. (2000). Integrated chemical-physical processes modelling - I. Development of a kinetic-based model for weak acid/base systems. *Water Res.* 34(6): 1857-1867.
- Sewell G. (1988). *The Numerical Solution of Ordinary and Partial Differential Equations*. Academic Press. London.
- Siegrist H., Brunner I., Koch G., Phan L.C., Lee V.C. (1999). Reduction of biomass decay rate under anoxic and anaerobic conditions. *Water Sci. Technol.* 39(1): 129-137.
- Snoeyink V.L., Jenkins D. (2003). *Química del Agua*. Limusa. Noriega Editores. México. 9<sup>th</sup> reprint.
- Strous M., Heijnen J.J., Kuenen J.G., Jetten M.S.M. (1998). The sequencing batch reactor as a powerful tool for the study of slowly growing anaerobic ammonium-oxidizing microorganisms. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 50(5): 589-596.
- Strous M., Van Gerven E., Zheng P., Kuenen J.G., Jetten M.S.M. (1997). Ammonium removal from concentrated waste streams with the anaerobic ammonium oxidation (ANAMMOX) process in different reactor configurations. *Water Res.* 31(8): 1955-1962.
- Tchobanoglous G., Burton F.L., Stensel H.D. (2003). *Wastewater Engineering. Treatment and Reuse*. Metcalf & Eddy, Inc. McGraw-Hill. 4<sup>th</sup> edition. New York (USA).
- Third K.A., Sliemers A.O., Kuenen J.G., Jetten M.S.M. (2001). The CANON system (Completely Autotrophic Nitrogen-removal Over Nitrite) under ammonium limitation: interaction and competition between three groups of bacteria. *Syst. Appl. Microbiol.* 24(4): 588-596.
- van Dongen L.G.J.M., Jetten M.S.M., van Loosdrecht M.C.M. (2001a). *The Combined Sharon/Anammox process. A Sustainable Method for N-Removal from Sludge Water*. STOWA, IWA Publishing. London.
- van Dongen U., Jetten M.S.M., van Loosdrecht M.C.M. (2001b). The SHARON-Anammox process for treatment of ammonium rich wastewater. *Water Sci. Technol.* 44(1): 153-160.
- Van Hulle S.W.H., Volcke E.I.P., López-Teruel J., Donckels B., van Loosdrecht M.C.M., Vanrolleghem P.A. (2004). Influence of temperature and pH on the kinetics of the SHARON nitrification process. **In:** *P. IWA 4<sup>th</sup> World Water Congress and Exhibition*. Marrakech (Morocco), 19-24 Sep. (on CD-ROM).
- Van Hulle S.W.H., Van Den Broeck S., Maertens J., Villez K., Donckels B.M.R., Schelstraete G., Volcke E.I.P., Vanrolleghem P.A. (2005). Construction, start-up and operation of a continuously aerated laboratory-scale SHARON reactor in view of coupling with an Anammox reactor. *Water SA.* 31(3): 327-334.
- van Loosdrecht M.C.M., Henze M. (1999). Maintenance, endogenous respiration, lysis, decay and predation. *Water Sci. Technol.* 39(1): 107-117.
- Vanrolleghem P.A., Spanjers H., Petersen B., Ginestet P., Takacs I. (1999). Estimating (combinations of) Activated Sludge Model No.1 parameters and components by respirometry. *Water Sci. Technol.* 39(1): 195-214.
- Volcke E.I.P., Hellinga C., Van Den Broeck S., van Loosdrecht M.C.M., Vanrolleghem P.A. (2002a). Modelling the SHARON process in view of coupling with ANAMMOX. **In:** *P. Politechnika Gdańska 1<sup>st</sup> International Conference on Technology, Automation and Control of Wastewater and Drinking Water Systems (TiASWiK'02)*. Gdansk-Sobieszewo (Poland), 19-21 Jun. 65-72.

- Volcke E.I.P., Van Hulle S.W.H., Donckels B.M.R., van Loosdrecht M.C.M., Vanrolleghem P.A. (2005). Coupling the SHARON process with Anammox: Model-based scenario analysis with focus on operating costs. *Water Sci. Technol.* 52(4): 107-115.
- Volcke E.I.P., van Loosdrecht M.C.M., Vanrolleghem P.A. (2002b). Influence of operating parameters on the performance of a continuously aerated SHARON reactor. *Med. Fac. Landbouww. Univ. Gent.* 67(4): 209-212.
- Volcke E.I.P., van Loosdrecht M.C.M., Vanrolleghem P.A. (2006). Controlling the nitrite:ammonium ratio in a SHARON reactor in view of its coupling with an Anammox process. *Water Sci. Technol.* 53(4-5): 45-54.
- Wett B., Rauch W. (2003). The role of inorganic carbon limitation in biological nitrogen removal of extremely ammonia concentrated wastewater. *Water Res.* 37(5): 1100-1110.
- Wiesmann U. (1994). Biological nitrogen removal from wastewater. **In:** Fiechter A. (ed.). *Advances in Biochemical Engineering Biotechnology*, Vol. 51. Springer-Verlag, Berlin. 113-154.

CAPÍTOL 6

## **CONCLUSIONS**

---

**Síntesi de conclusions i consideracions de futur**

## 6.1. CONCLUSIONS

A continuació es presenta una síntesi de les conclusions a les que s'ha arribat en els diferents capítols d'aquesta tesi.

### 6.1.1. Dejeccions ramaderes i eliminació biològica del nitrogen

La ramaderia intensiva requereix d'estratègies de gestió que permetin minimitzar l'impacte ambiental de les dejeccions animals. No existeix una solució universal única, doncs aquesta varia segons la problemàtica específica a resoldre. Dues premisses han de guiar la planificació de la gestió: la minimització en origen i el correcte ús com a fertilitzant. Satisfets aquests aspectes diferents factors poden fer interessant un tractament.

El criteri nitrogen és un dels més importants a considerar en el moment de planificar la gestió de les dejeccions i, per tant, acabarà determinant el tipus de tractament a aplicar. En relació amb la gestió del nitrogen, els processos més habituals per al tractament de purins es poden agrupar en dos grans blocs: biològics (eliminació) i fisicoquímics (concentració).

El procés biològic de NDN és una alternativa interessant per tal d'eliminar la part sobrera del nitrogen. Una separació inicial de fases dels purins permet el maneig independent de les fraccions sòlida i líquida obtingudes, essent la fracció líquida susceptible de tractament. Nombrosos exemples d'aplicació al tractament de FLP en reactors tipus SBR han estat localitzats en la bibliografia, ja sigui a escala laboratori, pilot o industrial. La qualitat del líquid tractat difícilment assolirà l'estàndard necessari per tal de ser abocat a llera pública i, per tant, cal buscar un compromís entre la qualitat de l'aigua recuperada i l'ús posterior que se'n faci. Els principals limitants del procés són els requeriments d'oxigen (nitrificació) i de carboni orgànic (desnitrificació). Aquest últim aspecte condiciona l'aplicació d'una etapa prèvia de digestió anaeròbia. Una alternativa descrita per tal de superar aquesta limitació és considerar una font externa de carboni, per bé que aquest plantejament pot representar un encariment del tractament.

El procés totalment autotròfic NP-Anammox, encara en fase de desenvolupament, obre noves expectatives en el camp del tractament de purins doncs no requereix de carboni orgànic per tal de desnitrificar. Altres avantatges serien: la possibilitat de valoritzar energèticament el residu, la reducció dels requeriments elèctrics vinculats a l'aeració, una menor producció de fangs, la possibilitat de treballar amb majors càrregues nitrogenades o, una reducció en les emissions de diòxid de carboni durant el tractament.

### 6.1.2. Establiment del model MONPURDIS

S'ha desenvolupat un model matemàtic (MONPURDIS) capaç d'adaptar-se a un ampli rang de càrrega nitrogenada per tal de simular el tractament mitjançant NDN de la FLP. El processos inclosos són de tipus biològic, fisicoquímics de precipitació i transferència líquid-gas. En principi, es considera un reactor SBR com a sistema de tractament.

Tant la nitrificació com la desnitrificació s'han modelitzat considerant el nitrit com a intermedi del procés. El creixement dels organismes nitrificants es planteja en base a les espècies químiques no ionitzades (amoníac i àcid nítrós). El model inclou també un algorisme

per al càlcul dinàmic del pH, variable que afecta a l'equilibri químic, la disponibilitat de substrats per a la biomassa i els fenòmens d'inhibició.

### 6.1.3. Aplicació del model al tractament de la FLP mitjançant NDN en un reactor SBR

S'ha construït una unitat experimental a escala laboratori formada per un reactor tipus SBR que operava amb el propòsit d'eliminar nitrogen de la FLP, i un respiròmetre aerobi on s'han realitzat assajos respiromètrics de calibratge. L'adquisició de dades, monitoratge i control del sistema s'ha realitzat a través d'un ordinador. Oxigen dissolt, pH, temperatura i potencial redox podien ser mesurats de forma contínua.

Mitjançant una anàlisi de sensibilitat s'han identificat els processos i components del model amb major influència en la seva resposta. En aquest sentit: 1) existeix una gran dependència entre hidròlisi i desnitrificació, 2) la nitrificació és l'etapa limitant de la nitrificació, 3) la precipitació no afecta significativament el procés global de tractament, 4) caracteritzar correctament el procés de transferència líquid-gas per a l'oxigen és de gran importància, 5) es constata una alta significança de  $Y_H$  tant en condicions aeròbies com anòxiques, 6) el procés es mostra molt sensible al valor de pH dins el reactor. Aquesta informació ha permès orientar el disseny experimental en l'etapa de calibratge.

Durant el calibratge s'han determinat de forma experimental els paràmetres del model més significatius. Tècniques respiromètriques han estat principalment utilitzades. En aquest sentit, s'ha estimat el valor de paràmetres relatius a l'hidròlisi ( $k_h$ ,  $K_X$  i  $\eta_{NO,1}$ ), el creixement dels organismes heteròtrofs ( $\mu_H$ ,  $\eta_{NO,2}$ ,  $\eta_{NO,3}$ ,  $K_{O_2}$ ,  $K_S$ ,  $b_H$ ,  $Y_H$  i  $\eta_{YH}$ ), el creixement dels organismes oxidants del amoni ( $\mu_{AO}$ ,  $K_{AO,NH_3}$  i  $b_{AO}$ ) i la transferència líquid-gas per a l'oxigen ( $K_{LAO_2}$ ).

La baixa relació  $DQO_B/N_{nitrificable}$  de la FLP ( $4.5 \text{ g O}_2 \text{ g}^{-1} \text{ N}$ ) ha fet necessari considerar una font addicional de C-orgànic (25%  $DQO_B$  alimentada, metanol) per tal d'aconseguir una completa desnitrificació en el SBR. L'elevada presència de materials orgànics no biodegradables en la FLP (56%  $DQO_T$ ), és indicativa d'haver treballat amb uns purins envellits. La biomassa heteròtrofa ha demostrat capacitat per tal d'emmagatzemar substrats orgànics en el seu interior prèvia degradació. Sota escassetat de C-orgànic, durant la desnitrificació el nitrat era preferit respecte al nitrit com a acceptor final d'electrons. Interpretar a temps real el valor/evolució de paràmetres com el OD o el ORP es presenta com a estratègia interessant de control.

Un estudi d'optimització en base al model calibrat ha posat de relleu l'interès d'operar el procés via nitrit per tal de reduir els requeriments orgànics i d'oxigen. Considerant al OD com a única variable de control, les previsions del model han estat validades experimentalment.

### 6.1.4. Aplicació del model al procés SHARON com a etapa prèvia del procés Anammox

Una versió simplificada del model ha permès predir el comportament d'un reactor SHARON contínuament airejat.

S'ha realitzat una estimació preliminar de paràmetres cinètics relacionats amb la biomassa autòtrofa tot utilitzant dades històriques generades en una planta a escala laboratori alimentada amb substrat sintètic. Tot i així, caldria dedicar futurs esforços a l'estudi d'identificabilitat de paràmetres i, d'acord amb un programa experimental dissenyat amb tal propòsit, calibrar el model utilitzant aigua residual 'real' enlloc de substrat sintètic.

El procés SHARON ha estat avaluat, tant en condicions estacionàries com transitòries, mitjançant simulació numèrica. Paràmetres operacionals i composicionals han estat avaluats en relació amb el rati  $\text{NO}_2^-/\text{NH}_4^+$  de l'efluent. Els paràmetres testats van influir en el pH de reacció doncs no es va considerar control per a aquesta variable. El baix temps de retenció hidràulic, en combinació amb l'operació del reactor com a quimiòstat, fan al sistema susceptible de sofrir el rentat de la biomassa. Per tal de millorar l'operació del reactor en cas de tractar aigües residuals amb una composició fluctuant, seria necessari considerar alguna estratègia de control efectiva. L'establiment d'un punt de consigna per a l'oxigen s'ha mostrat insuficient.

\*\*\*\*\*

Com a conclusió general, cal considerar la modelització matemàtica com a una eina fonamental per tal de desenvolupar estratègies optimitzades de gestió de dejeccions ramaderes basades en l'eliminació de nitrogen. El procés convencional de nitrificació-desnitrificació implementat en sistemes discontinus tipus SBR representa una alternativa madura per tal de donar solució a situacions d'excés de nitrogen vinculades a la gestió dels purins. Els requeriments energètics relacionats amb l'aeració són, però, el principal limitant en quant a una major implementació. Nous desenvolupaments biotecnològics en principi més eficients energèticament, com és el cas del procés SHARON-Anammox, podrien desplaçar en un futur proper el procés tradicional de NDN sempre i quan conceptes com robustesa, flexibilitat o senzillesa siguin garantits.

## 6.2. CONSIDERACIONS DE FUTUR

A continuació s'indiquen alguns treballs d'investigació que es podrien emprendre en un futur per tal de donar continuïtat a aquesta tesi doctoral.

### *NDN*

- Caracteritzar configuracions potencials per tal d'aconseguir l'eliminació de nitrogen via nitrit, incidint especialment en aquells factors que poden fer exitosa la seva implementació en instal·lacions a escala industrial.
- Aprofundir en el control del procés a temps real mitjançant la interpretació de les lectures obtingudes amb sondes específiques.
- Replantejar el model matemàtic, considerant l'acumulació de substrat per part de la biomassa, en la línia del model ASM3.



- Caracteritzar l'efecte de paràmetres operacionals i composicionals en relació a les emissions de gasos d'efecte hivernacle.

### ***NP-Anammox***

- Utilitzar eines de diagnosi, com l'anàlisi del cicle de vida (ACV), per tal d'avaluar l'interès sota el context del sector ramader i la gestió del nitrogen, d'aquest procés en relació amb altres més consolidats.
- Estudiar la combinació dels processos de digestió anaeròbia, nitrificació parcial i Anammox aplicada al tractament de purins. Aquests estudis haurien d'iniciar-se al laboratori, pensant en el seu posterior escalat, primer a nivell pilot, i finalment industrial.



## *Breu curriculum vitae*

---

**Nom:** Albert Magrí Aloy

**Lloc i data de naixement:** Alfarràs, 26 de juliol de 1975

**Correu electrònic:** albert.magri@giroct.irta.cat

---

## Formació universitària

**Doctor Enginyer Agrònom**, en l'àrea de coneixement Tecnologies del Medi Ambient per la UdL.  
Finalització: 31 d'octubre de 2007.

**Enginyer Agrònom**, en l'orientació Enginyeria Alimentària per la UdL.  
Finalització: 16 de febrer de 2000.

**Enginyer Tècnic Agrícola**, amb l'especialitat Indústries Agràries i Alimentàries per la UdL.  
Finalització: 5 de desembre de 1996.

---

## Formació complementària

**Curs:** *'Tratamientos Avanzados de Eliminación Biológica de Nitrógeno en Aguas Residuales con Elevado Contenido en Nitrógeno'*. UB. Barcelona, 2005.

**Curs de Doctorat:** *'Enginyeria Química'*. Xarxa d'Universitats Institut Joan Lluís Vives. Morella, 2003.

**Curs:** *'Modelització de Processos Biològics de Depuració d'Aigua Residual'*. Xarxa Temàtica TRAVARO. Barcelona, 2002.

**IV Curs d'Enginyeria Ambiental (especialització):** *'Aprofitament Agronòmic de Residus Orgànics'*. MACS, UdL. Lleida, 1998.

**VI Curs de Postgrau:** *'Instal·lació i Funcionament d'Indústries Agroalimentàries. Requisits, Condicions i Ajudes de l'Administració'*. TA, UdL. Lleida, 1998.

**Curs de Formació d'Investigadors:** *'La Problemàtica i Solucions de l'Acumulació de Residus Orgànics Ramaders Provenents de les Explotacions Ramaderes de la Comarca de Les Garrigues'*. MACS, UdL. Lleida, 1998.

**II Curs d'Especialització:** *'Cogeneració: Fonaments i Aplicacions'*. TA, UdL. Lleida, 1998.

**III Curs d'Enginyeria Ambiental (especialització):** *'Aprofitament Energètic de Residus Orgànics'*. MACS, UdL. Lleida, 1997.

**Curs de Formació:** *'Medi Ambient'*. Escola de Participació Ciutadana. Ajuntament de Lleida. Lleida, 1997.

---

## Activitats de caràcter professional

**Empresa:** Fundació Estudis del Medi Ambient de Mollet del Vallès (CIF: G61108361).  
**Centre:** GIRO Centre Tecnològic (impulsat per IRTA, UPC i Ajuntament de Mollet del Vallès).  
**Seu Social:** Rambla Pompeu Fabra 1, 08100 Mollet del Vallès, Barcelona.  
**Activitat:** Col·laborador d'investigació.  
**Data:** Gener 2006 – Actualitat.

**Empresa:** Universitat de Lleida (CIF: Q7550001G).  
**Departament:** Medi Ambient i Ciències del Sòl (MACS).  
**Unitat:** Laboratori d'Enginyeria Ambiental (LEA).  
**Seu Social:** Avinguda Rovira Roure 191, 25198 Lleida.  
**Activitat:** Becari predoctoral FI.  
**Data:** Maig 2002 – Desembre 2005 (contractat durant període 2004-2005).

**Empresa:** UTE Purins Noguera I (CIF: G62317573).  
Unió temporal d'empreses formada per Agrupación Guinovart Obras y Servicios Hispania SA, Cida Hidroquímica SA, Agustí Masoliver SA, Suris SA i Efinergia SL.  
**Seu Social:** Carrer Mas Casanovas 46-64, 08025 Barcelona.  
**Activitat:** Construcció i explotació d'una planta de tractament de purins a la comarca de la Noguera.  
**Data:** Novembre 2000 – Abril 2002.

**Empresa:** Efinergia SL (CIF: B61477220).  
**Seu Social:** Carrer Fedanci 12, 08560 Manlleu, Barcelona.  
**Activitat:** Enginyeria mediambiental, gestió i tractament de purins i altres residus.  
**Data:** Maig 2000 – Novembre 2000.

**Empresa:** Domingo Català SA (CIF: A25033549).  
**Seu Social:** Carretera d'Albesa s/n, 25134 la Portella, Lleida.  
**Activitat:** Empresa dedicada a la producció i comercialització de fruita dolça.  
**Data:** Juliol 1997 – Setembre 1997.

---

## Publicacions i Documents Científics i Tècnics

### *Articles en revistes internacionals indexades*

- Magrí A., Corominas Ll., López H., Campos E., Balaguer M., Colprim J., Flotats X. (2007). A model for the simulation of the SHARON process: pH as a key factor. *Environmental Technology*. 28(3): 255-265 (ISSN: 0959-3330).
- Magrí A., Flotats X. (2007). Modelling of biological nitrogen removal from the liquid fraction of pig slurry in a sequencing batch reactor. *Biosystems Engineering*. (ISSN: 1537-5110) (submitted).
- Magrí A., Sole-Mauri F., Colprim J., Flotats X. (2007). Evaluation of the SHARON process (partial nitrification in a chemostat) using simulation. *Afinidad*. 64(529): 378-383 (ISSN: 0001-9704).
- Sole-Mauri F., Illa J., Magrí A., Prenafeta-Boldú F.X., Flotats X. (2007). An integrated biochemical and physical model for the composting process. *Bioresource Technology*. 98(17): 3278-3293 (ISSN: 0960-8524).

### *Articles en revistes nacionals no indexades*

- Bonmatí A., Magrí A. (2007). Tecnologías aplicables en el tratamiento de las deyecciones ganaderas: un elemento clave para mejorar su gestión. *Residuos*. 97: 46-69. (ISSN: 1131-9526).
- Magrí A., Palatsi J., Flotats X. (2006). Tractament de les dejeccions ramaderes. *Dossier Tècnic - Bones Pràctiques Agràries (II)*. 14: 19-23. (ISSN: 1699-5465). Internet: [http://www.ruralcat.net/ruralcatApp/download.ruralcat?file=646757\\_DT14.pdf](http://www.ruralcat.net/ruralcatApp/download.ruralcat?file=646757_DT14.pdf).
- Magrí A., Sole-Mauri F., Illa J., Flotats X. (2006). Estudio de procesos biológicos de tratamiento de residuos basado en la modelización. *Residuos*. 90: 24-32. (ISSN: 1131-9526).
- Magrí A., Flotats X. (2000). Tratamiento de la fracción líquida de purines de cerdo mediante un reactor discontinuo secuencial (SBR). *Residuos*. 57: 84-88. (ISSN: 1131-9526).

### *Llibres*

- Magrí A. (2000). *Tractament Biològic de la Fracció Líquida de Purins de Porc Mitjançant un Reactor Discontinú Seqüencial (SBR) amb l'Objectiu d'Eliminar Matèria Orgànica, Nitrogen i Fòsfor*. Projecte Final de Carrera. UdL. 209 p. (ISBN: 84-689-9963-6).
- Magrí A. (1996). *Seguiment del Contingut de Nutrients, en una Parcel·la Adobada amb Diferents Dosis de Purins, a la Garrotxa*. Treball Pràctic Tutorat. UdL. 60 p. (ISBN: 84-690-0112-4).

### *Capítols de llibre (no incloses actes de congressos)*

- Magrí A., Flotats X. (2007). Gestión y tratamiento de purines. Posibilidades de valorización. **En:** Elias X. (ed.). *Valorización de Residuos Industriales*. Díaz de Santos. (en prensa).
- Magrí A., Ribes J.A. (1999). Eliminació i control de residus a la indústria alimentària. **En:** Martín O., Ortega F. (ed.). *VI Curso de Postgrado: Instalación y Funcionamiento de Industrias*

*Agroalimentarias. Requisitos, Condiciones y Ayudas de la Administración.* Paperkite Editorial. Lleida. 17 p. (ISBN: 84-699-0757-3).

### ***CD/Internet (no incloses actes de congressos)***

Magrí A. (2007). *Nitrificación-Desnitrificación de la Fracción Líquida de Purines en Reactores SBR; Automatización y Control del Proceso.* Internet: <http://www.3tres3.com/medioambiente/ficha.php?id=1965&id2=0>. Portal www.3tres3.com, la página del cerdo.

Magrí A. (2006). *Tecnologías para el Tratamiento de Purines Porcinos (II); Factores Incidentes en la Elección entre Alternativas.* Internet: <http://www.3tres3.com/medioambiente/ficha.php?id=1688&id2=0>. Portal www.3tres3.com, la página del cerdo.

Magrí A. (2006). *Tecnologías para el Tratamiento de Purines Porcinos (I); Identificación de las Principales Alternativas.* Internet: <http://www.3tres3.com/medioambiente/ficha.php?id=1687&id2=0>. Portal www.3tres3.com, la página del cerdo.

Magrí A., Vázquez F. (2006). *Portal de Sostenibilidad. Dimensión Ambiental: Generación de Residuos Agrícolas y Ganaderos.* Cátedra UNESCO de Sostenibilidad de la UPC. Internet: [http://portalsostenibilidad.upc.edu/detall\\_01.php?numapartat=2&id=103](http://portalsostenibilidad.upc.edu/detall_01.php?numapartat=2&id=103).

Campos E., Illa J., Magrí A., Palatsi J., Sole-Mauri F., Flotats X. (2004). *Guia dels Tractaments de les Dejeccions Ramaderes.* CD i Internet: [http://www.arc-cat.net/ca/altres/purins/guia/pdf/guia\\_dejeccions.pdf](http://www.arc-cat.net/ca/altres/purins/guia/pdf/guia_dejeccions.pdf). ARC i DARP de la Generalitat de Catalunya.

---

## **Contribucions a Congressos**

### ***Comunicacions orals en congressos/reunions internacionals***

Magrí A., Sole-Mauri F., Colprim J., Flotats X. (2007). Model based evaluation of partial nitrification in a SHARON reactor. *LEQUIA-UdG, CLONIC Final Workshop.* 19-20 April, Barcelona. ISBN: B 12215-2007, p. 134-141.

Flotats X., Magrí A. (2006). Manure processing - small scale versus big scale installations. *EU Conference on Manure Processing: Prospects for Livestock Farming, Environment and Policy.* 6-7 November, Brussels (Belgium). Internet: [http://forum.europa.eu.int/Public/irc/env/manure\\_processing/library?l=/presentations\\_speakers&vm=detailed&sb=Title](http://forum.europa.eu.int/Public/irc/env/manure_processing/library?l=/presentations_speakers&vm=detailed&sb=Title). Abstract: [http://forum.europa.eu.int/Public/irc/env/manure\\_processing/library?l=/abstracts\\_speakers&vm=detailed&sb=Title](http://forum.europa.eu.int/Public/irc/env/manure_processing/library?l=/abstracts_speakers&vm=detailed&sb=Title).

Sole-Mauri F., Illa J., Pérez D., Magrí A., Prenafeta-Boldú F.X., Mato S., Flotats X. (2006). A comprehensive and manageable model for the composting process. *In:* Kraft E., Bidlingmaier W., de Bertoldi M., Diaz L.F., Barth J. (ed.). *ORBIT International Conference Proceedings, Biological Waste Management from Local to Global.* 13-15 September, Weimar (Germany). ISBN: 3-935974-09-4, p. 213-221. Digital proceedings on CD-ROM, ISBN: 3-935974-10-8.

Magrí A., Corominas Ll., López H., Campos E., Balaguer M., Colprim J., Flotats X. (2005). A model for the simulation of the SHARON process: pH as a key factor. *In:* LEMTECH K. (ed.). *IWA*

*Specialized Conference Proceedings, Nutrient Management in Wastewater Treatment Processes and Recycle Streams.* 19-21 September, Kraków (Poland). ISBN 83-921140-1-9, p. 735-744.

Teira M.R., Flotats X., Casañé A., Magrí A., Martín P., Montané L., Tarradas J., Campos E., Bonmatí A. (1999). A case study on livestock waste management: Juncosa de les Garrigues (Catalonia, Spain). **In:** Moreno S., Moreno J.M., Elvira B. (ed.). *Avances en Ingeniería Ambiental. Libro de Textos Completos de las Jornadas Internacionales de Ingeniería Ambiental.* Aire, Suelos, Residuos y Modelización Ambiental. UPCT. 09-10 September, Cartagena. ISBN: 84-95781-01-8, vol. 1, p. 283-292. (ISBN obra completa 84-95781-00-X). **Abstract in:** Moreno S., Bayo J., Moreno J. (ed.). *International Conference on Environmental Engineering: 99ICEE (short paper book).* UMU. ISBN 84-8371-106-0, p. 233-234.

### **Comunicacions orals en congressos/reunions nacionals**

Magrí A., Flotats X. (2008). Eliminación biológica de nitrógeno de la fracción líquida de purines de cerdo - modelización del proceso. *EXPOAVIGA, I Congreso Español de Gestión Integral de Deyecciones Ganaderas.* Barcelona, 16-18 Abril (enviado).

Bonmatí A., Magrí A. (2006). Tecnologías aplicables en el tratamiento de las deyecciones ganaderas: un elemento clave para mejorar su gestión. *EXPOAVIGA, Conferencia Nacional de Gestión de Deyecciones Ganaderas.* Barcelona, 20 Octubre, p. 73-102.

Magrí A., Sole-Mauri F., Palatsi J., Illa J., Fernández B., Flotats X. (2006). Modelización matemática de procesos biológicos de tratamiento de residuos: estudio de casos. *UPV, Mesa Española de Tratamiento de Aguas (META 06).* València, 13-14 Febrero, p. 49-57.

Magrí A. (2004). Modelització matemàtica del tractament biològic de la fracció líquida de purins de porc mitjançant un reactor discontinu seqüencial (SBR) amb l'objectiu d'eliminar matèria orgànica, nitrogen i fòsfor. *UAB, I Jornada de la Xarxa TRAVARO sobre Tractament i Valoració d'Aigües Residuals i Residus Orgànics.* Bellaterra, 16 Juliol.

Flotats X., Illa J., Sole-Mauri F., Palatsi J., Magrí A., Campos E. (2004). TRACJUSA: un ejemplo a escala industrial de la combinación de la digestión anaerobia y evaporación de purines de cerdo. *UAB, Mesa Española de Tratamiento de Aguas (META 04).* Sitges, 05-06 Febrero.

Magrí A. (2003). El procés de nitrificació-desnitrificació per a l'eliminació de nitrogen. *DARP i DMA de la Generalitat de Catalunya i LEA del Centre UdL-IRTA, Jornada Tècnica de la Fira de Sant Miquel: La Gestió de les Dejeccions Ramaderes.* Lleida, 27 Setembre.

### **Pòsters en congressos/reunions internacionals**

Magrí A., Flotats X. (2008). Treating the liquid fraction of pig slurry in a sequencing batch reactor by nitrification-denitrification: model calibration. *IWA, 4<sup>th</sup> Sequencing Batch Reactor Conference (SBR4).* 7-10 April, Rome (Italy) (accepted).

Magrí A., Palatsi J., Fernández B., Flotats X. (2007). Pig slurry treatment strategies - dealing with nitrogen management. **Abstract in:** Bosch A.D., Teira M.R., Villar J.M. (ed.). *15<sup>th</sup> Nitrogen Workshop: Towards a Better Efficiency in N Use (book of abstracts).* UdL. 28-30 May, Lleida. NIPO: 251-07-111-3, p. 148.

Magrí A., Sole-Mauri F., Prenafeta-Boldú F.X., Flotats X. (2007). Experiences on nitrogen removal from the liquid fraction of pig slurry using the SBR technology. *LEQUIA-UdG, CLONIC Final Workshop.* 19-20 April, Barcelona. ISBN: B 12215-2007, p. 150-154.



Magrí A., Flotats X. (2000). Biological treatment of the liquid fraction of pig slurry in a sequencing batch reactor. *IWA, 2<sup>nd</sup> International Symposium on Sequencing Batch Reactor Technology*. 10-12 July, Narbonne (France). Vol. 2, p. 132-135.

### ***Pòsters en congressos/reunions nacionals***

Sánchez A., Gea T., Baeza J., Ruggieri L., Puyuelo B., Domínguez J., Pérez D., Cereijo D., Mato S., Sole-Mauri F., Illa J., Flotats X., Prenafeta-Boldú F.X., Vázquez F., Magrí A., Pérez A., Huerta A., Roca X., Oliver A. (2007). Desenvolupament d'un simulador numèric del procés de compostatge, i aplicació a l'optimització del compostatge de llots i mescles amb altres residus orgànics (SIMUCOM). *ACA, III Jornades Tècniques de Gestió de Sistemes de Sanejament d'Aigües Residuals «Tractament i Valorització de Fangs»*. 17-18 Octubre, Barcelona.

---

### **Comunicacions en Cursos/Seminaris**

'*Tratamiento de Purines y Excedente de Nitrógeno: la Eliminación Biológica como Alternativa*'. **En:** II Master en Sanidad y Producción Porcina. UdL, UAB y UZ. Lleida, 06 de julio de 2007.

'*Eliminación de Nitrógeno de la Fracción Líquida de Purines Porcinas*'. **En:** Curso de Especialización en la Gestión de la Producción Porcina. Medio Ambiente y Gestión de los Purines. SUS SCROFA Fundació Barceló. Granada, 27 de septiembre de 2006.

'*Separación de las Fases Sólida y Líquida de Purines Porcinas*'. **En:** Curso de Especialización en la Gestión de la Producción Porcina. Medio Ambiente y Gestión de los Purines. SUS SCROFA Fundació Barceló. Granada, 27 de septiembre de 2006.

'*Tratamiento de Purines y Excedente de Nitrógeno: la Eliminación Biológica como Alternativa*'. **En:** I Master en Sanidad y Producción Porcina. UdL, UAB y UZ. Lleida, 30 de junio de 2006.

'*A Model for the Simulation of the SHARON Process: pH as a Key Factor*'. **A:** Cicle de seminaris al GIRO Centre Tecnològic. Mollet del Vallès, 7 de novembre de 2005.

'*Tractament d'Aigües Residuals: Introducció i Definició de Nomenclatura Bàsica*'. **A:** Curs de formació en tractament d'aigües residuals, dirigit al personal encarregat de l'operació de la planta depuradora de l'empresa cervesera San Miguel del Grupo Mahou. UdL. Lleida, octubre de 2004.

'*Instal·lacions de Tractament de Dejeccions Ramaderes (II). Nutrients (Nitrogen i Fòsfor)*'. **A:** Curs de formació «La gestió de l'adobament i de les dejeccions ramaderes». Unió de Pagesos de Catalunya. Bell-lloc, 4 de desembre de 2003.

'*Instal·lacions de Tractament de Dejeccions Ramaderes (II). Nutrients (Nitrogen i Fòsfor)*'. **A:** Curs de formació «La gestió de l'adobament i de les dejeccions ramaderes». Unió de Pagesos de Catalunya. Penelles, 3 de desembre de 2003.

### **Col·laboració amb altres universitats**

*'Estudi i Modelització de la Nitrificació Parcial de Substrats amb un Elevat Contingut en Nitrogen Amoniacal Mitjançant el Procés SHARON'* dins el projecte de recerca CLONIC (LIFE03 ENV/E/000140). Institucions: UdG, Centre UdL-IRTA i UdL. Maig 2004 - Gener 2005.

### **Docència universitària**

**Assignatura:** *'Processos i Productes Biotecnològics'*. Llicenciatura en Biotecnologia, UVic. Curs: 2006-2007, 1.6 crèdits.

**BODE:** *'Enginyeria Ambiental'*. Enginyeria Agrònoma, UdL. Curs: 2004-2005, 1.7 crèdits.

**Assignatura:** *'Introducció a l'Enginyeria Ambiental'*. Llicenciatura en Ciència i Tecnologia dels Aliments, UdL. Curs: 2004-2005, 0.3 crèdits.

**Assignatura:** *'Introducció a l'Enginyeria Ambiental'*. Llicenciatura en Ciència i Tecnologia dels Aliments, UdL. Curs: 2003-2004, 0.5 crèdits.

**BODE:** *'Benestar Animal, Seguretat Alimentària i Qualitat Mediambiental'*. Enginyeria Agrònoma, UdL. Curs: 2003-2004, 0.2 crèdits.

### **Cotutoria de projectes final de carrera d'enginyeria agrònoma (finalitzats)**

Lozano D. (2003). *Projecte de Planta de Tractament de Purins amb Separador Sòlid/Líquid i Reactor Discontinu Seqüencial per a l'Explotació de Boví de Llet Mas Maians Situada al Terme Municipal de Manlleu (Osona)*. UdL.

---

## Altres Mèrits

### **Premis**

Institut d'Estudis Catalans (2001). Guanyador d'un accèssit al *Premi per a estudiants de la Institució Catalana d'Estudis Agraris (ICEA)* pel Projecte Final de Carrera *'Tractament Biològic de la Fracció Líquida de Purins de Porc Mitjançant un Reactor Discontinu Seqüencial (SBR) amb l'Objectiu d'Eliminar Matèria Orgànica, Nitrogen i Fòsfor'*.

### **Revisions en revistes científiques**

*Chemosphere* 2006.

### **Pertinença a associacions professionals**

*Col·legi Oficial d'Enginyers Agrònoms de Catalunya*. Número de col·legiat: 1103.





## **Sinopsi**

---

*La consolidació d'un model intensiu per a la ramaderia comporta la necessitat d'aplicar estratègies de gestió optimitzades. En relació a les dejeccions del bestiar, la gestió cal fonamentar-la en tres punts bàsics: la minimització en origen, la planificació de la fertilització del sòl i la implementació de tecnologies de tractament complementàries. Tot i que és possible adoptar diferents criteris com a limitant en el moment de planificar la gestió de fems i purins, el nitrogen n'és un dels més importants.*

*El propòsit d'aquesta tesi doctoral és aprofundir en l'estudi de tractaments que permetin afrontar un problema d'excedent de nitrogen derivat de la generació de purins. Concretament, s'emfatitza en la caracterització de processos biològics relacionats amb l'eliminació de nitrogen, utilitzant la modelització matemàtica com a eina bàsica de treball. Dues alternatives han estat considerades: a) nitrificació-desnitrificació en un reactor discontinu seqüencial –SBR- i b) nitritació parcial en un sistema continu sense retenció de biomassa –SHARON- per a la posterior combinació amb el procés Anammox, una alternativa de tractament en principi més sostenible que l'anterior actualment en incipient fase de desenvolupament.*

---

