

UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

ESCOLA TÉCNICA SUPERIOR DE ENXEÑARÍA



MÁSTER EN ENXEÑARÍA QUÍMICA E BIOPROCESOS

MODELADO DO CICLO DO XOFRE EN POST-TRATAMENTOS DE EFLUENTES DE REACTORES ANAEROBIOS

ALBERTO LIÑARES LAMAS

Titores:

Juan Manuel Garrido Fernández
Miguel Mauricio Iglesias

XULLO 2018

AGRADECIMENTOS

En primeiro lugar gustaría agradecer ao proxecto SIAMEC, financiado polo programa LIFE da Unión Europea (LIFE14-ENV/ES/000849), a posibilidade que me brindou de afondar en coñecementos de modelado co software Matlab, ao mesmo tempo que aprendín o funcionamento do sistema SIAM patentado pola USC (Patente ES2401445B2).

En primeiro lugar, quería agradecerlle aos meus titores Juan Garrido e Miguel Mauricio todos os coñecementos que me transmitiron e os consellos que me aportaron, os cales me permitiron desenvolver outras competencias transversais.

Non podía deixar de darlle as gracias a Adrián Arias e Tomás Allegue por todo o que me ensinaron sobre a tecnoloxía SIAM, a explicación das técnicas de laboratorio e a interpretación dos resultados. Pero sobre todo, o ben que me trataron no despacho da planta piloto. Pero este agradecemento quero estendelo a todos e cada un dos membros do Grupo de Biotecnoloxía Ambiental porque, ademais de compañeiros de traballo magníficos, moitos deles convertéronse en amigos para sempre.

ÍNDICE

1.	RESUMO.....	1
2.	OBXECTIVO	3
3.	INTRODUCCIÓN	5
3.1.	Tratamentos anaerobio das augas residuais urbanas	5
3.2.	Sistema SIAM	11
3.3.	O ciclo do xofre.....	13
3.4.	Sistema convencional de lodos activos	14
3.5.	Biorreactor de membranas.....	15
3.6.	Uso de modelos de simulación	16
3.7.	Deseño do control.....	18
4.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	21
4.1.	Equipo experimental.....	21
4.2.	Métodos analíticos.....	23
4.3.	Ferramentas informáticas.....	24
4.4.	Construción do modelo	25
5.	RESULTADOS E DISCUSIÓN	39
5.1.	Descrición do modelo	39
5.2.	Calibrado.....	45
5.3.	Validación	50
5.4.	Simulación da operación.....	52
5.5.	Influencia das variables sobre a operación do reactor.....	52
5.6.	Casos de estudio	59
5.7.	Recomendacións para a operación da planta	62

II

5.8. Control do reactor.....	64
6. CONCLUSIÓNS	71
7. REFERENCIAS	73
APÉNDICE	

NOMENCLATURA

Símbolo	Nome	Unidades
LETRAS LATINAS		
b_{AMO}	Velocidade de decaemento de AMO	d^{-1}
b_{AN}	Velocidade de decaemento de Anammox	d^{-1}
b_{AOB}	Velocidade de decaemento de AOB	d^{-1}
b_{DA}	Velocidade de decaemento de damo archaea	d^{-1}
b_{DB}	Velocidade de decaemento de damo bacteria	d^{-1}
b_H	Velocidade de decaemento das bacterias heterótrofas	d^{-1}
b_{NOB}	Velocidade de decaemento de NOB	d^{-1}
b_{SOB}	Velocidade de decaemento de SOB	d^{-1}
b_{SRB}	Velocidade de decaemento de SRB	d^{-1}
f_{Xi}	Contido inerte da biomasa	$kg X_i \cdot kg X^{-1}$
in_{bm}	N contido na biomasa	$kg N \cdot kg X^{-1}$
in_{xi}	Contido en nitróxeno da fracción inerte	$kg N \cdot kg Xi^{-1}$
K_{AMO_CH4}	Constante de afinidade de AMO por metano	$g DQO \cdot m^{-3}$
K_{AMO_O}	Constante de afinidade de AMO por osíxeno	$g DQO \cdot m^{-3}$
K_{AN_HNO2}	Constante de afinidade de Anammox por nitrito	$g N \cdot m^{-3}$
K_{AN_NH3}	Constante de afinidade de Anammox por amonio	$g N \cdot m^{-3}$
K_{AOB_ALK}	Constante de saturación de bicarbonato	$g CaCO_3 \cdot m^{-3}$
K_{AOB_NH}	Constante de afinidade de AOB por amonio	$g N \cdot m^{-3}$
K_{AOB_O}	Constante de afinidade de AOB por osíxeno	$g DQO \cdot m^{-3}$
K_{DA_CH4}	Constante de afinidade de damo archaea por metano	$g DQO \cdot m^{-3}$
K_{DA_NO3}	Constante de afinidade de damo archaea por nitrato	$g N \cdot m^{-3}$
K_{DB_CH4}	Constante de afinidade de damo bacteria por metano	$g DQO \cdot m^{-3}$
K_{DB_HNO2}	Constante de afinidade de damo bacteria por nitrito	$g N \cdot m^{-3}$
k_h	Máxima velocidade de hidrólise	$g DQO \cdot g DQO^{-1} \cdot d^{-1}$
K_H_ALK	Constante de saturación de bicarbonato	$g CaCO_3 \cdot m^{-3}$
K_H_NH	Constante de afinidade polo amonio das bacterias heterótrofas	$g N \cdot m^{-3}$
K_H_O	Constante de afinidade polo osíxeno	$g DQO \cdot m^{-3}$
$K_I_AN_O$	Constante de inhibición do osíxeno sobre Anammox	$g DQO \cdot m^{-3}$
$K_I_AOB_H2S$	Constante de inhibición de AOB por sulfhídrico	$g S-H_2S \cdot m^{-3}$
$K_I_AOB_NO2$	Constante de inhibición de AOB por nitrito	$g N \cdot m^{-3}$
$K_I_DA_O$	Constante de inhibición de osíxeno sobre damo archaea	$g DQO \cdot m^{-3}$
$K_I_DB_O$	Constante de inhibición de osíxeno sobre damo bacteria	$g DQO \cdot m^{-3}$
$K_I_NOB_H2S$	Constante de inhibición de NOB por sulfuro de hidróxeno	$g S-H_2S \cdot m^{-3}$
K_I_O	Constante de inhibición das reaccións de desnitrificación das bacterias heterótrofas	$g DQO \cdot m^{-3}$
$K_I_SOB_O$	Constante de inhibición de osíxeno sobre as reaccións de desnitrificación de SOB	$g DQO \cdot m^{-3}$
$K_I_SRB_H2S$	Constante de inhibición de sulfuro de hidróxeno sobre SRB	$g S-H_2S \cdot m^{-3}$
$K_I_SRB_O$	Constante de inhibición de osíxeno sobre SRB	$g DQO \cdot m^{-3}$
K_{NO2}	Constante de afinidade das bacterias heterótrofas polo nitrito	$g N \cdot m^{-3}$
K_{NO3}	Constante de afinidade das bacterias heterótrofas polo nitrato	$g N \cdot m^{-3}$
K_{NOB_ALK}	Constante de saturación de bicarbonato	$g HCO_3^- \cdot m^{-3}$
K_{NOB_HNO2}	Constante de afinidade de NOB por nitrito	$g N \cdot m^{-3}$
K_{NOB_O}	Constante de afinidade de NOB por osíxeno	$g DQO \cdot m^{-3}$

IV

K_S	Constante de afinidade dos heterótrofos polo substrato	$\text{g DQO} \cdot \text{m}^{-3}$
$K_{\text{SOB_H2S}}$	Constante de afinidade de SOB polo sulfuro	$\text{g S-H}_2\text{S} \cdot \text{m}^{-3}$
$K_{\text{SOB_NO2}}$	Constante de afinidade de SOB por nitrito	$\text{g N-NO}_2^- \cdot \text{m}^{-3}$
$K_{\text{SOB_NO3}}$	Constante de afinidade de SOB por nitrato	$\text{g N-NO}_3^- \cdot \text{m}^{-3}$
$K_{\text{SOB_O}}$	Constante de afinidade de SOB por osíxeno	$\text{g DQO} \cdot \text{m}^{-3}$
$K_{\text{SOB_SO}_1}$	Constante de afinidade de SOB por xofre elemental para obter sulfato (con osíxeno)	$\text{g S-S}^0 \cdot \text{m}^{-3}$
$K_{\text{SOB_SO}_2}$	Constante de afinidade de SOB por xofre elemental para obter sulfato (con nitrato)	$\text{g S-S}^0 \cdot \text{m}^{-3}$
$K_{\text{SOB_SO}_3}$	Constante de afinidade de SOB por xofre elemental para obter sulfato (con nitrito)	$\text{g S-S}^0 \cdot \text{m}^{-3}$
$K_{\text{SRB_S}}$	Constante de afinidade de SRB por materia orgánica	$\text{g DQO} \cdot \text{m}^{-3}$
$K_{\text{SRB_SO}}$	Constante de afinidade de SRB por S^0	$\text{g S-S}^0 \cdot \text{m}^{-3}$
$K_{\text{SRB_SO4}}$	Constante de afinidade de SRB por sulfato	$\text{g S-SO}_4^{2-} \cdot \text{m}^{-3}$
K_x	Constante de afinidade na hidrólise	$\text{g DQO} \cdot \text{g DQO}^{-1}$
M	Masa total	kg
S_{ALK}	Alcalinidade	$\text{g CaCO}_3 \cdot \text{m}^{-3}$
S_{CH4}	Concentración de metano	$\text{g DQO} \cdot \text{m}^{-3}$
S_{H2S}	Concentración de sulfuro	$\text{g S} \cdot \text{m}^{-3}$
S_{N2}	Concentración de nitróxeno molecular	$\text{g N} \cdot \text{m}^{-3}$
S_{NH}	Concentración de amonio	$\text{g N} \cdot \text{m}^{-3}$
S_{NO2}	Concentración de nitrito	$\text{g N} \cdot \text{m}^{-3}$
S_{NO3}	Concentración de nitrato	$\text{g N} \cdot \text{m}^{-3}$
S_{O}	Concentración de osíxeno disolto	$\text{g COD} \cdot \text{m}^{-3}$
S_s	Concentración de material orgánico fácilmente biodegradable	$\text{g COD} \cdot \text{m}^{-3}$
S_{SO}	Concentración de xofre elemental	$\text{g S} \cdot \text{m}^{-3}$
S_{SO4}	Concentración de sulfato	$\text{g S} \cdot \text{m}^{-3}$
X_{AMO}	Concentración de metanótrofos aerobios	$\text{g COD} \cdot \text{m}^{-3}$
X_{AN}	Concentración de Anammox	$\text{g COD} \cdot \text{m}^{-3}$
X_{AOB}	Concentración de AOB	$\text{g COD} \cdot \text{m}^{-3}$
X_{DA}	Concentración de damo archaea	$\text{g COD} \cdot \text{m}^{-3}$
X_{DB}	Concentración de damo bacteria	$\text{g COD} \cdot \text{m}^{-3}$
X_{H}	Concentración de heterótrofos	$\text{g COD} \cdot \text{m}^{-3}$
X_{I}	Concentración de inertes	$\text{g COD} \cdot \text{m}^{-3}$
X_{NOB}	Concentración de NOB	$\text{g COD} \cdot \text{m}^{-3}$
X_s	Concentración de materia orgánica lentamente biodegradable	$\text{g COD} \cdot \text{m}^{-3}$
X_{SOB}	Concentración de SOB	$\text{g COD} \cdot \text{m}^{-3}$
X_{SRB}	Concentración de SRB	$\text{g COD} \cdot \text{m}^{-3}$
Y_{AMO}	Rendemento de AMO	$\text{g DQO} \cdot \text{g DQO}^{-1}$
Y_{AN}	Rendemento de Anammox	$\text{g DQO} \cdot \text{g DQO}^{-1}$
Y_{AOB}	Rendemento de AOB	$\text{g DQO} \cdot \text{g DQO}^{-1}$
Y_{DA}	Rendemento de damo archaea	$\text{g DQO} \cdot \text{g DQO}^{-1}$
Y_{DB}	Rendemento de damo bacteria	$\text{g DQO} \cdot \text{g DQO}^{-1}$
Y_{H}	Rendemento das bacterias heterótrofas	$\text{g DQO} \cdot \text{g DQO}^{-1}$
Y_{NOB}	Rendemento de NOB	$\text{g DQO} \cdot \text{g DQO}^{-1}$
Y_{SOB1}	Rendemento de SOB para obter xofre elemental a partir de sulfuro con osíxeno	$\text{g DQO} \cdot \text{g DQO}^{-1}$
Y_{SOB2}	Rendemento de SOB para obter sulfato a partir de xofre elemental con osíxeno	$\text{g DQO} \cdot \text{g DQO}^{-1}$

V

Y_{SOB3}	Rendemento de SOB para obter xofre elemental a partir de sulfuro con nitrato	$g\ DQO \cdot g\ DQO^{-1}$
Y_{SOB4}	Rendemento de SOB para obter xofre elemental a partir de sulfuro con nitrito	$g\ DQO \cdot g\ DQO^{-1}$
Y_{SOB5}	Rendemento de SOB para obter sulfato a partir de xofre elemental con nitrato	$g\ DQO \cdot g\ DQO^{-1}$
Y_{SOB6}	Rendemento de SOB para obter sulfato a partir de xofre elemental con nitrito	$g\ DQO \cdot g\ DQO^{-1}$
Y_{SRB1}	Rendemento de SRB para obter sulfuro a partir de sulfato	$g\ DQO \cdot g\ DQO^{-1}$
Y_{SRB2}	Rendemento de SRB para obter sulfuro a partir de xofre elemental	$g\ DQO \cdot g\ DQO^{-1}$

LETRAS GREGRAS

η_{NO}	Factor anóxico de redución	-
μ_{AMO}	Velocidade máxima de crecemento para AMO	d^{-1}
μ_{AN}	Velocidade máxima de crecemento para Anammox	d^{-1}
μ_{AOB}	Velocidade máxima de crecemento para AOB	d^{-1}
μ_{DA}	Velocidade máxima de crecemento para damo archaea	d^{-1}
μ_{DB}	Velocidade máxima de crecemento de damo bacteria	d^{-1}
μ_H	Velocidade máxima de crecemento para bacterias heterótrofas	d^{-1}
μ_{NOB}	Velocidade máxima de crecemento para NOB	d^{-1}
μ_{SOB_1}	Velocidade máxima de crecemento para as SOB usando osíxeno	d^{-1}
μ_{SOB_2}	Velocidade máxima de crecemento para SOB usando sulfuro (con nitrato)	d^{-1}
μ_{SOB_3}	Velocidade máxima de crecemento para SOB usando sulfuro (con nitrito)	d^{-1}
μ_{SOB_4}	Velocidade máxima de crecemento para SOB usando xofre elemental (con nitrato)	d^{-1}
μ_{SOB_5}	Velocidade máxima de crecemento para as SOB usando xofre elemental (con nitrito)	d^{-1}
μ_{SRB}	Velocidade máxima de crecemento para SRB	d^{-1}

1. RESUMO

Neste Traballo Fin de Máster realízase unha modificación dun modelo matemático que simula o funcionamento dun sistema MBR (Biorreactor de membranas) para o post-tratamento dos efluentes dun reactor anaerobio UASB que trata augas residuais urbanas en Cartagena (Murcia). O modelo cuantifica os principais procesos físicos e biolóxicos que teñen lugar en augas con estas características. Descríbese a eliminación biolóxica de materia orgánica, nitróxeno e metano (importante Gas de Efecto Invernadoiro (GEI)), así como o importante papel desempeñado polo sulfuro de hidróxeno presente no proceso.

Para realizar a calibración do modelo tomáronse os datos experimentais de amonio, nitrato, metano disolto, sulfuro de hidróxeno e sulfato en cámaras tanto aerobia como anóxica do MBR medidos entre xullo do ano 2016 e xuño de 2017. A continuación o modelo validouse comparándoo cos datos experimentais obtidos entre xuño e setembro de 2017.

Os resultados do calibrado e da validación demostran que o modelo matemático desenvolvido reproduce axeitadamente os datos experimentais. Isto confírelle unha capacidade de predición suficiente para poder ser aplicado no deseño e dimensionamento de novas plantas.

Co modelo calibrado realizouse unha análise das variables de operación que garantiran unha boa eliminación de metano e nitróxeno, ademais de indicar cales deberían ser os valores de cada unha delas que permitisen o bo funcionamento da operación. Dado que pode haber variacións na concentración de contaminantes que entren ao post-tratamento estudado, será aconsellable implementar lazos de control que garantan a robusteza do sistema, sendo capaz de amortiguar estes cambios sen alterar o proceso.

2. OBXECTIVO

O principal obxectivo deste traballo é a adaptación dun modelo matemático, implementado en Matlab, que describa o funcionamento dun sistema de Biorreactor de Membranas (MBR) para o post-tratamento do efluente dun reactor UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket) que trata augas residuais urbanas e que permita modelar a eliminación dos principais contaminantes presentes, materia orgánica biodegradable, metano disolvido e compostos de nitróxeno e xofre. Os datos experimentais foron obtidos no prototipo ubicado na EDAR de Cabezo-Beaza que trata as augas residuais de Cartagena (Murcia), e que está operando no marco do proxecto Life-Siamec (<http://www.life-siamec.eu/>) no que participa, entre outros, a Universidade de Santiago de Compostela.

Unha vez se dispón do modelo, este permite establecer os valores das diferentes variables que permitirán unha correcta operación do sistema MBR. Ademais, plantéxanse distintos obxectivos (maximización da eliminación de metano/maximización da eliminación de nitróxeno) e estúdanse os cambios necesarios para optimizar cada un deles.

Ademais, este documento constitúe o Traballo Fin de Máster co cal o autor do mesmo (Alberto Liñares Lamas) pretende optar ao título de Máster en Enxeñaría Química e Bioprocesos pola Universidade de Santiago de Compostela.

3. INTRODUCCIÓN

3.1. Tratamentos anaerobio das augas residuais urbanas

As augas residuais son, basicamente, aquelas augas subministradas á comunidade despois de ser empregadas en distintas aplicacións, e as cales agora conteñen constituíntes que as fan inadecuadas para moitos usos sen aplicarlles ningún tratamento. Cando estas augas non tratadas son acumuladas, a descomposición da materia orgánica que conteñen producirá condicións molestas, incluíndo a produción de malos cheiros. Ademais, conteñen numerosos microorganismos patóxenos que habitan no tracto intestinal humano.

As augas residuais tamén conteñen nutrientes, que poden estimular o crecemento de plantas acuáticas, e poden conter compostos orgánicos que potencialmente poden causar danos no medio receptor. Por estes motivos, a eliminación dos contaminantes da auga residual, así como o seu tratamento, reutilización ou eliminación adecuadamente no medio, son necesarios para protexer a saúde pública e o medio [1].

A evolución do campo do tratamento destes vertidos é a historia das preocupacións sobre a saúde e o ambiente, especialmente co aumento do tamaño das cidades. Os primeiros métodos de tratamento de augas foron desenvolvidos en resposta á preocupación pola saúde pública e ás adversas condicións xeradas pola descarga da auga residual directamente ao medio natural. A medida que as cidades se foron facendo máis grandes, o espazo requirido para o tratamento e disposición das augas residuais para os métodos empregados, non era suficiente. Por iso, fíxose necesario desenvolver outros métodos que puidesen ser usados para acelerar as forzas naturais, baixo condicións controladas, diminuindo o espazo necesario [2].

Os sistemas de tratamento biolóxico pódense organizar en dous bloques distintos: aerobios e anaerobios, e en función das características da auga residual e da calidade desexada do efluente, deberase analizar en cada caso cal é o método máis axeitado a empregar.

Nos procesos de tratamento anaerobio a materia orgánica é degradada para producir biogás, composto principalmente por metano e dióxido de carbono. O tratamento anaerobio é moi efectivo na eliminación de materiais orgánicos biodegradables. Unha característica a destacar destes sistemas é a baixa produción de lodo, ademais prodúcese enerxía útil por medio da obtención de biogás, en contraposición co que ocorre en sistemas aerobios onde se consumen elevadas cantidades de enerxía debidas, especialmente, á aireación. En contraste cos tratamentos anaerobios, os aerobios caracterízanse por uns elevados custos de operación.

Debido ás características antes mencionadas, os procesos de tratamento anaerobios de augas residuais son amplamente usados, especialmente en zonas con climas cálidos ou temperados (Brasil, Colombia, México, India, China) para o tratamento de augas residuais urbanas.

Reactores UASB

Os reactores UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket) son o tipo de reactor anaerobio empregado con máis éxito para tratar varios tipos de augas residuais. Este tipo de reactor anaerobio destacou debido á alta calidade do efluente producido e ao relativo baixo custo do tratamento de augas residuais de baixa e mediana carga orgánica. O reactor UASB foi inventado polo profesor Lettinga da Universidade de Wageningen (Países Baixos) e aplicado a principios da década dos 80 do século pasado para o tratamento de augas residuais urbanas. O seu éxito pódese deber á súa capacidade para reter unha elevada concentración de lodos, ademais da boa separación de sólidos, líquido e gas que se produce no seu interior. Constan dun tanque circular ou rectangular no cal a auga flúe en dirección ascendente a través dun manto de lodos anaerobio que adoita ocupar a metade do reactor e que está formado por lodo granular e flóculos cunha boa decantabilidade. Co seu paso a través do lodo, a materia orgánica transfórmase en biogás e novos microorganismos. As burbullas de biogás producidas sepáranse na parte superior do reactor nun sistema de separación trifásico gas-sólido-líquido. Os gases saen pola parte superior dun cono invertido (campá) mentres que os sólidos decantan ao fondo do reactor. A auga ascende pola

parte externa do cono podendo arrastrar algún sólido que, debido á diminución progresiva da velocidade ascensional por enriba da campá, sepárase por decantación.

A experiencia de dous países latinoamericanos debe ser destacada, a de Colombia e Brasil, que foron os países pioneiros no mundo na definición do potencial de aplicación da tecnoloxía anaerobia con reactores UASB para o tratamento de augas residuais en condicións de clima tropical [3]. A temperaturas superiores a 20°C e TRH entre 6 e 10 horas, obtivéronse eficiencias de redución entre 65 a 80% de DBO₅ e DQO [4].

Nalgúns casos, dependendo da disposición final do efluente e da lexislación local sobre a súa calidade mínima, os niveis de tratamento que se alcanzan coa etapa anaerobia son suficientes; cando isto non ocorre, é necesario un tratamento posterior.

Pero hai que ter en conta que na maioría dos casos, a lexislación impón límites restritivos para a auga tratada, e este tipo de reactores produce un efluente que aínda presenta DBO, DQO, SS e elevada presenza de indicadores microbianos. Ademais, nos tratamentos anaerobios practicamente non se eliminan nutrientes (máis aló da propia asimilación microbiana). Tamén hai que ter en conta que os tratamentos anaerobios producen metano, un gas de efecto invernadoiro (GEI) cun potencial de quentamento global calculado para un horizonte temporal de 100 anos, que é 28 veces superior ao do CO₂ [5]. Unha fracción do metano xerado no reactor está presente disolvido no efluente tratado. Para augas residuais con pouca carga, o metano disolvido podería estar arredor do 50% do total de metano producido no tratamento anaerobio, e pode ser facilmente desorbido [6]. De feito, aínda que no seu momento a tecnoloxía anaerobia foi sinalada como de menor impacto ca a aerobia (menor produción de lodo e almacenamento de enerxía en forma de biogás), a presenza de metano disolto fai que as emisións de GEI sexan máis importantes ca as dos sistemas de lodos activos [7]. De feito, o metano relacionado cos residuos anaerobios e o tratamento de augas residuais é responsable dun 2,8% de todas as emisións de GEI mundiais. Este feito reflicte o considerable problema medioambiental co que nos atopamos cando se compara unha planta anaerobia de tratamento de augas residuais cun tratamento de lodos activos convencional. Por estes motivos, moitas veces requírense post-tratamentos que traten este tipo de efluentes.

Degradación anaerobia

A degradación anaerobia da materia orgánica é un proceso de múltiples pasos e reaccións en serie. Estes pasos son: (1) hidrólise, (2) acidoxénese, (3) acetoxénese e (4) metanoxénese.

As bacterias metanoxénicas aparecen ao final da cadea. O proceso de dixestión anaerobia involucra unha serie de complexas reaccións nas cales a materia orgánica é degradada por unha ampla variedade de microorganismos. O consorcio microbiano involucrado converte a materia orgánica en metano, dióxido de carbono, amonio, sulfuro de hidróxeno e auga.

As fases nas que se pode dividir o proceso sería:

- Hidrólise, onde os encimas excretados polas bacterias fermentativas converten a materia complexa en agregados menos complexos e máis solubles que son capaces de atravesar as membranas celulares bacterianas.
- Acidoxénese, onde os compostos disoltos presentes nas células bacterianas son convertidos en compostos simples que son excretados. Os compostos producidos nesta fase inclúen ácidos graxos volátiles, alcois, ácido láctico, CO₂, H₂, NH₃ e H₂S.
- Acetoxénese, onde os produtos da dixestión son convertidos en acetato, hidróxeno (H₂) e CO₂.
- Metanoxénese, onde o acetato, o hidróxeno, o carbonato, o formato e o metanol son convertidos en metano e CO₂ [1].

Comparación entre os tratamentos aerobios e anaerobios

Analizando as razóns para a selección dun sistema de tratamento anaerobio sobre outros sistemas de tratamento aerobios convencionais poden ser:

- Redución da produción de lodo.
- Redución do espazo requirido cando se emprega un sistema expandido de leito de lodos.

- Evitar o uso de combustibles fósiles para o tratamento, aforrando 0,5-1 kWh/kg DQO eliminada, dependendo da eficiencia da aireación.
- Produción de ao redor de 13,5 MJ de enerxía de CH₄/kg DQO eliminada, obtendo 1,5 kWh de electricidade (asumindo unha eficiencia de conversión eléctrica do 40%).
- Uso nulo ou moi baixo de produtos químicos.
- O lodo anaerobio pode ser almacenado sen alimentar, polo que o sistema ofrece flexibilidade á hora de facer unha parada na planta.

Tratamento dos efluentes anaerobios

Como se comentou previamente, un dos grandes problemas dos efluentes dos reactores anaerobios é a presenza de metano disolvido nos mesmos. Para evitar a súa desorción debe ser eliminado.

Unha posibilidade é un post-tratamento consistente nun biorreactor de membranas (MBR), que pode ser un mecanismo capaz de eliminar simultaneamente metano e nitróxeno mediante a implementación dun proceso biolóxico que acopla a oxidación de metano coa desnitrificación. O tratamento biolóxico consegue eliminar parcialmente o nitróxeno reducindo entre 15 e 20 mg NT·L⁻¹, acoplando a oxidación do metano coa desnitrificación. Isto abre as portas á redución dos impactos dos gases de efecto invernadoiro (GEI) asociados ao tratamento anaerobio de augas residuais en climas cálidos. A eliminación da maioría do metano disolvido, sólidos en suspensión e materia orgánica biodegradable remanente dos efluentes tratados anaerobicamente, converte este tratamento nunha oportunidade de reducir parte do nitróxeno contido nas augas residuais cun efecto positivo sobre o medio ambiente.

Os rendementos de eliminación de DQO en sistemas anaerobios que tratan augas residuais urbanas soen situarse entre un 60% e un 80% a temperaturas de 20-25°C e aplicando velocidades de carga orgánica (VCO) de aproximadamente 2-3 kg DQO·m⁻³·d⁻¹. Nos últimos anos, as investigacións sobre o tratamento anaerobio das augas residuais foron consideradas unha área prometedora da investigación como consecuencia dos seus atractivos beneficios (ausencia de aireación, baixa produción de lodos, capacidade de obtención de enerxía a partir do biogás rico en metano e a súa

aplicabilidade sobre un rango de VCO máis amplo ca no caso dos sistemas aerobios de lodos activos convencionais (CAS, Conventional Activated Sludge systems)).

Para reducir o impacto na emisión de GEI dos tratamentos anaerobios, deben instalar sistemas de post-tratamento que permitan reducir as súas emisións. Unha das primeiras medidas, moi utilizada en reactores UASB instalados a nivel industrial, é recuperar mediante sistemas de cascadas o metano disolvido. Para o metano disolvido remanente, unha opción é a desorción controlada e posterior combustión do metano que se desorbe ou a oxidación catalítica do metano, coñecida pola súa notable eficiencia. Recentemente están sendo desenvolvidas solucións biolóxicas para reducir o contido de metano que sae directamente no efluente.

Ao final do século XX, foi demostrado que se pode usar o metano como tipo de carbono da desnitrificación biolóxica. O proceso pode acoplar microorganismos aerobios e anaerobios oxidantes de metano. Os microorganismos Metanótrofos aerobios son capaces de converter o metano en especies oxidadas como o metanol ou o formaldehído, compostos totalmente solubles en auga. Estes produtos de oxidación de metano poden ser empregados como fontes de carbono por microorganismos desnitrificantes heterótrofos. Este proceso é coñecido como oxidación aerobia de metano acoplada a desnitrificación (AMO-D) [8].

En ausencia de osíxeno descubríronse recentemente microorganismos capaces de acoplar a desnitrificación anaerobia de oxidación de metano (damo). Este proceso pode ser levado a cabo mediante o emprego de nitrito que se reduce a nitróxeno gas mediante bacterias (damo) ou nitrato que se reduce a nitrito, mediante arqueobacterias damo (damo arquea).

A presenza de consorcios entre anammox, damo archaea e damo bacteria foi descuberto recentemente por investigadores en reactores a escala de laboratorio [9]. A damo archaea é o responsable da redución de nitrato a nitrito, e despois as bacterias anammox e damo bacteria compiten polo nitrito. Parece que as bacterias anammox son capaces de impoñerse ás damo bacteria, e estas últimas tenden a desaparecer. Desafortunadamente, estes microorganismos damo caracterízanse pola súa velocidade lenta de crecemento de aproximadamente 1-2 semanas. Ademais, parece que a

capacidade de enriquecemento dos reactores damo podería ser limitada debido á tendencia que teñen estes microorganismos a ser lavados.

Hai que ter en conta que outros procesos que teñen lugar nos reactores anaerobios teñen que ser considerados. Se na corrente de entrada ao reactor anaerobio se observa a presenza de sulfato, existe un grupo de microorganismos (bacterias sulfato-redutoras (SRB)) que son capaces de empregar varios produtos intermediarios da degradación anaerobia da materia orgánica, reducindo o sulfato a sulfuro. Este composto caracterízase polo seu elevado carácter corrosivo e, ademais, o sulfhídrico que saia na corrente de biogás fai que a calidade do mesmo se vexa mermada. Debido a propiedades bioquímicas análogas, o ciclo do xofre conecta co do carbono, nitróxeno e fósforo [10].

3.2. Sistema SIAM

Este estudo presenta un novidoso sistema, o Sistema Integrado de reactor Anaerobio metanoxénico e biorreactor de Membranas (proceso SIAM), desenvolvido na Universidade de Santiago de Compostela (patente española ES2401445 B2; solicitude de patente europea UE EP2952483A1), que implica un tratamento combinado das augas residuais, cun primeiro proceso biolóxico metanoxénico nun reactor UASB, e un post-tratamento consistente nun biorreactor de membranas.

O proceso SIAM está especialmente deseñado para a eliminación de materia orgánica, metano disolto e nitróxeno en augas residuais urbanas ou industriais mediante o uso dun sistema integrado de biorreactores que xere unha menor produción de lodos, menos consumo de enerxía, e no cal se obtén un efluente final libre de sólidos en suspensión e baixa concentración de nitróxeno total e materia orgánica.

A tecnoloxía SIAM combina as vantaxes de sistemas biolóxicos anaerobios (baixa produción de lodos e xeración dun biogás rico en metano que pode ser aproveitado para obter enerxía), os aerobios (baixa Demanda Química de Osíxeno (DQO) do efluente depurado a temperatura ambiente) e dos sistemas de filtración de membranas (alta calidade do efluente con concentracións moi baixas de sólidos en suspensión ou microorganismos). O sistema e o procedemento permiten a eliminación

de nitróxeno da auga residual, empregando como fonte de carbono metano disolto presente no efluente do reactor metanoxénico (reducindo así as emisións á atmosfera dun GEI, o metano). O sistema integrado está especialmente indicado para a depuración de augas residuais urbanas ou industriais con concentracións baixas ou moderadas de materia orgánica, permitindo unha redución de nitróxeno total na auga que facilitará o vertido directo ou a reutilización en regadío ou procesos industriais.

No reactor anaerobio UASB ten lugar a eliminación dunha elevada porcentaxe de materia orgánica presente no efluente residual pretratado (cribado e decantación primaria), xerándose unha corrente de biogás cun alto contido en metano, dióxido de carbono e ácido sulfhídrico principalmente, e unha corrente de auga residual (efluente) con DQO, NT e metano disolto que será tratada posteriormente, polo que se estimou unha eficacia de eliminación de materia orgánica do 70%.

Polo tanto, o emprego deste metano disolto como fonte de carbono para a desnitrificación biolóxica foi proposto para reducir ao mesmo tempo as emisións de GEI e as concentración de nitróxeno na auga tratada. O metano disolto pode ser empregado como un dador de electróns para a desnitrificación, empregando microorganismos metanótrofos aerobios e anaerobios.

Dito proxecto ten como obxectivo demostrar a viabilidade de utilizar un innovador Sistema Integrado de reactor Anaerobio metanoxénico e biorreactor de Membranas (SIAM) para a eliminación de materia orgánica, metano disolvido e nitróxeno en augas residuais a temperatura ambiente. Deste xeito obtense un efluente apto para ser reutilizado minimizando os consumos de enerxía e as emisións de gases de efecto invernadoiro.

Gracias ao sistema SIAM é posible obter enerxía rentable, reducir os custos da xestión dos lodos e rexenerar auga. Este proxecto foi validado a escala piloto para o tratamento de augas residuais sintéticas urbanas e da industria láctea.

Para o funcionamento deste sistema de tratamento de augas residuais existe un modelo matemático implementado en Matlab que permite realizar estudos mediante a simulación do mesmo. Porén, nun dos prototipos instalados (concretamente na rexión de Murcia) existe un composto que xoga un papel

fundamental: o xofre. Sendo o obxectivo fundamental do presente documento a implementación do ciclo do xofre no modelo. Este, por un lado colabora na eliminación de nitróxeno mediante a desnitrificación autótrofa e, por outro, pode causar problemas de inhibición sobre algúns microorganismos presentes no medio.

Durante os últimos anos, creceu de forma importante a preocupación polas emisións de GEI (CO_2 , CH_4 , N_2O) nas plantas de tratamento de augas residuais. Destes tres gases citados, o óxido nitroso ten un potencial de quentamento global 265 veces superior ao CO_2 , e o CH_4 28 veces superior ao do CO_2 . Outros modelos como o ASM2d- N_2O incorporan xa o óxido nitroso como compoñente (intermediario de reacción na desnitrificación), e neste caso vaise incorporar o metano. Este non se produce nas reaccións que teñen lugar no proceso de post-tratamento, senón que está presente no influente como consecuencia do proceso anaerobio previo [11].

3.3. O ciclo do xofre

A escaseza de auga e a falta de saneamento continúan a ser desafíos a superar nos nosos días. Polo tanto, algunhas cidades costeiras (como se comentou previamente no caso de Hong Kong) adoptaron un sistema dual de abastecemento de auga que inclúe o abastecemento de auga do mar para o vestiario dende 1958. Deste xeito conseguiron aforrar o 20% da demanda de auga.

Pero a auga para vestiarios contén gran cantidade de sulfatos incorporando o ciclo do xofre ao tratamento das augas residuais. Desenvolveuse pois a tecnoloxía SANI (Sulfate reduction-Autotrophic denitrification-Nitrification Integrated). Neste novidoso proceso, o sulfato actúa como un transbordador de electróns para: i) eliminación anaerobia de materia orgánica polas SRB en condicións anaerobias e ii) eliminación de nitróxeno debido á desnitrificación autótrofa (AD) por parte das bacterias sulfuro oxidantes (SOB) en condicións anóxicas.

A parte anaerobia do ciclo do xofre inclúe a redución de sulfato a sulfuro, e é preciso ter en conta as características dos produtos do proceso, pois o sulfuro é inhibitorio e causa cheiros e corrosión.

Para levar a cabo a redución de sulfato, as SRB precisan un dador de electróns. Este pode ser a materia orgánica, xa que ademais termodinamicamente é máis vantaxoso que sexa empregado polas SRB e non polas bacterias anaerobias.

Dado que as SRB teñen diferentes afinidades polos substratos orgánicos, compiten cos diferentes grupos de especies anaerobias. A competición entre as SRB e as bacterias acetoxénicas e fermentativas de crecemento rápido apenas ten lugar debido a que as SRB empregan substratos máis complexos [12].

Ademais, o proceso SANI ten unha produción de lodo moi pequena debido a que as SRB, as SOB e as bacterias nitrificantes teñen uns rendementos de produción de lodo moi baixos. Deste xeito, o 35% da demanda de enerxía e o 36% das emisións de GEI poden ser reducidas con este proceso, comparado co sistema convencional. Polo tanto, dado que en medio anaerobio se leva a cabo unha conversión do sulfato a sulfuro, este en condicións anóxicas pode permitir a desnitrificación autótrofa. Esta ocorre nas mesmas condicións e ao mesmo tempo ca a desnitrificación heterótrofa. Por iso, este proceso recibe o nome de MD-SANI (Mixed Denitrification-Sulfate reduction-Autotrophic denitrification-Nitrification Integrated).

No proceso MD-SANI, a eliminación da Demanda Química de Osíxeno (DQO) e a produción de lodo están principalmente asociadas ao sulfato e ás bacterias SRB. Mentres tanto, a eliminación de nitróxeno lévese a cabo de forma conxunta a través dos desnitrificantes autótrofos e heterótrofos [13].

3.4. Sistema convencional de lodos activos

O proceso máis común de biomasa en suspensión empregado para o tratamento das augas residuais municipais é o proceso de lodos activos (un esquema do mesmo móstrase na Figura 1).

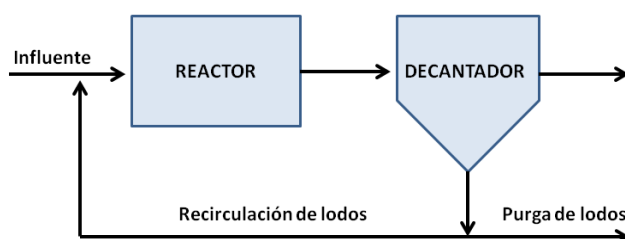


Figura 1. Esquema dun sistema de tratamento de lodos activos convencional. Fonte: [1]

Un proceso de tratamento básico de lodos activos está formado por tres compoñentes: (1) un reactor no cal os microorganismos responsables do tratamento das augas son mantidos en suspensión e aireados; (2) unha unidade de separación líquido-sólido, normalmente un tanque de sedimentación; e (3) un sistema de recirculación para o retorno de sólidos de novo para o reactor. Esta recirculación é necesaria para evitar o lavado do reactor e permitir que a biomasa poida continuar coa biodegradación da materia orgánica do influente. Ademais, unha porción dos sólidos espesados son eliminados periodicamente cando o proceso produce exceso de biomasa [1].

3.5. Biorreactor de membranas

Os MBR son unha tecnoloxía para a eliminación biolóxica de contaminantes solubles. Trátase dun proceso moi semellante ao proceso convencional de lodos activos, pero presentan a diferenza do método de separación de sólidos tras o proceso de dixestión, neste caso a separación realízase por medio dunha membrana porosa de microfiltración ou ultrafiltración, mentres que no proceso de lodos activos convencional, a separación prodúcese por decantación nun clarificador secundario.

As membranas están agrupadas en módulos que poden ser introducidos dentro do reactor (no caso dos MBR somerxidos) ou atoparse nunha cámara externa (pros MBR somerxidos, as membranas atópanse sometidas a baleiro para que a auga flúa a través das mesmas (permeado) retendo os sólidos na súa superficie. Para minimizar a acumulación de sólidos e, polo tanto o ensuciamiento, na parte exterior da membrana existe aireación. Deste xeito, as burbullas de aire provocan que a biomasa pegada á membrana se desprenda.

Polo tanto, algunhas das vantaxes dun sistema MBR sobre un lodos activos convencional son as seguintes:

- A filtración con membranas proporciona unha barreira para os sólidos en suspensión que non poden escapar do sistema. En contraposición cos métodos de separación por gravidade, nos cales pequenas cantidades de sólidos escapan do sistema continuamente a través do efluente, podendo incluso producirse o lavado do reactor no caso de que se produza a flotación dos lodos. Polo tanto,

a concentración de sólidos en suspensión pode ser entre 3 e 4 veces superior nun MBR ca nun sistema de lodos activos convencional.

- O proceso de operación é máis sinxelo dado que non se depende, por exemplo, dos efectos de ter filamentosas en suspensión (que no proceso convencional impiden a separación líquido-sólido por gravidade).
- A cámara de membranas pode ser moito máis pequena do que o é o clarificador nun lodos activos, por iso os MBR requiren dun espazo menor ca o dun lodos activos convencional (reducindo polo tanto a súa pegada).
- Debido á membrana, a calidade do efluente tratado é moi superior nun MBR, podendo ser, polo tanto, utilizado directamente para reutilización nunha torre de arrefriamento ou para regadío. Ademais, como consecuencia tamén da filtración, requírese dunha menor desinfección do efluente.

Tamén presenta algunha desvantaxe como os incrementos dos custos de enerxía, a necesidade de cambiar a membrana tras un certo tempo de vida, e as necesidades operacionais e de limpeza para controlar o ensuciamento da membrana [14].

3.6. Uso de modelos de simulación

O modelado de procesos físicos, químicos ou biolóxicos é unha disciplina de estudo que permite realizar predicións do comportamento dun sistema empregando un modelo e unhas condicións de contorno. É unha forma alternativa á experimentación para obter predicións. Resulta moi útil polo tanto para sistemas complexos nos que a experimentación leva moito tempo ou cuxa operación supón custos ou riscos elevados.

A elevada complexidade dos procesos biolóxicos que teñen lugar nunha Estación Depuradora de Augas Residuais (EDAR) fai necesario o uso de modelos matemáticos no campo do tratamento das augas residuais. O desenvolvemento dun modelo matemático serve para describir o comportamento actual e previsible dun proceso mediante unhas bases teóricas establecidas. Ao realizar o modelado lévese a cabo un gran esforzo por coñecer, primeiro de forma cualitativa e despois cuantitativa,

o sistema, asignando un sentido físico para cada parámetro e estudando o seu efecto por separado, os cales terán unha interacción combinada sobre o proceso global.

Un modelo é un esquema ou expresión, normalmente matemática, que reflexa un sistema e o que ocorre no mesmo, e que se emprega para analizar o comportamento de dito sistema en certas condicións. Os modelos deben poder predicir o comportamento das variables que resultan de interese.

A evolución dunha variable de estado en función do tempo queda definida xeralmente por unha ecuación diferencial do tipo da Ecuación 1.

$$\frac{dC_{ij}}{dt} = D_j \cdot (C_{ij}^{IN} - C_{ij}) + r_{ij} + j_{ij} \quad \text{Ecuación 1}$$

Onde C_{ij} é a concentración do composto i no tanque j ; C_{ij}^{IN} é a concentración do composto i na corrente de entrada ao tanque j ; r_{ij} é a xeración neta pola reacción; e j_{ij} identifica a transferencia de masa dende e para a fase gas.

Os modelos de simulación poden ser usados para ter en conta as cinéticas e cambios nas concentracións de compoñentes en cada tanque axitado do proceso de depuración de augas residuais. O modelado con ordenador proporciona unha ferramenta que permite incorporar gran número de compoñentes e reaccións para avaliar o reactor baixo unhas condicións en estado estacionario e en estado dinámico.

No modelado de sistemas biolóxicos, os primeiros modelos matemáticos de eliminación de materia orgánica e nutrientes desenvolvidos pola IWA (International Water Association) e amplamente aceptados foron os modelos ASM1 (1987) e ASM2 (1995). No primeiro deles modelouse a eliminación de materia orgánica e nitróxeno, mentres que no segundo incluíuse tamén a eliminación de fósforo. En 1999 a IWA lanzou unha ampliación do modelo ASM1 coa inclusión de procesos como almacenamento de compostos orgánicos ou de respiración endóxena. Esta ampliación non tivo demasiado éxito polo mínimo aporte de información con respecto ao modelo anterior, en comparación co aumento da complexidade de calibración. Porén, nese mesmo ano a IWA realizou unha revisión do ASM2, o ASM2d, no que se incluíu a desnitrificación das bacterias PAO e que actualmente é o máis empregado no desenvolvemento das aplicacións de simulación. Dende 1994, a Universidade Técnica

de Delft desenvolve o modelo TUD que amplía o modelo ASM2d cun modelo metabólico das bacterias PAO incluíndo o glicóxeno nos procesos. En canto aos modelos de Dixestión Anaerobia, en 2002 aparece o máis empregado actualmente, que é o ADM1.

Os compoñentes incluídos nos modelos de simulación de lodos activos son chamados 'variables de estado'. As reaccións involucradas en cada un dos procesos biolóxicos son levadas a cabo por diferentes grupos de microorganismos.

Os modelos están baseados no crecemento das bacterias en función dos constituíntes cos que estean en contacto. As cinéticas de crecemento de Monod son as empregadas no modelo tanto para bacterias heterótrofas coma autótrofas. As velocidades de utilización de substratos, osíxeno e nutrientes están relacionadas coas velocidades de crecemento microbianas por medio dos coeficientes estequiométricos, incorporando tamén o decaemento bacteriano.

Unha longa lista de ecuacións complexas sería necesaria para describir as reaccións involucradas nun proceso de lodos activos como substratos orgánicos (solubles e particulados), substratos inorgánicos (amonio, nitrito, nitrato e fósforo), osíxeno disolto, e distintas bacterias tanto autótrofas coma heterótrofas. En lugar de presentar o modelo con este número de ecuacións, o que se pode facer é crear unha matriz do modelo. As reaccións do proceso e os factores de estequiometría que unen os compoñentes coas distintas reaccións son presentados na citada matriz. A vantaxe deste formato é a súa sinxeleza e concisión para describir o proceso.

3.7. Deseño do control

O control é o axuste dos graos de liberdade dispoñibles (variables manipuladas) para lograr unha adecuada operación da planta. A controlabilidade da planta é a capacidade de lograr unha boa actuación de control, é dicir, manter as variables controladas dentro dun rango de valores que nos interesan a pesar das perturbacións que poidan existir. Isto é, unha planta é controlable se existe un controlador que satisfaga os obxectivos de control.

O deseño da estrutura de control é definido como as decisións estruturais implicadas no deseño de control, incluíndo as seguintes tarefas:

1. Selección das variables controladas c ('saídas'; variables con *setpoints*).
2. Selección das variables manipuladas u ('entradas').
3. Selección das variables medidas y (para fins de control, incluída a estabilización).
4. Selección da configuración de control (unha estrutura que interconecta medicións/*setpoints* e variables manipuladas).
5. Selección do tipo de controlador.

Selección das variables controladas (c)

Por variables controladas referímonos a aquelas que queremos manter no seu punto de consigna e deben satisfacer:

- ✓ O seu valor óptimo debería ser insensible a perturbacións.
- ✓ Debe ser fácil de medir e controlar con precisión.
- ✓ O seu valor debe ser sensible a cambios nas variables manipuladas.
- ✓ Para os casos con dúas ou máis variables controladas, as variables seleccionadas non deben estar estreitamente relacionadas.

Selección das variables manipuladas (u)

As variables manipuladas son os graos de liberdade físicos existentes. Normalmente son entradas de potencia eléctrica ou de posición de válvulas. En realidade, a selección destas variables non adoita ser un problema na fase de deseño da estrutura de control, xa que estas variables xa se adoitan analizar no deseño do propio proceso.

Selección das variables medidas (y)

As consideracións de controlabilidade, incluído o comportamento dinámico, son importantes cando se seleccionan as variables a medir. Hai moitas medidas posibles, e o número, localización e precisión da medición é unha compensación entre o custo das medicións e os beneficios dun control mellorado. A análise de controlabilidade pode ser moi útil. Na maioría dos casos, a selección das medidas debe considerarse simultaneamente coa selección da configuración de control [15].

Graos de liberdade para o control e optimización

Un punto de partida para o control de planta é establecer o número de graos de liberdade para a operación. O número de graos de liberdade para o control é o número de variables que pode establecer o sistema de control. Isto é, o número de ecuacións menos o número de variables.

Dun xeito esquemático indícanse na Figura 2 os pasos a seguir para implementar o control dunha planta que nos garanta o seu correcto funcionamento.

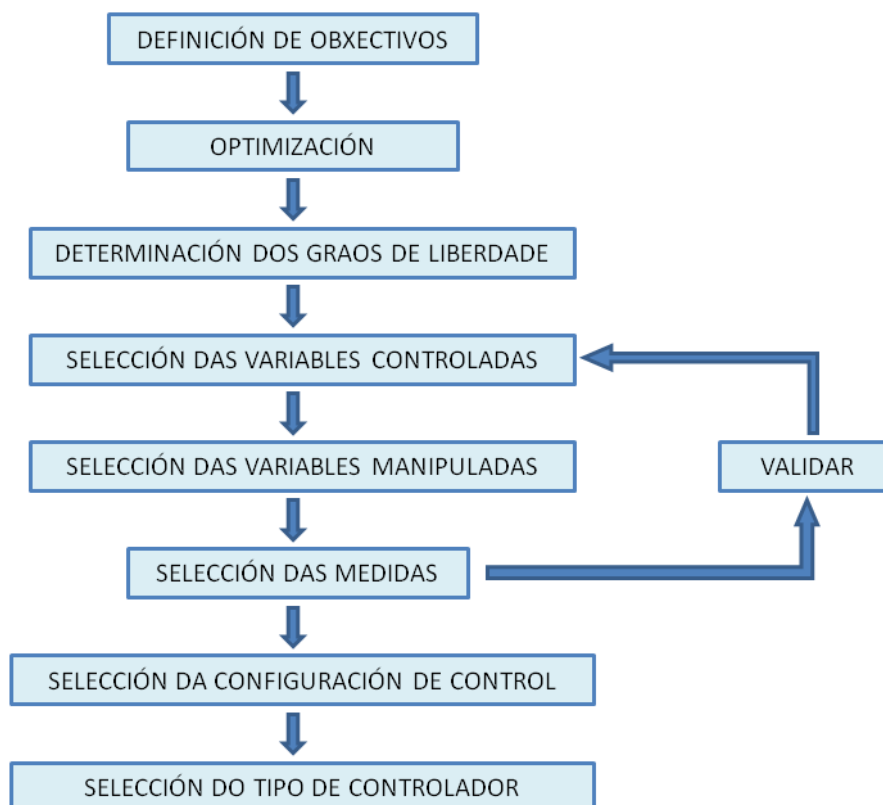


Figura 2. Implementación do sistema de control dun proceso.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Equipo experimental

O modelo desenvolvido describe o proceso de post-tratamento MBR da tecnoloxía SIAM, que foi instalado na planta prototipo ubicado na depuradora de augas residuais urbanas de Cabezo Beza. Esta EDAR trata a meirande parte das augas residuais xeradas na cidade de Cartagena (Murcia) e o prototipo aliméntase con auga residual pretratada no sistema de desareado-desengraxado da EDAR. Un esquema do sistema móstrase na Figura 3 e na Figura 4 unha fotografía real do mesmo. Desta planta dispóñense datos fiables dende maio de 2016, os cales se empregaron para calibrar e validar o modelo.

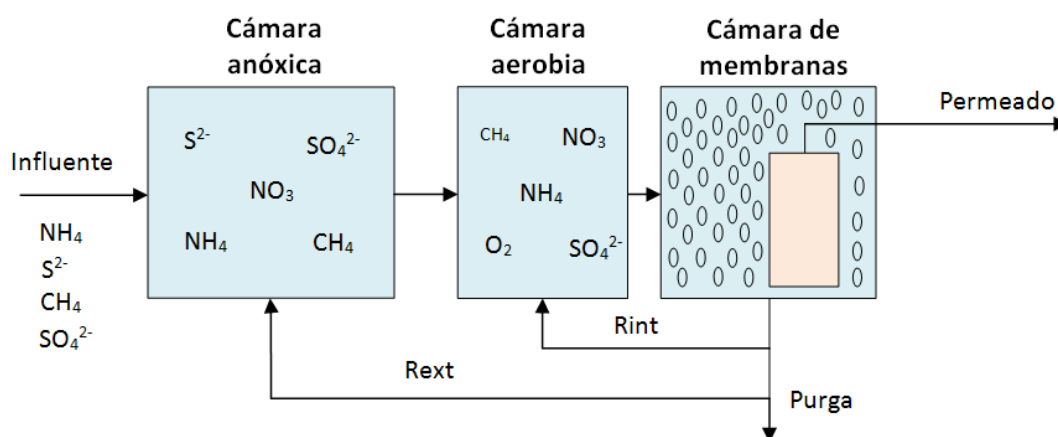


Figura 3. Esquema do proceso SIAM.



Figura 4. Imaxe do prototipo instalado na EDAR de Cabezo Beza.

O sistema SIAM está composto por un reactor UASB acoplado a un biorreactor de membranas (MBR). O sistema de tratamento metanoxénico previo ten un volume de 3870 L. No MBR elimínanse os restos de materia orgánica, gran parte do metano disolto, así como unha fracción do nitróxeno total contido na auga residual. O volume total do MBR do SIAM é de 2,06 m³, e está dividido en tres cámaras. Unha cámara anóxica de 1,37 m³ (67% do volume total do reactor), unha cámara aerobia de 0,22 m³ e a cámara de membranas, que alberga o módulo de filtración, e ocupa un volume de 0,47 m³. A cámara anóxica está dotada dun sistema de axitación que garantirá a homoxeinización do tanque, mentras que as cámaras aerobia e de membranas manteñen a homoxeinización mediante un sistema de aireación. O osíxeno na cámara aerobia é proporcionado por medio dunha soplante que se activa cando a concentración do mesmo nesa cámara é inferior ao valor introducido no programa de control. A última cámara alberga un módulo de membranas que leva a cabo o proceso de separación dos sólidos por medio dun tamaño de poro de 0,45 µm mediante unha área efectiva de 10 m². Para reducir o ensuciamento da membrana nesta cámara sempre hai aireación (que provoca a separación da torta de sólidos da parede externa das membranas), mantendo elevado o nivel de osíxeno na mesma. Ademais existen dúas recirculacións de líquido. Unha (externa) entre a cámara de membranas e a cámara anóxica, que permite a desnitrificación debido a que transporta o nitrato procedente da nitrificación. E outra (interna) entre a cámara de membranas e a cámara aerobia. Esta recirculación é importante porque, dado que a concentración de osíxeno na cámara de membranas é moi superior á que hai na cámara aerobia, permite a introdución de osíxeno disolto reducindo a necesidade de aireación, e polo tanto o *stripping* de metano. Por este motivo, a soplante da cámara aerobia actívase poucas veces e pouco tempo, xa que a recirculación interna suple unha boa parte do osíxeno que se necesita nesta cámara.

O sistema MBR aliméntouse con 2,11 m³/d de efluente previamente tratado no biorreactor anaerobio UASB. AS características medias do efluente do sistema UASB alimentado ao sistema MBR son as que se mostran na Táboa 1.

Táboa 1. Influyente típico ao sistema MBR da tecnoloxía SIAM.

Parámetro	Valor	Unidades
Q	2,11	$\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$
S _S	139	$\text{g DQO} \cdot \text{m}^{-3}$
S _{NH}	69,7	$\text{g N} \cdot \text{m}^{-3}$
S _{NO2}	0,50	$\text{g N} \cdot \text{m}^{-3}$
S _{NO3}	0,50	$\text{g N} \cdot \text{m}^{-3}$
S _{ALK}	530	$\text{g CaCO}_3 \cdot \text{m}^{-3}$
S _{CH4}	25,8	$\text{g CH}_4 \cdot \text{m}^{-3}$
S _{H2S}	26,2	$\text{g S} \cdot \text{m}^{-3}$
S _{S0}	1,00	$\text{g S} \cdot \text{m}^{-3}$
S _{SO4}	11,7	$\text{g S} \cdot \text{m}^{-3}$
X _S	111	$\text{g DQO} \cdot \text{m}^{-3}$
X _I	111	$\text{g DQO} \cdot \text{m}^{-3}$

O efluente do reactor UASB caracterízase pola presenza de DQO, metano disolvido, amonio, sulfato e sulfhídrico. Hai que ter en conta que, da DQO que entra ao sistema, hai unha boa parte que é DQO recalcitrante e, que a DQO biodegradable, divídese entre DQO soluble e en suspensión.

4.2. Métodos analíticos

Durante a operación da planta piloto, a auga residual de entrada ao sistema (efluente do reactor UASB), o licor de mestura das cámaras anóxica, aerobia e de membranas, e o permeado foron analizados dúas veces por semana. Ademais, dispónse de sondas *in situ* na cámara anóxica para controlar o redox, e na cámara aerobia para controlar o pH, a temperatura, o nitróxeno amoniacal, o nitrato e o osíxeno disolto. Para cada mostra realizouse análise de DQO_{tot} , DQO_{sol} , SSV, SST, NH_4^+ , NO_3^- , NO_2^- , NT, pH e T segundo métodos normalizados.

Ademais realizouse un seguimento do metano disolto no influente ao sistema, na cámara anóxica e na cámara aerobia mediante cromatografía de gases. Para esta análise, tómase unha mostra de entre 200 e 300 mL (cuxo volume exacto se calcula por pesada) nunha botella que se pecha hermeticamente. Estas mostras son axitadas vigorosamente entre 3 e 5 minutos. Transcorrido este tempo, o metano desorbido atópase na fase gas e analízase no cromatógrafo. A continuación, a cantidade de metano disolto na fase líquida calcúlase usando os cálculos do equilibrio de fases gas/líquido (Lei de Henry) que se mostra na Ecuación 2.

$$x_{CH_4} = k_H(T) \cdot p_{CH_4} \left(\frac{mol}{kg} \right) \quad \text{Ecuación 2}$$

Onde x_{CH_4} é a concentración de metano na fase líquida; $k_H(T)$ é a constante de Henry e p_{CH_4} é a presión parcial do metano na fase gas.

A concentración de sólidos mídese na cámara de membranas, posto que é nela onde a concentración é máis elevada. A produción de biogás tamén foi computada, así como a súa composición.

4.3. Ferramentas informáticas

MATLAB é un potente software para computación científica, orientado ao cálculo numérico, ás operacións matriciais e especialmente ás aplicacións científicas e de enxeñaría.

Pode ser empregado como unha simple calculadora matricial, pero o seu principal interese radica nos centos de funcións tanto de propósito xeral como especializadas que posúe, así como nas súas posibilidades para a visualización gráfica.

MATLAB posúe ademais unha linguaxe de programación propia que permite aos usuarios escribir nos seus propios *scripts* (conxunto de comandos escritos nun ficheiro, que se poden executar cunha única orde) para resolver un problema concreto, e tamén escribir novas funcións cos seus propios algoritmos.

Dentro das funcións de Matlab, cabe destacar o uso das seguintes:

- ✓ *ode15s*: Resolución de ecuacións diferenciais.

- ✓ *fmincon*: Atopa o mínimo dunha función multivariable non lineal con restricións.
- ✓ *lsqnonlin*: Realiza axuste de datos non lineais por mínimos cadrados.

4.4. Construción do modelo

Os procesos de conversión de contaminantes presentes no efluente do reactor UASB, así como dos compostos que se forman polos procesos de conversión do reactor MBR poden modelarse matematicamente. Por iso, unha parte moi importante do traballo consistiu na definición e construción dun modelo específico que fose capaz de definir as conversións de compostos que ocorren no sistema. Para iso seguíronse os pasos mostrados na Figura 5.

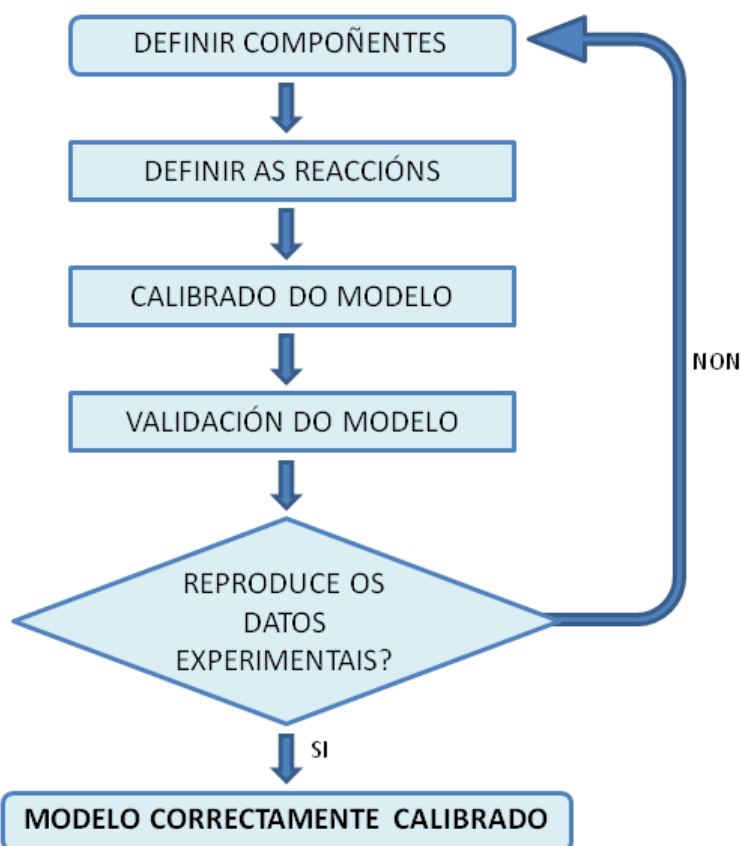


Figura 5. Pasos a seguir para a obtención dun modelo de simulación.

Recórdese que o modelo matemático implementado en Matlab describe o funcionamento dun post-tratamento biolóxico con membranas que trata as augas que saen dun reactor UASB. Dun xeito gráfico pódese observar o sistema na Figura 6.

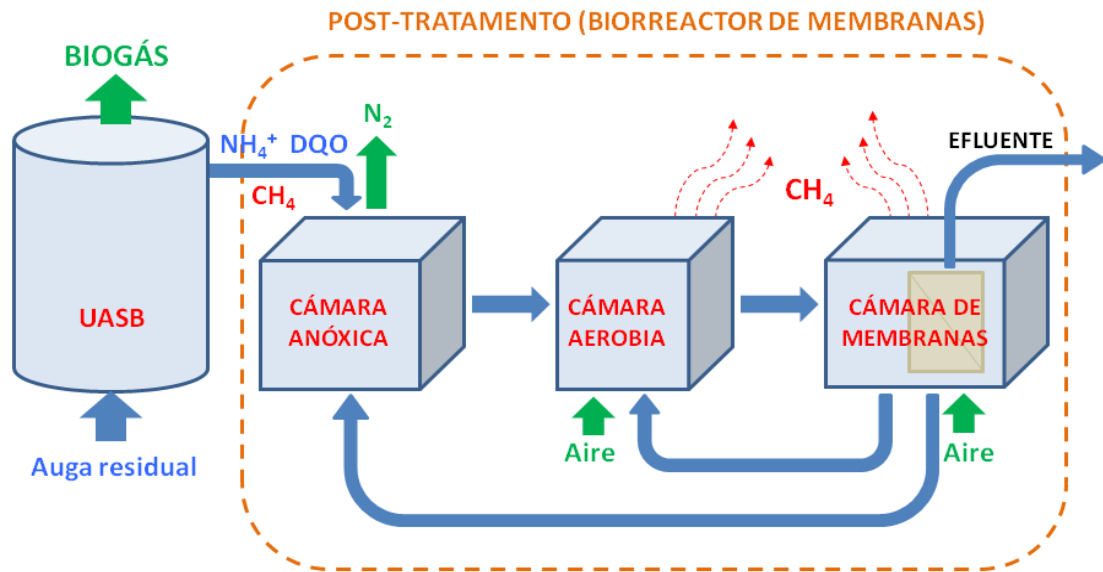


Figura 6. Esquema do sistema SIAM

O proceso é modelado como tres reactores axitados en serie que representan a cámara anóxica, aerobia e de membranas. A membrana é modelada como unha barreira que rexeita a saída de todo o material particulado, mentres que os compostos solubles saen no permeado coa concentración que hai na cámara de membranas. O modelo baséase en balances aos compoñentes do sistema. O balance máscico de cada composto detallouse anteriormente na Ecuación 1, e aquí vólvese a recordar.

$$\frac{dC_{ij}}{dt} = D_j \cdot (C_{ij}^{IN} - C_{ij}) + r_{ij} + j_{ij} \quad \text{Ecuación 1}$$

Onde C_{ij} é a concentración do composto i no tanque j ; C_{ij}^{IN} é a concentración do composto i na corrente de entrada ao tanque j ; r_{ij} é a xeración neta pola reacción; e j_{ij} identifica a transferencia de masa dende e para a fase gas.

Hai que ter en conta que dos tres tanques, un atópase en condicións anóxicas e os outros dous en condicións aerobias. Polo tanto, en cadanseu ambiente tamén terán lugar distintas reaccións debido a que terán actividade uns microorganismos distintos e, incluso os microorganismos que poidan traballar en ambos ambientes, catalizarán procesos distintos.

Definición de compoñentes

Os compostos modelados pódense agrupar en solubles e es suspensión, e aparecen especificados na Táboa 2.

Táboa 2. Compoñentes do modelo que define o funcionamento do MBR da tecnoloxía SIAM.

Símbolo	Definición	Unidades
COMPOÑENTES SOLUBLES		
S_o	Concentración de osíxeno disolvido	$g\ DQO \cdot m^{-3}$
S_s	Concentración de materia orgánica facilmente biodegradable	$g\ DQO \cdot m^{-3}$
S_{N2}	Concentración de nitróxeno gas molecular	$g\ N \cdot m^{-3}$
S_{NH}	Concentración de amonio	$g\ N \cdot m^{-3}$
S_{NO2}	Concentración de nitrito	$g\ N \cdot m^{-3}$
S_{NO3}	Concentración de nitrato	$g\ N \cdot m^{-3}$
S_{ALK}	Alcalinidade	$g\ CaCO_3 \cdot m^{-3}$
S_{CH4}	Concentración de metano	$g\ DQO \cdot m^{-3}$
S_{H2S}	Concentración de sulfuro	$g\ S \cdot m^{-3}$
S_{S0}	Concentración de xofre elemental	$g\ S \cdot m^{-3}$
S_{SO4}	Concentración de sulfato	$g\ S \cdot m^{-3}$
COMPOÑENTES EN SUSPENSIÓN		
X_i	Concentración de materia inerte	$g\ DQO \cdot m^{-3}$
X_s	Concentración de materia orgánica lentamente biodegradable	$g\ DQO \cdot m^{-3}$
X_H	Concentración de microorganismos heterótrofos	$g\ DQO \cdot m^{-3}$
X_{AOB}	Concentración de bacterias amonio-oxidantes	$g\ DQO \cdot m^{-3}$
X_{NOB}	Concentración de bacterias nitrito-oxidantes	$g\ DQO \cdot m^{-3}$
X_{DA}	Concentración de damo Arquea	$g\ DQO \cdot m^{-3}$
X_{DB}	Concentración de damo Bacteria	$g\ DQO \cdot m^{-3}$
X_{AN}	Concentración de anammox	$g\ DQO \cdot m^{-3}$
X_{AMO}	Concentración de organismos metanótrofos aerobios	$g\ DQO \cdot m^{-3}$
X_{SRB}	Concentración de bacterias sulfato-redutoras	$g\ DQO \cdot m^{-3}$
X_{SOB}	Concentración de bacterias sulfuro-oxidantes	$g\ DQO \cdot m^{-3}$

Definición das reaccións

A eliminación dos contaminantes presentes no efluente dun reactor anaerobio UASB, mediante un sistema de post-tratamento MBR, implicará a presenza de diversos procesos de conversión dos compostos presentes no mesmo. Os distintos grupos microbianos que conforman a biomasa do biorreactor catalizan reaccións específicas, que son explicadas a continuación.

Eliminación de materia orgánica

A materia orgánica é empregada como fonte de carbono e enerxía polos microorganismos heterótrofos. Tamén existe a posibilidade de eliminar materia orgánica de forma autótrofa en condicións anóxicas, como se explicará máis adiante.

O primeiro paso na degradación da materia orgánica é transformar a materia orgánica particulada en materia orgánica facilmente biodegradable mediante un proceso de hidrólise. Parte desa materia orgánica é transformada empregando o osíxeno como aceptor de electróns en produtos finais, liberando enerxía para o resto de funcións celulares. Este proceso recibe o nome de catabolismo. A parte restante é empregada para a síntese de tecido celular a través dun proceso chamado anabolismo.

Finalmente, no proceso de desaparición da biomasa, a materia celular divídese en dúas fraccións: unha biodegradable (dispoñible para o resto de microorganismos) e unha fracción inerte (que permanece como residuo).

Eliminación de nitróxeno

A eliminación de nutrientes, principalmente N e P, de orixe antropoxénico nas augas residuais é necesaria para evitar problemas de eutrofización e toxicidade nas augas receptoras.

Os procesos biolóxicos son os máis empregados para levar a cabo a eliminación de nutrientes debido ao seu menor custo en comparación cos fisicoquímicos. O principal composto de nitróxeno presente nas augas residuais é o amonio (NH_4^+). A selección da mellor técnica de eliminación baséase a miúdo en criterios de tipo económico, aínda que na práctica está determinada pola concentración de N na corrente de auga.

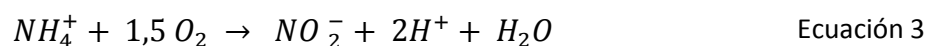
A eliminación de nitróxeno nunha EDAR pode levarse a cabo en varias etapas: na decantación primaria conséguese eliminar entre un 5 e un 10% do nitróxeno total; no proceso biolóxico é empregado entre un 10 e un 30% para cubrir as necesidades de nutrientes dos microorganismos; e o restante é eliminado mediante a aplicación doutros tratamentos biolóxicos. Un tratamento axeitado é a combinación dos procesos de nitrificación e desnitrificación.

Os procesos de nitrificación-desnitrificación están baseados nunha secuencia de condicións aerobia e anóxica. Nunha primeira etapa, o amonio oxídase a nitrato en presenza de osíxeno para, nunha segunda etapa, reducirse a nitróxeno gas en condicións anóxicas por bacterias heterótrofas durante o proceso de desnitrificación. Pero, neste caso, gracias á presenza de sulfuro, tamén ten un papel moi importante a desnitrificación autótrofa.

Nitrificación

A nitrificación é un proceso que ten lugar en dúas etapas no cal o amonio é oxidado a nitrito e posteriormente a nitrato mediante dous grupos microbianos distintos que actúan cada un como catalizador de cada unha das etapas. O primeiro paso (de amonio a nitrito) é catalizado polas bacterias amonio oxidantes (AOB), e o segundo (de nitrito a nitrato), polas bacterias nitrito oxidantes (NOB). Estes microorganismos son aerobios estritos, e empregan como fonte de carbono o CO₂ disolto na auga.

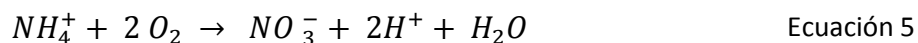
As AOB son os microorganismos encargados de oxidar o amonio a través dun produto intermedio, a hidroxilamina (NH₂OH). As bacterias oxidan o amonio a hidroxilamina mediante a encima amonio mono-redutasa e a continuación, converten a hidroxilamina en nitrito mediante a encima hidroxilamina óxido-redutasa. A reacción bioquímica de oxidación de amonio a nitrito móstrase na Ecuación 3.



Na segunda etapa do proceso de nitrificación, as NOB oxidan o nitrito a nitrato mediante a encima nitrito óxido-redutasa, seguindo a estequiometría mostrada na Ecuación 4.



Polo tanto, a reacción de nitrificación global é a que se mostra na Ecuación 5.



Analizando os dous pasos do proceso de nitrificación cabe destacar que a maior cantidade de osíxeno consumido polo proceso se consume na primeira etapa (catalizada polas AOB).

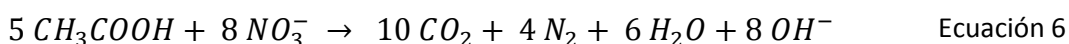
Desnitrificación heterótrofa

Dentro do grupo de bacterias heterótrofas inclúese unha serie de microorganismos que levan a cabo o consumo de materia orgánica para descompoñela en CO₂, H₂O e material celular. Para levar a cabo dita reacción necesitan un aceptor de electróns, preferiblemente o osíxeno. Polo tanto, en presenza deste composto levarase a cabo a degradación da DQO mediante o consumo do mesmo. Pero en condicións anóxicas (presenza dun aceptor de electróns distinto ao osíxeno) emprega o nitrato ou nitrito para consumir a materia orgánica, levando a cabo a desnitrificación. Neste proceso, o nitrato e/ou o nitrito son reducidos a nitróxeno gas en condicións anóxicas por acción de microorganismos heterótrofos. O proceso precisa dunha fonte de carbono orgánica que actúe como dador de electróns, mentres que as especies oxidadas de nitróxeno actúan como aceptores finais na cadea de transporte de electróns.

Nos procesos de eliminación heterótrofa de nitróxeno, a fonte de carbono orgánico que pode servir como substrato pode ser: 1) a DQO biodegradable presente na auga residual; 2) a DQO biodegradable producida durante a morte ou decaemento celular (consumo endóxeno); 3) unha fonte de carbono esóxena.

A redución do nitrato a nitróxeno molecular ten lugar en etapas sucesivas por acción de diferentes encimas e nelas prodúcense como produtos intermedios nitrito, óxido nítrico (NO) e óxido nitroso (N₂O).

A reacción estequiométrica global do proceso (empregando ácido acético como fonte de carbono) móstrase na Ecuación 6.

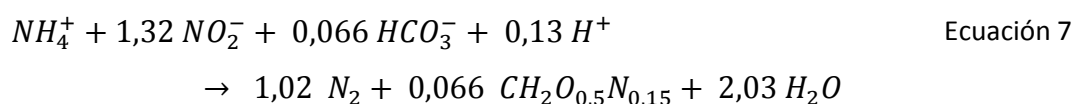


Con esta reacción queda patente que o proceso de desnitrificación produce un incremento do pH debido á formación de OH^- . Por cada mol de N-NO_3^- reducido xérase un equivalente de alcalinidade ou o que é o mesmo, 3,57 g de alcalinidade (expresado como g de CaCO_3) por cada g de N-NO_3^- reducido a N_2 . Este ascenso de alcalinidade do proceso de desnitrificación vese compensado co descenso debido á nitrificación cando o proceso se leva a cabo de forma conxunta.

Proceso anammox

Unha posibilidade de eliminación de nitróxeno máis alá da convencional nitrificación-desnitrificación é o proceso anammox. As bacterias implicadas neste proceso son organismos autótrofos que, baixo condicións anóxicas, converten o amonio en nitróxeno gas, empregando o nitrito como aceptor de electróns.

A ecuación bioquímica que describe a estes organismos é a Ecuación 7 (incluíndo a síntese bacteriana).



Estas bacterias caracterízanse por unhas baixas velocidades de crecemento polo que, para obter concentracións axeitadas desta biomasa, son precisos altos tempos de retención celular (TRC).

Oxidación de sulfuro

A produción de sulfuro nun tratamento anaerobio débese á actividade das SRB. A presenza deste compoñente presenta os seguintes problemas:

- ✓ O ácido sulfhídrico é tóxico para os microorganismos metanoxénicos, acetoxénicos e sulfato-redutores. Ademais, ao tratarse dun gas, redúcese a calidade do biogás xerado pola súa presenza.
- ✓ O sulfuro xerado presenta problemas de malos cheiros e corrosión. Polo tanto, o custo da instalación vaise incrementando, requiríndose unha maior inversión para evitar estes problemas.

A concentración de sulfuro nun efluente anaerobio será maior naqueles casos nos que a concentración de sulfato á entrada do reactor sexa elevada. Este é o caso da

auga residual de Hong Kong, que ten un contido aproximado de $500 \text{ mg S-SO}_4^{2-}/\text{L}$, cun ratio de $2,4 \text{ g DQO/g S-SO}_4^{2-}$. Debido á mínima dispoñibilidade de espazo na illa de Hong Kong, o tratamento e xestión dos lodos de depuradoras é un tema de capital importancia, sendo preciso atopar métodos que permitan reducir a cantidade de lodo para minimizar o espazo necesario. A aplicación dun tratamento anaerobio pois, é unha boa alternativa, producindo menos biomasa e requirindo menos enerxía ca nun tratamento aerobio convencional..

A forma non dissociada do sulfuro de hidróxeno é a principal causa da toxicidade deste composto. O sulfuro pode reaccionar con metais pesados que son importantes compoñentes funcionais das encimas, afectando negativamente á súa actividade. O sulfuro de hidróxeno non dissociado é tóxico porque pode difundir a través da membrana celular e inhibir a actividade interna da célula.

A concentración inhibitoria de sulfuro IC_{50} atópase no rango entre 30 e 250 mg/L e depende da forma na que se atopan as bacterias. As bacterias que medran en soportes toleran unha maior concentración de sulfuro ca a biomasa en suspensión [16].

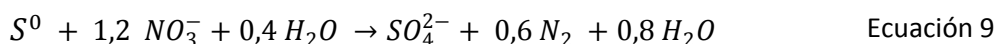
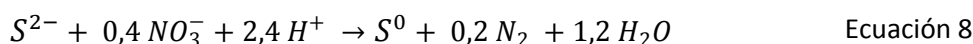
Desnitrificación autótrofa

A eliminación simultánea de N-S-C de augas residuais industriais conséguese oxidando o sulfuro a xofre elemental usando os desnitrificantes autótrofos (SOB) e por redución do NO_3^- a N_2 gas mediante os desnitrificantes tanto autótrofos coma heterótrofos. A velocidade de reacción que converte o NO_3^- en NO_2^- é máis rápida mediante desnitrificación autótrofa [17].

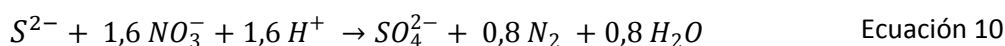
Ademais a desnitrificación autótrofa ocorre á metade de velocidade cando o NO_2^- é o aceptor de electróns ca cando é o NO_3^- . Nesta reacción entre sulfuro e sulfato hai unha especie de xofre (xofre elemental, S^0) que apenas permanece no medio dado que a redución de nitrato para dar S^0 é entre 3 e 10 veces máis lenta ca cando participa como dador final de electróns o S^{2-} .

Reyes-Avila *et al.* propuxeron que a velocidade de redución do nitrato ao nitrito é máis rápida pola vía autótrofa, mentres que a redución de nitrito a nitróxeno gas é máis rápida mediante a desnitrificación heterótrofa [18].

O proceso de desnitrificación pode ser levado a cabo empregándose varios dadores de electróns. Así, ademais da vía heterótrofa, existe unha vía autótrofa na que o sulfuro é empregado como dador de electróns no metabolismo dos chamados microorganismos autótrofos desnitrificantes ou SOB. O sulfuro sería finalmente oxidado a sulfato, xerándose xofre elemental como composto intermedio, mentres que o nitrato e o nitrito se converterían en nitróxeno gas. En comparación coa vía heterótrofa, a produción de lodos é menor.



Sendo polo tanto a reacción global a Ecuación 10.



Oxidación biolóxica con osíxeno

Durante a oxidación biolóxica do sulfuro de hidróxeno en primeiro lugar fórmanse polisulfuros que despois se oxidan a xofre elemental con osíxeno, o cal se reduce a H₂O. A oxidación do sulfuro a sulfato ocorre en dous pasos (Ecuacións 11 e 12) dando a reacción global a Ecuación 13.



Eliminación de metano

O metano contribúe directamente sobre o quentamento global do planeta (porque atrapa eficazmente a radiación infravermella) e indirectamente (debido á produción química de ozono troposférico e vapor de auga).

A diferenza do CO₂, a maior fonte de metano non é a queima de combustibles fósiles, pero é o resultado da degradación anaerobia incontrolada de materia orgánica amplamente distribuída tanto en medios naturais como antropoxénicos. Se o metano se xestiona de forma axeitada podería ser considerado como un gas natural, un combustible valioso e unha potencial fonte de enerxía ou carbono para

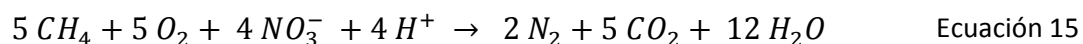
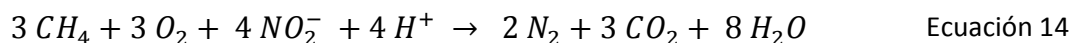
microorganismos metanótrofos. Este último caso é especialmente importante no caso que nos atinxe, xa que o metano pode ser empregado para utilizar como fonte de carbono para microorganismos que catalizan o proceso de desnitrificación.

Oxidación aerobia de metano

O proceso de oxidación aerobia de metano acoplada á desnitrificación é levada a cabo por bacterias metanótrofas, bacterias aerobias estritas capaces de usar metano como fonte de carbono e enerxía. A reacción global de desnitrificación acoplada á oxidación aerobia de metano consta de dúas etapas:

1. Oxidación aerobia de metano por bacterias metanótrofas. As bacterias metanótrofas oxidan o metano empregando osíxeno como aceptor de electróns. Durante este proceso de oxidación, xéranse compostos orgánicos solubles tales coma metanol, citrato, acetato, proteínas ou carbohidratos que serán empregados como dadores de electróns polas bacterias desnitrificantes heterótrofas convencionais.
2. Desnitrificación empregando as formas oxidadas do metano como dadores de electróns das especies oxidadas de nitróxeno, nitrito ou nitrato.

A estequiometría desta reacción vía nitrito ou vía nitrato indícase nas Ecuacións 14 e 15, respectivamente.



A asociación entre bacterias metanótrofas e desnitrificantes empregando metano como fonte de carbono foi demostrada por primeira vez por *Rhee e Fuhs* (1978), tras realizar un experimento no cal illaron dúas bacterias aerobias e unha desnitrificante. Tras realizar un experimento, chegaron á conclusión de que as desnitrificantes eran capaces de reducir nitrato usando como fontes de carbono os produtos da oxidación do metano.

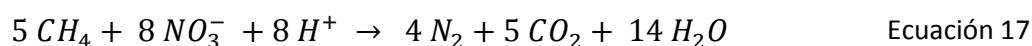
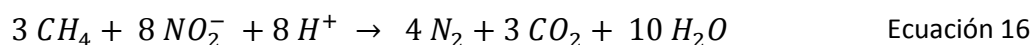
O principal parámetro que afecta ao control deste proceso é o osíxeno disolto. Varios autores observaron que cando o subministro de osíxeno cesa prodúcese unha parada no proceso de desnitrificación e xustifican isto pola incapacidade das bacterias

metanótrofas de oxidar metano e liberar substancias válidas como fontes de carbono na desnitrificación.

Oxidación anaerobia de metano

Existe un consorcio microbiano, enriquecido a partir de sedimentos anóxicos, que posibilita de forma simultánea a oxidación anaerobia de metano xunto coa desnitrificación. Este consorcio está formado por dous microorganismos, arqueas e bacterias pero aínda non se coñece o mecanismo polo que transcorre a reacción [19].

As reaccións estequiométricas de AnMO-D (*Anaerobic Methane Oxidation coupled to Denitrification*) vía nitrito e vía nitrato son as mostradas nas Ecuacións 16 e 17.



Para iniciar o modelo partiuse dos valores dos parámetros obtidos da bibliografía, pero para as condicións dadas neste caso é preciso axustar estes valores. A estimación dos parámetros cinéticos e estequiométricos do modelo que mellor axusten os datos experimentais recibe o nome de calibrado.

Calibrado do modelo

O calibrado é definido como un procedemento de axuste no que se varían os parámetros cinéticos e estequiométricos do modelo, de forma que axuste os valores experimentais observados durante a operación do sistema MBR. É dicir, baixo certas condicións de operación, os valores dos parámetros afinados para que a simulación dun modelo coincida cos datos observados empiricamente, de forma que os valores da simulación proporcionan unha boa descrición da realidade [11].

Para levar a cabo o proceso de calibración tomouse un período de funcionamento da planta de Cabezo Beaza de 248 días (entre o 7/10/16 (día 345 de operación) ata o 12/6/17 (día 593 de operación)) . Tomáronse como parámetros a comparar para calibrar o modelo o amonio, nitrato, metano, sulfuro e sulfato en cámara anóxica e aerobia (dos cales hai datos experimentais).

Durante o período no que se obteñen os datos empregados para o calibrado, as condicións de operación variaron. Claro exemplo son as concentracións de osíxeno na cámara aerobia ou a concentración de sólidos no reactor. Polo tanto, para simular o proceso real, o que se fai é axustar estas variables ao valor que tiñan na operación mediante un controlador.

Polo tanto, o mecanismo de realizar o calibrado consiste en permitirlle aos parámetros empregados no modelo variar un 80% respecto do valor inicial. A continuación indícase o número de iteracións a realizar para axustar o parámetro (20 iteracións por cada parámetro a calibrar) e créase unha matriz na que cada parámetro adopta un valor para cada iteración. Deste xeito, en cada iteración da simulación tómanse os valores dunha fila da matriz e o que se busca é aquel grupo de parámetros que dean uns resultados do modelo que máis parecidos sexan ás medidas experimentais das que se dispoñen.

Para minimizar o erro empregouse a función do erro normalizado (Ecuación 18).

$$\hat{\theta} = \arg \min \sum_{i=1}^n \left(\frac{|Y_{exp} - Y_{sim}(\theta)|}{Y_{exp}} \right)^2 \quad \text{Ecuación 18}$$

Onde,

$\hat{\theta}$: Parámetros elixidos como óptimos.

Y_{exp} : Datos experimentais.

$Y_{sim}(\theta)$: Datos simulados polo programa dependendo dos diferentes valores dos parámetros.

Calcúlase o valor absoluto da diferenza entre a medida experimental e a calculada polo modelo (para cada valor dos parámetros), normalizando este erro dividíndoo polo valor da medida experimental e elévase ao cadrado. A continuación, o grupo de parámetros que minimize este erro será o elixido como valor dos parámetros calibrados.

Validación do modelo

Tras o período de calibrado, tivo lugar un período de validación, no cal se comprobou que os parámetros atopados tamén servían para axustar o que ocorre no sistema aos datos de épocas distintas á empregada no calibrado. Empregáronse para a validación os datos de 80 días posteriores aos días empregados para o calibrado (entre o 16/6/17 (día 597 de operación) ata o 4/9/17 (día 677 de operación)).

Realízase unha simulación totalmente predictiva dándolle como entradas ao modelo os valores do influente e compáranse estas predicións cos datos experimentais. Así pódese corroborar se o modelo se axusta á realidade noutras condicións distintas ás que se viu sometido durante o período de calibrado; isto é a validación. Así poderase demostrar que o modelo é fiable en diferentes situacións.

5. RESULTADOS E DISCUSIÓN

5.1. Descrición do modelo

Para o termo de xeración/consumo consideráronse 27 procesos de conversión no modelo (crecemento e decaemento de todos os grupos microbianos) que se presentan de forma ordenada na Táboa 3. O modelo consiste en balances máxicos para todos os compostos. Para as ecuacións do modelo, os valores dos parámetros designados por defecto están referidos ao modelo ASM1. As reaccións catalizadas polos 9 grupos microbianos (X_H , X_{AOB} , X_{NOB} , X_{DA} , X_{DB} , X_{AN} , X_{AMO} , X_{SRB} , X_{SOB}) aparecen detalladas no apartado 4.4 desta memoria.

Táboa 3. Procesos modelados no sistema SIAM.

j	Proceso	Ecuación de velocidade do proceso
1	Hidrólise	$k_h \cdot \frac{X_s}{K_x}$
2	Crecedemento aerobio dos heterótrofos	$\mu_H \cdot \frac{S_O}{S_O + K_{H,O}} \cdot \frac{S_{NH}}{S_{NH} + K_{H,NH}} \cdot \frac{S_{ALK}}{S_{ALK} + K_{H,ALK}} \cdot \frac{S_S}{S_S + K_S} \cdot X_H$
3	Crecedemento anóxico dos heterótrofos en nitrito	$\mu_H \cdot \eta_{NO} \cdot \frac{S_{NO2}}{S_{NO2} + K_{NO2}} \cdot \frac{S_{NH}}{S_{NH} + K_{H,NH}} \cdot \frac{S_{ALK}}{S_{ALK} + K_{H,ALK}} \cdot \frac{S_S}{S_S + K_S} \cdot \frac{K_{I,O}}{S_O + K_{I,O}} \cdot X_H$
4	Crecedemento anóxico dos heterótrofos en nitrato	$\mu_H \cdot \eta_{NO} \cdot \frac{S_{NO3}}{S_{NO3} + K_{NO3}} \cdot \frac{S_{NH}}{S_{NH} + K_{H,NH}} \cdot \frac{S_{ALK}}{S_{ALK} + K_{H,ALK}} \cdot \frac{S_S}{S_S + K_S} \cdot \frac{K_{I,O}}{S_O + K_{I,O}} \cdot X_H$
5	Crecedemento das bacterias amonio oxidantes	$\mu_{AOB} \cdot \frac{S_O}{S_O + K_{AOB,O}} \cdot \frac{S_{NH}}{S_{NH} + K_{AOB,NH}} \cdot \frac{S_{ALK}}{S_{ALK} + K_{AOB,ALK}} \cdot \frac{K_{IAOB,NO2}}{S_{NO2} + K_{IAOB,NO2}} \cdot \frac{K_{IAOB,H2S}}{S_{H2S} + K_{IAOB,H2S}} \cdot X_{AOB}$
6	Crecedemento das bacterias nitrito oxidantes	$\mu_{NOB} \cdot \frac{S_O}{S_O + K_{NOB,O}} \cdot \frac{S_{ALK}}{S_{ALK} + K_{NOB,ALK}} \cdot \frac{S_{HNO2}}{S_{HNO2} + K_{NOB,HNO2}} \cdot \frac{K_{I,NOB,H2S}}{S_{H2S} + K_{I,NOB,H2S}} \cdot X_{NOB}$
7	Crecedemento de damo Arquea	$\mu_{DA} \cdot \frac{S_{NO3}}{S_{NO3} + K_{DA,NO3}} \cdot \frac{S_{CH4}}{S_{CH4} + K_{DA,CH4}} \cdot \frac{K_{I,DA,O}}{S_O + K_{I,DA,O}} \cdot X_{DA}$
8	Crecedemento de damo Bacteria	$\mu_{DB} \cdot \frac{S_{HNO2}}{S_{HNO2} + K_{DB,HNO2}} \cdot \frac{S_{CH4}}{S_{CH4} + K_{DB,CH4}} \cdot \frac{K_{I,DB,O}}{S_O + K_{I,DB,O}} \cdot X_{DB}$
9	Crecedemento de Anammox	$\mu_{AN} \cdot \frac{S_{HNO2}}{S_{HNO2} + K_{AN,HNO2}} \cdot \frac{S_{NH3}}{S_{NH3} + K_{AN,NH3}} \cdot \frac{K_{I,AN,O}}{S_O + K_{I,AN,O}} \cdot X_{AN}$
10	Crecedemento das AMO	$\mu_{AMO} \cdot \frac{S_{CH4}}{S_{CH4} + K_{AMO,CH4}} \cdot \frac{S_O}{S_O + K_{AMO,O}} \cdot X_{AMO}$

11	Creceamento anaerobio das SRB en sulfato	$\mu_{SRB} \cdot \frac{S_S}{S_S + K_{SRB_S}} \cdot \frac{S_{SO4}}{S_{SO4} + K_{SRB_{SO4}}} \cdot \frac{K_{I_{SRB_O}}}{S_O + K_{I_{SRB_O}}} \cdot \frac{K_{I_{SRB_{H2S}}}}{S_{H2S} + K_{I_{SRB_{H2S}}}} \cdot X_{SRB}$
12	Creceamento anaerobio das SRB en xofre elemental	$\mu_{SRB} \cdot \frac{S_S}{S_S + K_{SRB_S}} \cdot \frac{S_{S0}}{S_{S0} + K_{SRB_{S0}}} \cdot \frac{K_{I_{SRB_O}}}{S_O + K_{I_{SRB_O}}} \cdot \frac{K_{I_{SRB_{H2S}}}}{S_{H2S} + K_{I_{SRB_{H2S}}}} \cdot X_{SRB}$
13	Creceamento aerobio das SOB (para producir xofre elemental)	$\mu_{SOB_1} \cdot \frac{S_{H2S}}{S_{H2S} + K_{SOB_{H2S}}} \cdot \frac{S_O}{S_O + K_{SOB_O}} \cdot X_{SOB}$
14	Creceamento aerobio das SOB (para producir sulfato)	$\mu_{SOB_1} \cdot \frac{S_{S0}}{S_{S0} + K_{SOB_{S0_1}}} \cdot \frac{S_O}{S_O + K_{SOB_O}} \cdot X_{SOB}$
15	Creceamento anóxico das SOB en nitrato (oxidando sulfuro a xofre elemental)	$\mu_{SOB_2} \cdot \frac{S_{H2S}}{S_{H2S} + K_{SOB_{H2S}}} \cdot \frac{S_{NO3}}{S_{NO3} + K_{SOB_{NO3}}} \cdot \frac{K_{I_{SOB_O}}}{S_O + K_{I_{SOB_O}}} \cdot X_{SOB}$
16	Creceamento anóxico das SOB en nitrito (oxidando sulfuro a xofre elemental)	$\mu_{SOB_3} \cdot \frac{S_{H2S}}{S_{H2S} + K_{SOB_{H2S}}} \cdot \frac{S_{NO2}}{S_{NO2} + K_{SOB_{NO2}}} \cdot \frac{K_{I_{SOB_O}}}{S_O + K_{I_{SOB_O}}} \cdot X_{SOB}$
17	Creceamento anóxico das SOB en nitrato (oxidando xofre elemental a sulfato)	$\mu_{SOB_4} \cdot \frac{S_{S0}}{S_{S0} + K_{SOB_{S0_2}}} \cdot \frac{S_{NO3}}{S_{NO3} + K_{SOB_{NO3}}} \cdot \frac{K_{I_{SOB_O}}}{S_O + K_{I_{SOB_O}}} \cdot X_{SOB}$
18	Creceamento anóxico das SOB en nitrito (oxidando xofre elemental a sulfato)	$\mu_{SOB_5} \cdot \frac{S_{S0}}{S_{S0} + K_{SOB_{S0_3}}} \cdot \frac{S_{NO2}}{S_{NO2} + K_{SOB_{NO2}}} \cdot \frac{K_{I_{SOB_O}}}{S_O + K_{I_{SOB_O}}} \cdot X_{SOB}$
19	Decaemento dos heterótrofos	$b_H \cdot X_H$
20	Decaemento das AOB	$b_{AOB} \cdot X_{AOB}$
21	Decaemento das NOB	$b_{NOB} \cdot X_{NOB}$

22	Decaemento das damo Arquea	$b_{DA} \cdot X_{DA}$
23	Decaemento das damo Bacteria	$b_{DB} \cdot X_{DB}$
24	Decaemento de Anammox	$b_{AN} \cdot X_{AN}$
25	Decaemento dos AMO	$b_{AMO} \cdot X_{AMO}$
26	Decaemento das SRB	$b_{SRB} \cdot X_{SRB}$
27	Decaemento das SOB	$b_{SOB} \cdot X_{SOB}$

Para entender facilmente as interaccións entre os distintos microorganismos e compostos pódense ollar as Figuras 7 (en condicións anóxicas) e 8 (en condicións aerobias). Representáanse en círculos coloreados os distintos grupos tróficos, as frechas grises indican os reactivos consumidos por cada grupo de microorganismos e as frechas brancas os produtos das reaccións bioquímicas levadas a cabo. Os números colocados aos lados das frechas indican que se trata dun reactivo/produto da reacción enumerada desa forma na Táboa 3.

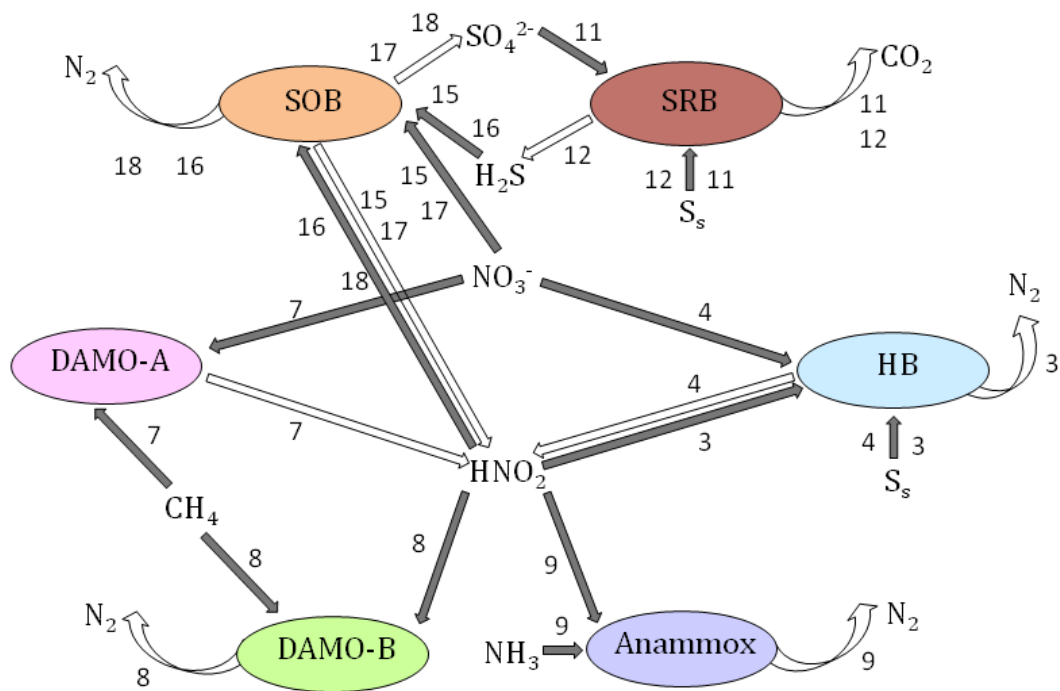


Figura 7. Interaccións entre os distintos compostos e grupos tróficos presentes no medio en condicións anóxicas. Os números que acompañan ás frechas fan referencia aos procesos enumerados na Táboa 3.

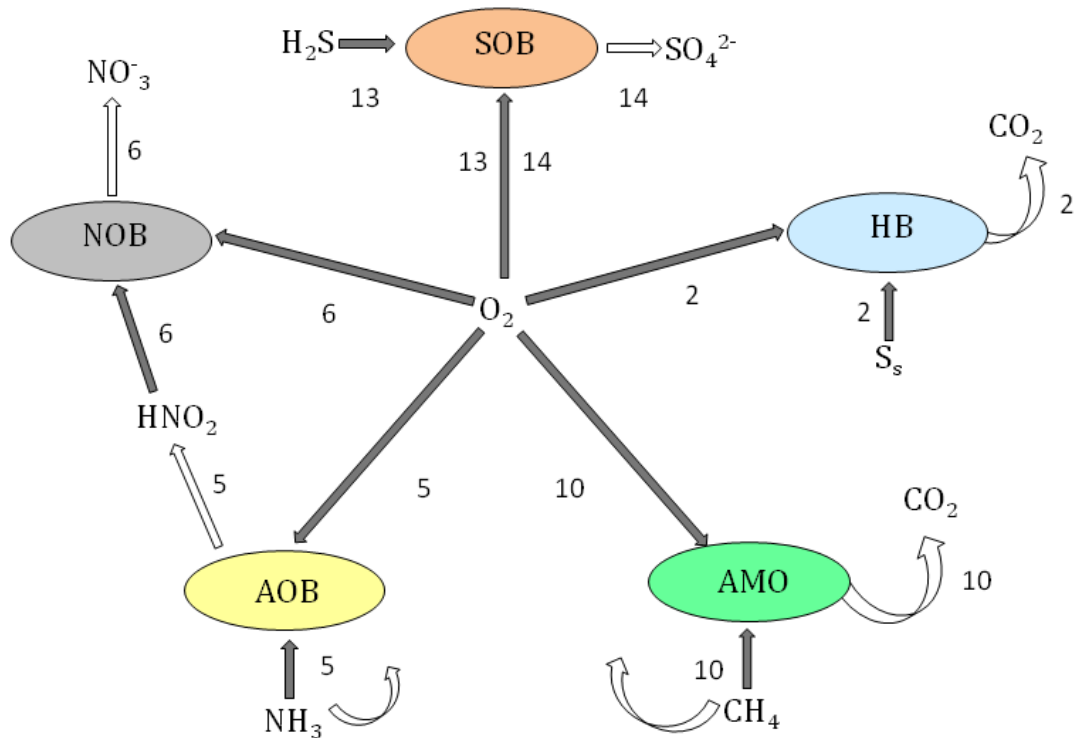


Figura 8. Interaccións entre os distintos compostos e grupos tróficos presentes no medio en condicións aerobias. Os números que acompañan ás frechas fan referencia aos procesos enumerados na Táboa 3.

A notación matricial é a forma máis sinxela de presentar toda a información necesaria para definir un modelo. O modelo ven definido por dúas matrices, a matriz estequiométrica e a matriz de compoñentes. Para definir un modelo hai que elixir: 1) os compoñentes (que son todas as especies que participan nos procesos); 2) os procesos (que son todas as reaccións físicas, químicas ou biolóxicas que afectan aos compoñentes); e 3) os materiais a conservar (cuxa continuidade é a base para o cálculo das relacións estequiométricas).

A matriz estequiométrica, como o seu nome indica, define a estequiometría dos procesos. Nas columnas da matriz sitúanse os compoñentes e nas filas colócanse os procesos (que son as reaccións levadas a cabo polos microorganismos). Para cada compoñente deberase definir a estequiometría dos procesos nos que participe. Xeralmente empréganse valores positivos para a xeración e valores negativos para a desaparición dos compoñentes en cada proceso.

Para o cálculo da estequiometría, na matriz de composición inclúense os factores de conversión, indicando o contido de cada material a conservar en cada

compoñente do modelo. Para cada material a conservar aplícase a ecuación de continuidade.

Para terminar de definir o modelo por completo, queda a parte máis importante, que é a definición da cinética dos procesos, posto que nos dá información da velocidade á que aparecen e desaparecen os compoñentes. Á hora de definir a cinética para cada proceso existen varias expresións cinéticas que expresan matematicamente a evolución temporal de dito proceso. Existen expresións cinéticas independentes ou de grao 0; cinéticas lineais ou de primeiro grao; cinéticas complexas como as exponenciais, de saturación ou de Monod, ou cinéticas de inhibición.

Polo tanto para relacionar cada un dos 27 procesos enumerados anteriormente con cada un dos 23 estados, preséntase a matriz estequiométrica na Táboa 4.

Táboa 4. Matriz estequiométrica para o modelo desenvolvido para a operación do MBR do sistema SIAM con xofre.

CONSÚLTESE TÁBOA A.2. DO APÉNDICE

5.2. Calibrado

O calibrado levouse a cabo dunha forma secuencial calibrando os parámetros relacionados con aqueles procesos que non estaban suxeitos a outros cuxos parámetros estaban aínda sen calibrar. Isto é, desacoplouse o sistema e seguíronse 5 pasos:

1. Calibrado dos parámetros relacionados cos Organismos Metanótrofos Aerobios minimizando a diferenza entre o metano simulado en cámara anóxica e aerobia polo modelo e o experimental.
2. Calibrado dos parámetros relacionados coas bacterias amonio oxidantes e a hidrólise minimizando a diferenza no amonio en cámara aerobia.

3. Calibrado dos parámetros relativos ás bacterias Anammox minimizando a diferenza de amonio en cámara anóxica entre o descrito polo modelo e o experimental.
4. Determinación dos parámetros relacionados co xofre mediante a minimización das diferenzas en sulfato e sulfuro en cámara anóxica e en membranas.
5. Determinación dos parámetros relacionados cos organismos heterótrofos e as bacterias nitrato oxidantes en función do erro entre o nitrato simulado e experimental tanto en cámara anóxica coma aerobia.

Tras cada un destes pasos, os valores dos parámetros foron actualizados polos que se consideraron que axustaban mellor os datos do modelo cos experimentais. Unha vez realizado todo o proceso, procedeuse a un calibrado de todos os parámetros en conxunto, permitíndolle a todos eles que variasen como máximo o 10%. A continuación móstranse nas Figuras dende a 9 ata a 18 as predicións do modelo (liña azul) unha vez calibrados os parámetros dándolle unha entrada real e coñecida; e os datos experimentais para esa mesma entrada (puntos vermellos).

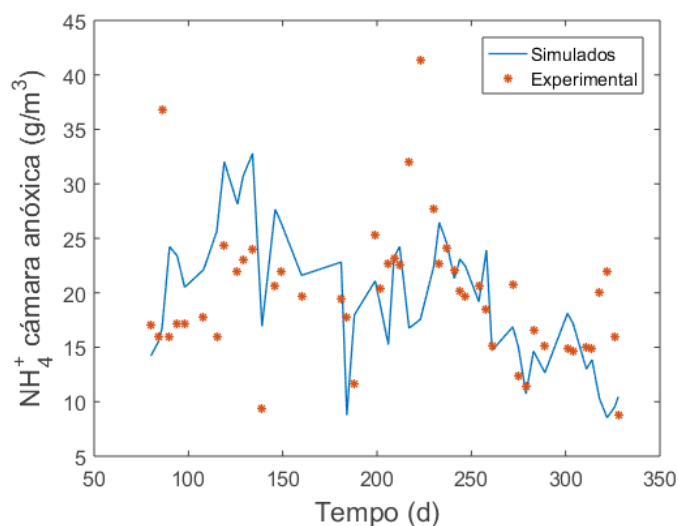


Figura 9. Datos experimentais e simulados de concentración de amonio na cámara anóxica.

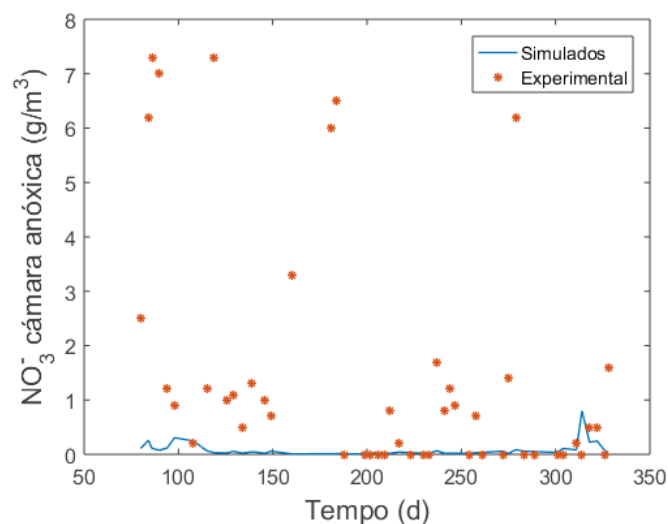


Figura 10. Datos experimentais e simulados de concentración de nitrato na câmara anóxica.

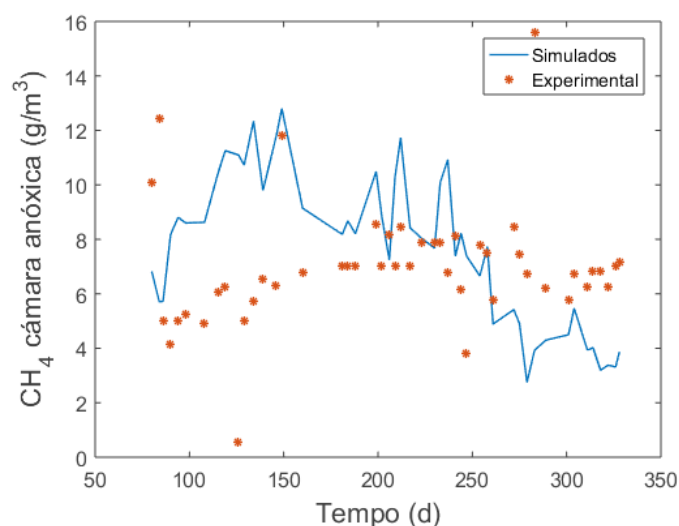


Figura 11. Datos experimentais e simulados de concentración de metano na câmara anóxica.

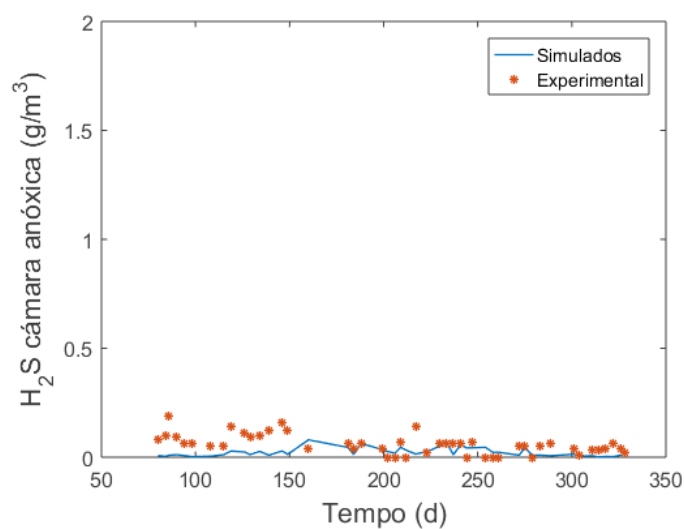


Figura 12. Datos experimentais e simulados de concentración de sulfhídrico na câmara anóxica.

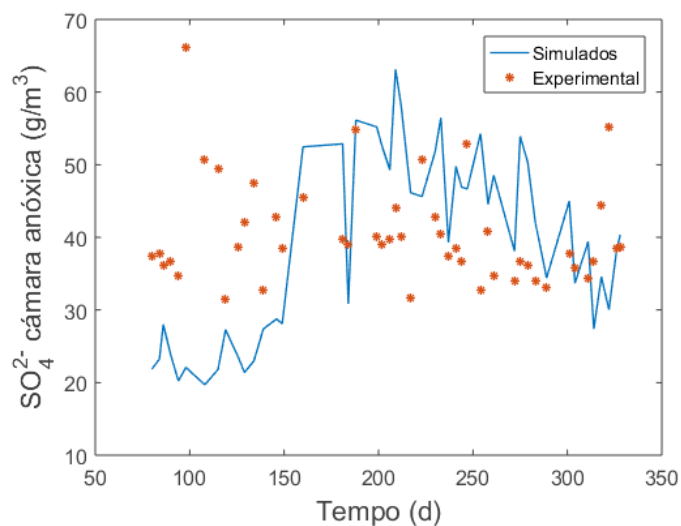


Figura 13. Datos experimentais e simulados de concentración de sulfato na câmara anóxica.

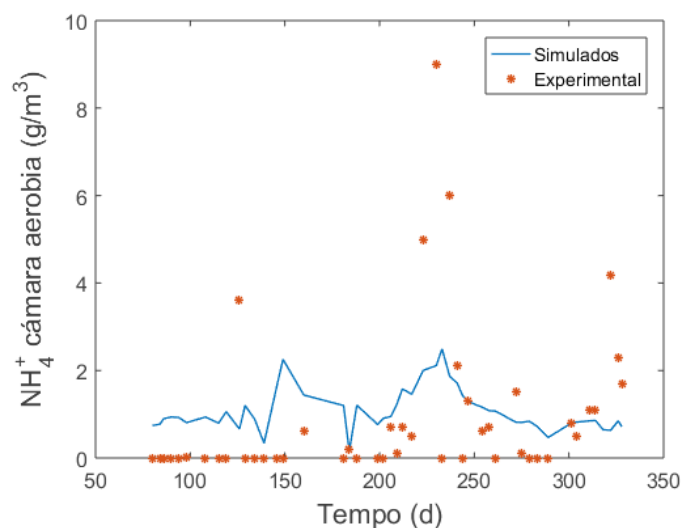


Figura 14. Datos experimentais e simulados de concentración de amonio na câmara aerobia.

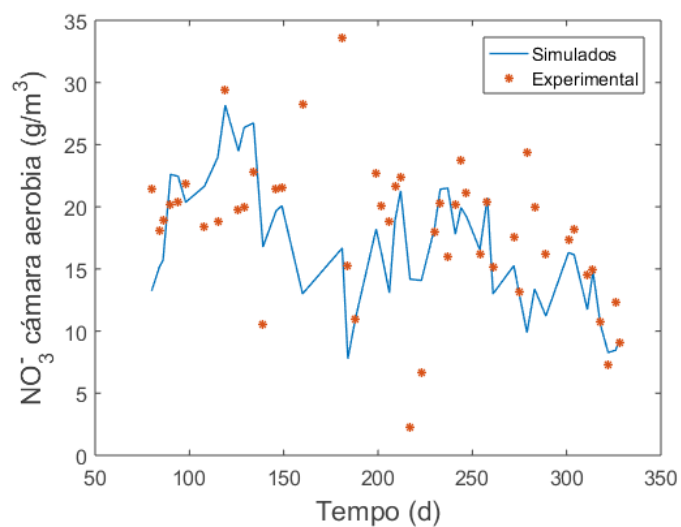


Figura 15. Datos experimentais e simulados de concentración de nitrato na câmara aerobia.

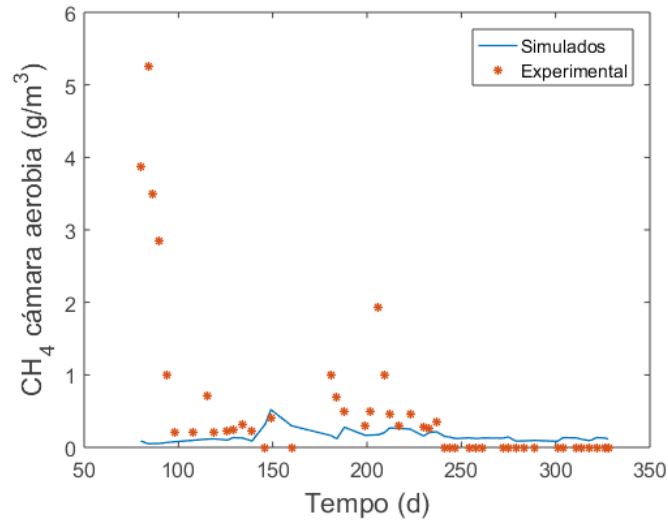


Figura 16. Datos experimentais e simulados de concentración de metano na câmara aerobia.

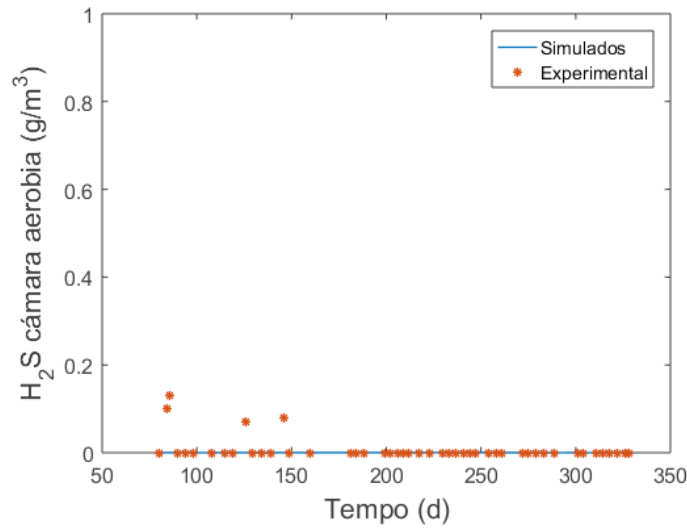


Figura 17. Datos experimentais e simulados de concentración de sulfhídrico na câmara aerobia.

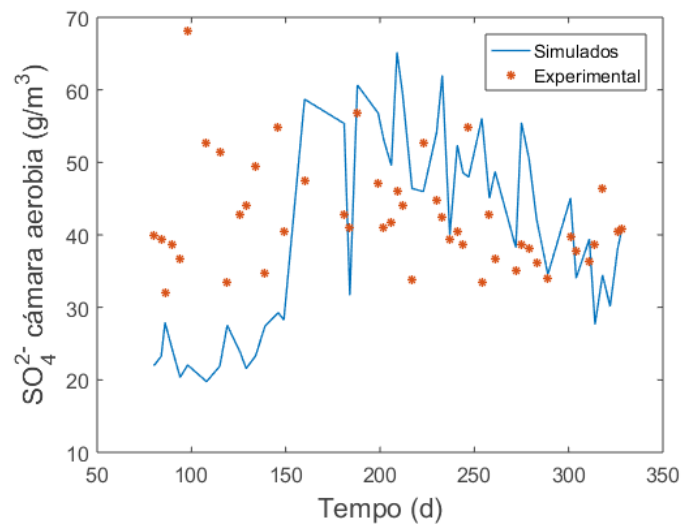


Figura 18. Datos experimentais e simulados de concentración de sulfato na câmara aerobia.

Para axustar a concentración de sólidos emprégase un controlador proporcional e para a concentración de osíxeno na cámara aerobia un PI. Polo tanto, o programa le as medidas experimentais e vai modificando ditas concentracións intentando aproximarse aos valores experimentais.

Finalmente, os parámetros calibrados tras este proceso iterativo móstranse na Táboa A.1 do Apéndice.

5.3. Validación

Coas entradas de DQO, CH_4 , N, SO_4^{2-} , S^{2-} , sólidos, recirculacións, osíxeno e caudal realizouse unha simulación. Nas gráficas que determinaron as concentracións de cada un dos compostos en cadanseu compartimento representáronse con puntos os valores medidos experimentalmente e a liña azul describe os valores simulados, igual ca nas gráficas do calibrado. Deste xeito, púidose demostrar que o modelo se axustaba (sempre tendo en conta que vai haber algunha diferenza) ao observado experimentalmente. Nas Figuras dende a 19 ata a 22 móstrase os datos experimentais e simulados no período tomado para a validación do modelo.

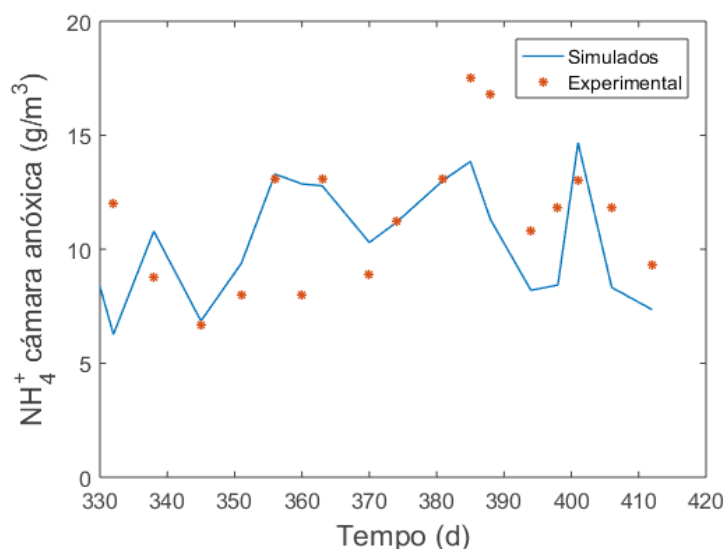


Figura 19. Validación dos datos de concentración de amonio na cámara anóxica.

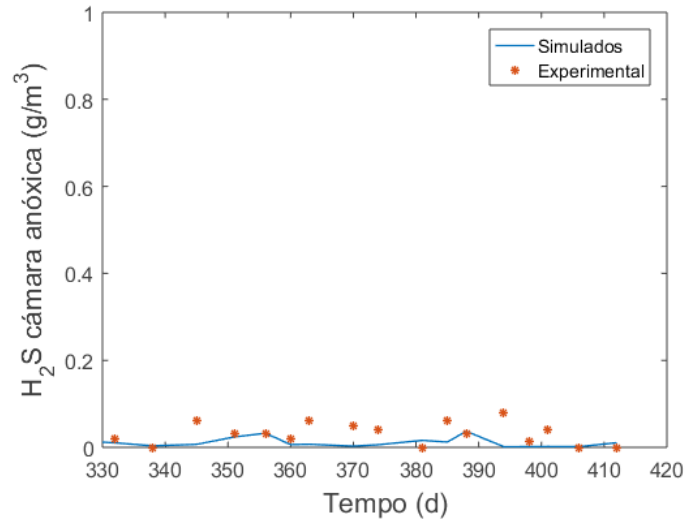


Figura 20. Validación dos datos de concentración de sulfhídrico na cámara anóxica.

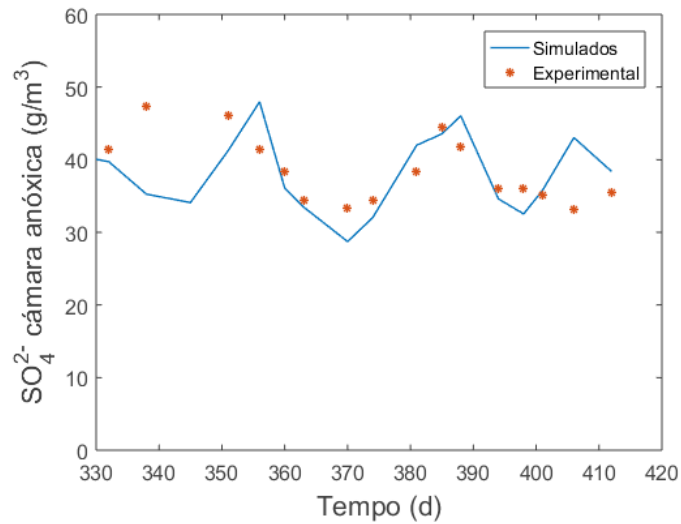


Figura 21. Validación dos datos de concentración de sulfato na cámara anóxica.

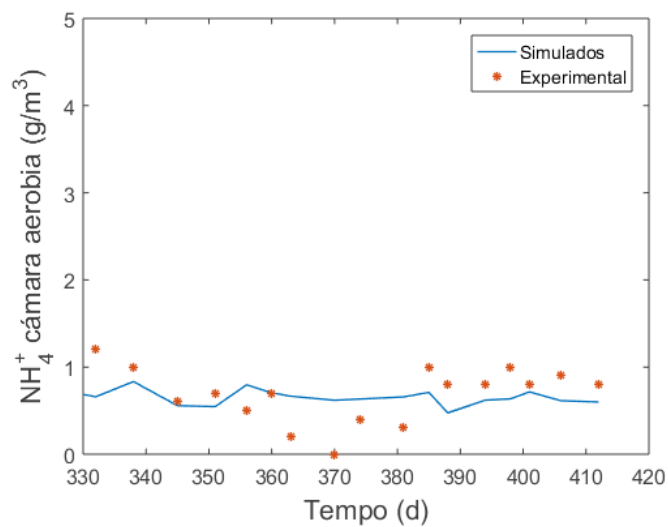


Figura 22. Validación dos datos de concentración de amonio na cámara aerobia.

5.4. Simulación da operación

Un modelo validado que describe o proceso de post-tratamento MBR da tecnoloxía SIAM é una ferramenta importante para: (a) deseñar futuros experimentos; e (b) predicir o funcionamento do proceso durante a optimización, cando se aplican sistemas de control ou durante o escalado do sistema.

Unha vez se dispuxo do modelo calibrado e validado que reproducise fielmente os datos experimentais gracias a unha fina modificación dos parámetros empregados, pódese extraer do mesmo información sobre que grupos tróficos aparecerán no sistema.

Dos nove grupos tróficos introducidos no modelo: bacterias heterótrofas (X_H), bacterias amonio-oxidantes (X_{AOB}), bacterias nitrito-oxidantes (X_{NOB}), damo arquea (X_{DA}), damo bacteria (X_{DB}), Anammox (X_{AN}), organismos metanótrofos aerobios (X_{AMO}), bacterias sulfato-redutoras (X_{SRB}) e bacterias sulfuro-oxidantes (X_{SOB}), pódese observar que o grupo dominante son as bacterias heterótrofas. Por outro lado, tres grupos tróficos (damo arquea, damo bacteria e Anammox) non son capaces de crecer nas condicións existentes. Isto concorda totalmente co que se demostrou nos análises de FISH das poboacións reais.

5.5. Influencia das variables sobre a operación do reactor

O sistema SIAM pretende eliminar a máxima cantidade de nitróxeno e metano das augas procedentes dun reactor anaerobio.

O nitróxeno entra ao sistema como amonio, o cal se oxidará en cámara aerobia para retornar en forma de nitrito e nitrato á cámara anóxica por medio da recirculación externa. Aquí terá lugar a desnitrificación autótrofa (con sulfuro) e heterótrofa.

O metano presenta un grave problema, que é a súa fácil desorción en cámara aerobia. Por iso as condicións desta cámara serán claves para lograr unha boa eliminación biolóxica deste composto.

Para optimizar a operación do reactor, foron consideradas seis variables de operación:

- ✓ DO (mg/L): Concentración de osíxeno na cámara aerobia.
- ✓ SST (mg/L): Concentración de sólidos en suspensión totais na cámara de membranas.
- ✓ R_{ext} : Relación de recirculación entre a cámara de membranas e a cámara anóxica.
- ✓ TRH (d): Tempo de retención hidráulico da auga no sistema.
- ✓ V_{ratio} : Relación entre o volume da cámara anóxica e o volume total do sistema.
- ✓ R_{int} : Relación de recirculación entre a cámara de membranas e a cámara aerobia.

Hai que ter en conta que na cámara de membranas a concentración de osíxeno é moi alta, practicamente a de saturación, porque se somete a unha aireación moi intensa para reducir o ensuciamento da membrana.

Durante a operación do reactor, poderíase buscar optimizar a eliminación de metano ou de nitróxeno, podendo ser distintos os efectos das variables anteriormente citadas sobre estas eliminacións.

Matlab permite realizar gráficos de contorno, que neste caso foron empregados para colorear da mesma cor aquelas rexións que tivesen a mesma eliminación de a) nitróxeno ou b) metano. Polo tanto, as variables foron analizadas de dúas en dúas debuxando estes gráficos de contorno que se lle chamarán mapas de operación. Estes pódense observar nos apartados a) e b) das Figuras entre a 23 e a 26, ambas inclusive. Cabe destacar a importancia da súa interpretación posto que non sempre se traballará no valor óptimo das variables, pero si en zonas de operación que estean próximas ao mesmo. Polo tanto, gracias aos mapas de operación pódense coñecer cales son as tendencias dos valores das variables a seguir para un correcto funcionamento da planta, e facilítanlle ao operador que a controle, a toma de decisións á hora de modificar os mesmos.

Estes mapas son realizados partindo dunhas condicións nominais aceptables que son:

- ✓ $DO = 1 \text{ mg O}_2/\text{L}$
- ✓ $SST = 9 \text{ g SST/L}$
- ✓ $R_{\text{ext}} = 3$
- ✓ $TRH = 0,4 \text{ d}$
- ✓ $V_{\text{ratio}} = 0,5$
- ✓ $R_{\text{int}} = 6$

En todas as figuras, a cruz vermella identifica o punto das condicións indicadas anteriormente; e nas gráficas c) e d) móstranse as eliminacións diarias de N e CH_4 en función da variable analizada no eixo x das gráficas a) e b), mentres que a variable y permanece fixa no valor indicado pola liña vermella.

Na Figura 23.a móstrase a porcentaxe de eliminación do nitróxeno no sistema por medio dun cambio de cor ao variar o TRH e a concentración de SST no reactor. Obsérvase que a influencia destas dúas variables sobre a eliminación de nitróxeno tan só se manifesta a valores moi baixos de TRH e de SST, mentres que para as condicións nominais a eliminación de N sería de arredor do 74%.

Na Figura 23.b móstrase a porcentaxe de eliminación biolóxica de metano no sistema levada a cabo polos organismos metanótrofos aerobios en función da concentración de sólidos e do TRH. Obsérvase pois que, dado que estes microorganismos teñen un crecemento lento, por debaixo dun certo valor de sólidos non son capaces de competir co resto de microorganismos e acaban desaparecendo do sistema. Polo tanto, a eliminación de metano aumenta co aumento da concentración de sólidos e tamén co aumento do TRH.

Na figura 23.c obsérvase a cantidade diaria de N eliminado no sistema en función do TRH e mantendo constante o nivel de sólidos en 9 g/L. Nas barras diferénciase entre a cantidade que se elimina por medio das bacterias heterótrofas (cor azul) e a que se elimina por medio das bacterias autótrofas (cor amarela). Estas últimas apréciase que teñen un papel moi importante na desnitrificación, chegando a ser responsables de máis da metade da eliminación de nitróxeno.

Na Figura 23.d realízase tamén a representación da eliminación de metano para o valor de sólidos constante e variando o TRH. Pódese ver en amarelo o metano que se

desorbe e en azul o que se elimina bioloxicamente mediante AMO. Ao aumentar o TRH, o metano pasa máis tempo en cámara aerobia (cunha baixa concentración de osíxeno) antes de pasar á cámara de membranas (onde a aireación produce a desorción da maioría do metano).

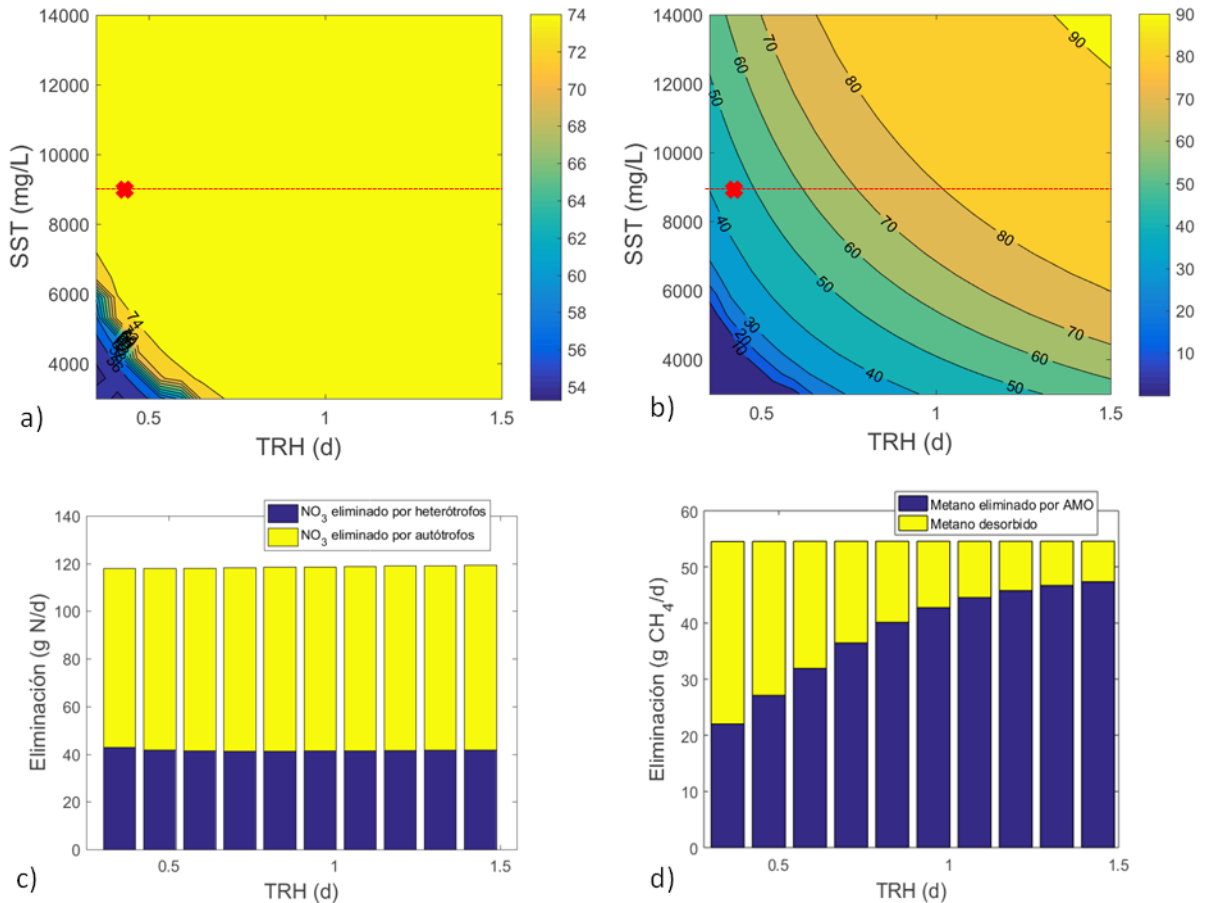


Figura 23. (a) Porcentaxe de eliminación biolóxica de nitróxeno e (b) eliminación de metano no proceso SIAM en función do TRH e da concentración de SST con $R_{ext} = 3$; $R_{int} = 6$; TRH = 0,4 d e $V_{ratio} = 0,5$. (c) Gramos de N e (d) CH₄ eliminados por día en función do TRH con TSS = 9000 mg/L.

Na Figura 24 realízase a análise das eliminacións de metano e nitróxeno en función das concentracións de osíxeno disolto na cámara aerobia e o TRH. A eliminación de nitróxeno é practicamente constante en función do osíxeno da cámara aerobia dado que o volume da cámara de membranas é suficiente para levar a cabo a nitrificación. Porén, para a eliminación de metano obsérvase un valor óptimo de osíxeno. Por debaixo do mesmo, o osíxeno limita a actividade das AMO, mentres que cun valor superior increméntase a desorción de metano. Obsérvase pois que os valores óptimos son entre 0,4 e 1 mg O₂/L.

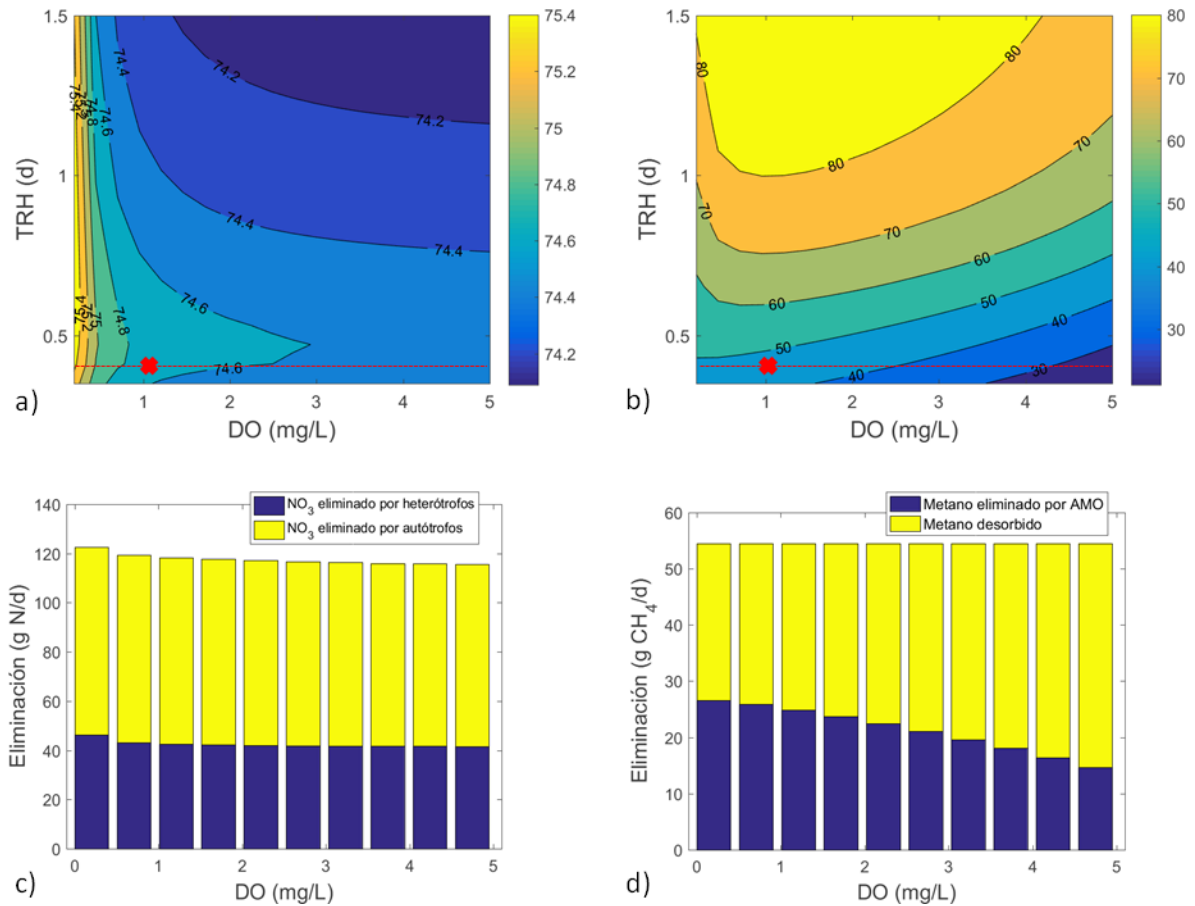


Figura 24. (a) Porcentaxe de eliminación biolóxica de nitróxeno e (b) eliminación de metano no proceso SIAM en función da concentración de osíxeno en cámara aerobia e do TRH con $R_{ext} = 3$; $R_{int} = 6$; TSS = 9000 mg/L e $V_{ratio} = 0,5$. (c) Gramos de N e (d) CH₄ eliminados por día en función do concentración de osíxeno con TRH = 0,4 d.

Na Figura 25 obsérvase que a eliminación de nitróxeno (no rango estudado) tampouco se ve modificada pola variación do valor da recirculación interna, pero no caso do metano si que hai variacións. Obsérvase que ao aumentar a recirculación interna aumenta tamén a eliminación de metano. Isto é así porque na cámara de membranas hai unha elevada concentración de osíxeno (próxima á de saturación), polo tanto introdúcese máis osíxeno nesta corrente e requírese de menor aireación, diminuíndo deste xeito o k_{La} e a desorción de metano. Tamén se observa que con concentracións de sólidos inferiores a 4 g/L a eliminación de metano é nula debido a que as AMO non son capaces de desenvolverse dado o seu lento crecemento.

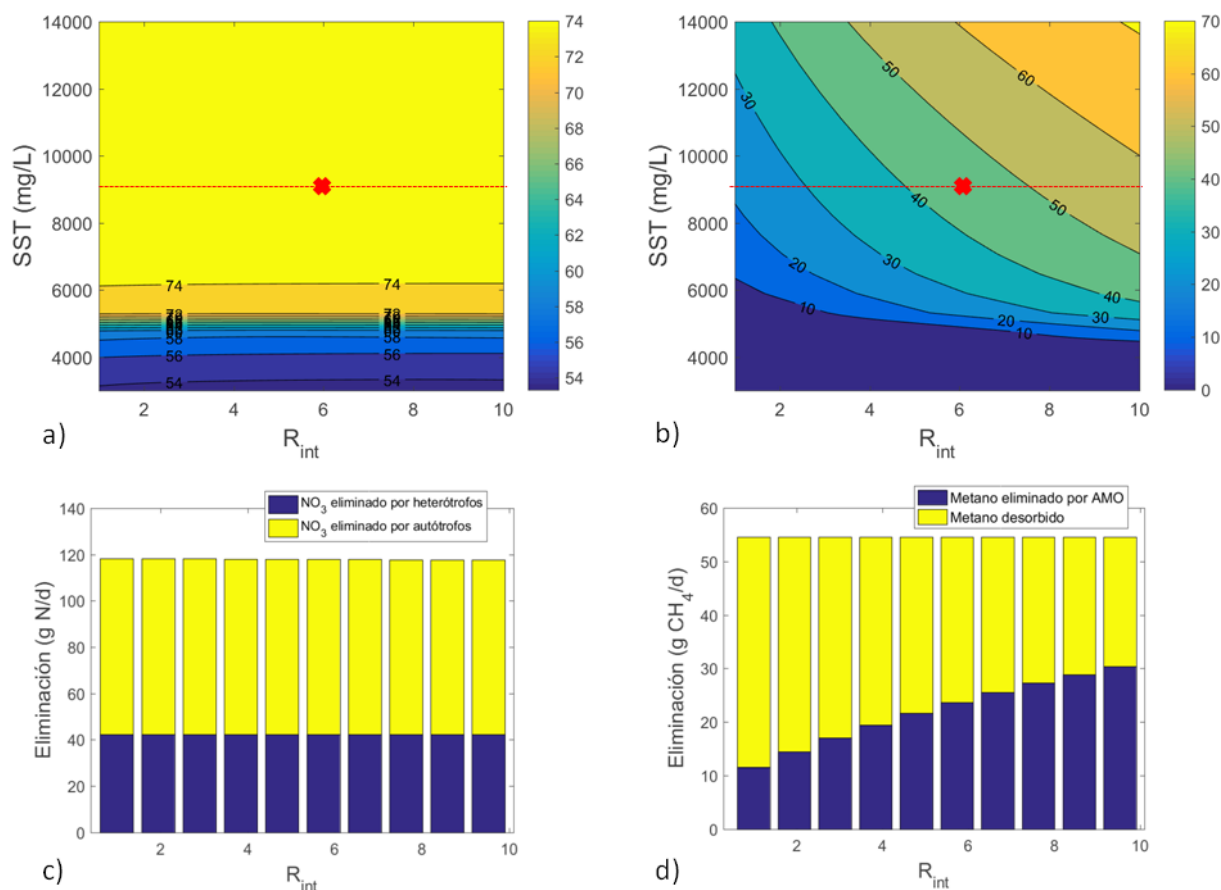


Figura 25. (a) Porcentaxe de eliminación biolóxica de nitróxeno e (b) eliminación de metano no proceso SIAM en función da R_{int} e da concentración de SST con $R_{ext} = 3$; $\text{DO} = 1 \text{ mg/L}$; $\text{TRH} = 0,4 \text{ d}$ e $V_{ratio} = 0,5$. (c) Gramos de N e (d) CH_4 eliminados por día en función da R_{int} con $\text{SST} = 9000 \text{ mg/L}$.

A Figura 26 representa as eliminacións dos dous compostos estudados en función do valor do ratio de volume da cámara anóxica respecto do volume total (V_{ratio}) e da recirculación externa. Neste caso, para o caso do nitróxeno existe unha zona ($R_{ext} < 3$) onde o V_{ratio} non inflúe na eliminación de nitróxeno, pero para $R_{ext} > 3$ existe un valor mínimo para este ratio que hai que satisfacer ou, en caso contrario, diminúe drasticamente a eliminación de nitróxeno no sistema. No caso do metano, ao aumentar o volume da cámara anóxica diminúe a eliminación de metano (dado que é na cámara aerobia onde se elimina de forma biolóxica a maior parte do mesmo segundo as estimacións do modelo). Do mesmo xeito, ao aumentar a recirculación externa tamén se introduce máis osíxeno na cámara anóxica polo que se incrementa a eliminación de metano nesta cámara do reactor.

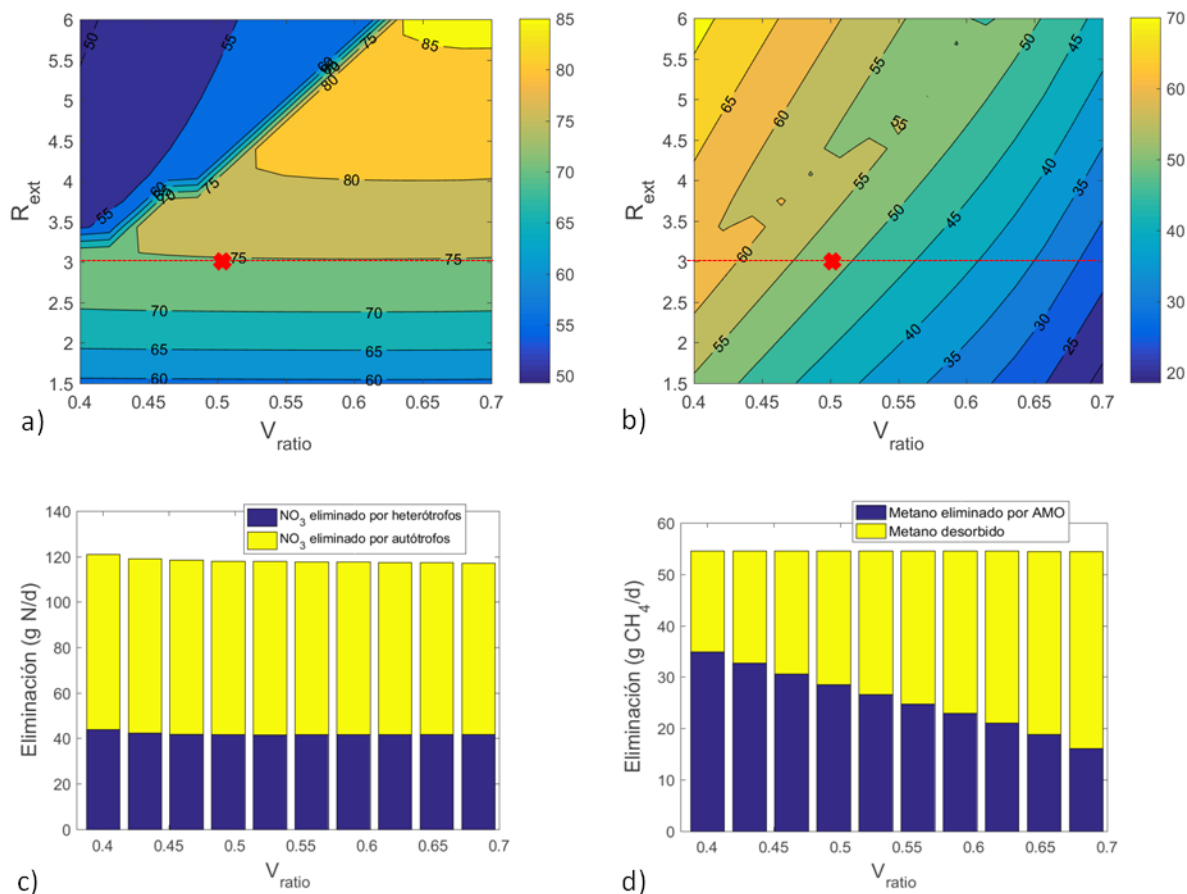


Figura 26. (a) Porcentaxe de eliminación biolóxica de nitróxeno e (b) eliminación de metano no proceso SIAM en función do V_{ratio} e da R_{ext} con $DO = 1 \text{ mg/L}$; $R_{int} = 6$; $TRH = 0,4 \text{ d}$ e $SST = 9000 \text{ mg/L}$. (c) Gramos de N e (d) CH_4 eliminados por día en función do V_{ratio} con $R_{ext} = 3$.

Analizando os mapas de operación das anteriores figuras, os efectos do incremento das variables estudadas na rexión analizada na eliminación de nitróxeno e metano resúmense na Táboa 5.

Táboa 5. Influencia das variables sobre a eliminación de nitróxeno e metano ao redor do punto de operación.

Variables	Eliminación de nitróxeno	Eliminación de metano
↑ DO	~ ¹	↓
↑ SST	~	↑
↑ R_{ext}	↑	↑
↑ TRH	~	↑↑
↑ V_{ratio}	~	↓↓
↑ R_{int}	~	↑

¹ Pequeno efecto nas condicións estudadas cerca do punto de operación

5.6. Casos de estudio

Coñecedores da anterior información, a operación do reactor pode ser distinta en función do obxectivo a cumprir. En calquera caso, propoñerase como límite para a operación unha mínima eliminación de nitróxeno do 75% e unha mínima eliminación de metano do 50%. Estas eliminacións calcúlanse segundo as Ecuacións 19 e 20, respectivamente.

$$\%N_{Eliminado} = \frac{N_{entrada} - N_{saída}}{N_{entrada}} \cdot 100 \quad \text{Ecuación 19}$$

Sendo,

$\%N_{Eliminado}$: Porcentaxe de nitróxeno eliminado

$N_{entrada}$: Suma da concentración de todas as especies de nitróxeno presentes no influente ao post-tratamento.

$N_{saída}$: Suma da concentración de todas as especies de nitróxeno presentes no permeado do post-tratamento.

$$\%CH_4_{Eliminado} = \frac{(-r_{CH_4} \cdot V)_{Anox} + (-r_{CH_4} \cdot V)_{Aer} + (-r_{CH_4} \cdot V)_{Memb}}{CH_4_{entrada}} \cdot 100 \quad \text{Ecuación 20}$$

Sendo,

$\%CH_4_{Eliminado}$: Porcentaxe de metano eliminado biolóxicamente.

$-r_{CH_4}$: Termo de consumo microbiano de metano referido por unidade de volume de reactor.

V : Volume de reactor.

$CH_4_{entrada}$: Concentración de metano disolto presente no influente ao post-tratamento.

Os subíndices: Anox, Aer e Memb refírense a cadansúa cámara do reactor (anóxica, aerobia e de membranas).

Unha vez definidos os termos de eliminación, procederáse a presentar tres escenarios onde interese un obxectivo determinado (incrementar a capacidade do reactor, optimizar a eliminación de nitróxeno ou optimizar a eliminación de metano).

1. Incrementar capacidade

Neste caso búscase manter as porcentaxes de eliminación de nitróxeno e metano estables, cun mesmo volume de reactor e a mesma carga de contaminantes no influente, pero aumentando o caudal de influente. Isto sería simplemente reducir o TRH do reactor.

Analizando os mapas de operación antes descritos, obsérvase que diminuír o TRH non ten practicamente efecto na eliminación de nitróxeno, pero conduce a unha menor eliminación de metano. Para manter a eliminación de metano no nivel desexado, poderanse levar a cabo as seguintes accións:

- ✓ Incrementar a concentración de sólidos en torno a 8-10 g/L e manter a concentración de osíxeno na cámara aerobia en valores comprendidos entre 0,5-1,5 mg/L. A pesar de descender a eliminación de metano coa diminución do TRH, co aumento da concentración de sólidos vese incrementada. Polo tanto, para manter a eliminación de metano a baixos TRH é preciso traballar a maiores concentracións de sólidos (que propicien o crecemento das AMO) e baixas concentracións de osíxeno (que eviten a súa desorción).
- ✓ Incrementar a recirculación interna (entre cámara de membranas e cámara aerobia) non ten influencia sobre a eliminación de nitróxeno, pero si aumenta a eliminación de metano.
- ✓ Manter a recirculación externa (entre cámara de membranas e anóxica) en 3 cun V_{ratio} de 0,5 (que a cámara anóxica sexa o 50% do volume do reactor). En caso de incrementar máis R_{ext} , a eliminación de nitróxeno tamén se podería ver reducida drasticamente. Por outro lado, a diminución da eliminación de metano ao reducir o TRH é maior ca o aumento que se poida conseguir aumentando a recirculación.

Os valores destas recomendacións resúmense na Táboa 6.

Táboa 6. Valor das variables recomendado para un escenario no que se desexe incrementar a capacidade de tratamento, mantendo invariables a porcentaxe de eliminación tanto de nitróxeno coma de metano.

Variable	Valor recomendado
SST (g/L)	8,0-10,0
DO (mg O ₂ /L)	0,5-1,5
R _{int}	10,0
R _{ext}	3,0
V _{ratio}	0,5

2. Aumentar a eliminación de nitróxeno

Este segundo caso pretende aumentar a porcentaxe de eliminación de nitróxeno (tal e como se describe na Ecuación 19), dado que nalgúns áreas, a lexislación impón límites de vertido moi restritivos para este composto. Polo tanto, hai que considerar que variables poden afectar á eliminación do mesmo.

- ✓ Se a concentración de sólidos é superior a 7 g SST/L na cámara de membranas e V_{ratio} é maior ca 0,45, a eliminación de nitróxeno non depende do TRH, da concentración de osíxeno en cámara aerobia ou de R_{int}.
- ✓ Polo tanto, a única forma de mellorar a eliminación de nitróxeno será incrementando R_{ext}. Pero hai que ter en conta que cun V_{ratio} menor a 0,6 os valores de R_{ext} non deben ser superiores a 4,5 para evitar entrar nunha rexión onde a eliminación de nitróxeno se compromete.

Se se permiten elevados volumes anóxicos e elevadas R_{ext}, o sistema podería eliminar ata o 80% do nitróxeno. En caso contrario, esta eliminación estaría en torno ao 70-75%.

Ademais, para evitar diminuír a eliminación de metano, deberíanse manter baixos niveis de osíxeno na cámara aerobia, elevadas recirculacións internas e elevadas concentracións de sólidos no reactor.

Polo tanto, as recomendacións dos valores das variables recóllense na Táboa 7.

Táboa 7. Valor das variables recomendado para un escenario no que se desexe incrementar a porcentaxe de eliminación de nitróxeno, mantendo invariable a eliminación de metano.

Variable	Valor recomendado
SST (g/L)	10,0-14,0
DO (mg O ₂ /L)	0,2-0,7
R _{int}	10,0
R _{ext}	4,5
V _{ratio}	0,6

3. Aumentar a eliminación de metano

Este escenario busca maximizar o resultado da Ecuación 20 (porcentaxe da eliminación de metano). Esta depende dun xeito importante do TRH. Polo tanto, pequenos TRH implican facer reactores con menores volumes anóxicos e operalos con maiores R_{int} e maior concentración de SST para manter ou incrementar a eliminación de metano. Pero é preciso ter en conta que hai que garantir un volume anóxico mínimo e unha R_{ext} máxima para manter a capacidade de desnitrificación do reactor. Deste xeito, maximizar a eliminación de metano sen diminuír a de nitróxeno pódese conseguir seguindo as mesmas accións ca no Caso 1.

5.7. Recomendacións para a operación da planta

Dado que o obxectivo principal é conseguir un sistema competitivo no mercado, hai que pensar en operar o reactor a baixos TRH. Polo tanto, hanse buscar os valores das variables que poidan ser consideradas como máis axeitados para unha boa operación do proceso SIAM.

A continuación móstranse na Táboa 8 os valores das variables recomendados (determinados tras estudar a influencia de cada variable sobre as eliminacións de nitróxeno e metano) que garantirán unha boa eliminación de ambos compostos. Con estas condicións, a eliminación de nitróxeno pode ser entre o 70-75% pero a de metano estará entre o 40-60%.

Táboa 8. Valor das variables recomendado para a operación da planta.

Variable	Valor recomendado
DO (mg O ₂ /L)	0,5 – 1,5
SST (mg/L)	8,0 – 12,0
R _{ext}	2,5 – 3,5
TRH (d)	0,4 -0,5
V _{ratio}	0,4 – 0,5
R _{int}	7,0 – 10,0

Baixo estas condicións, na Figura 27 móstrase o nitróxeno eliminado por vía autótrofa e heterótrofa e o metano eliminado bioloxicamente e o desorbido, para cada cámara.

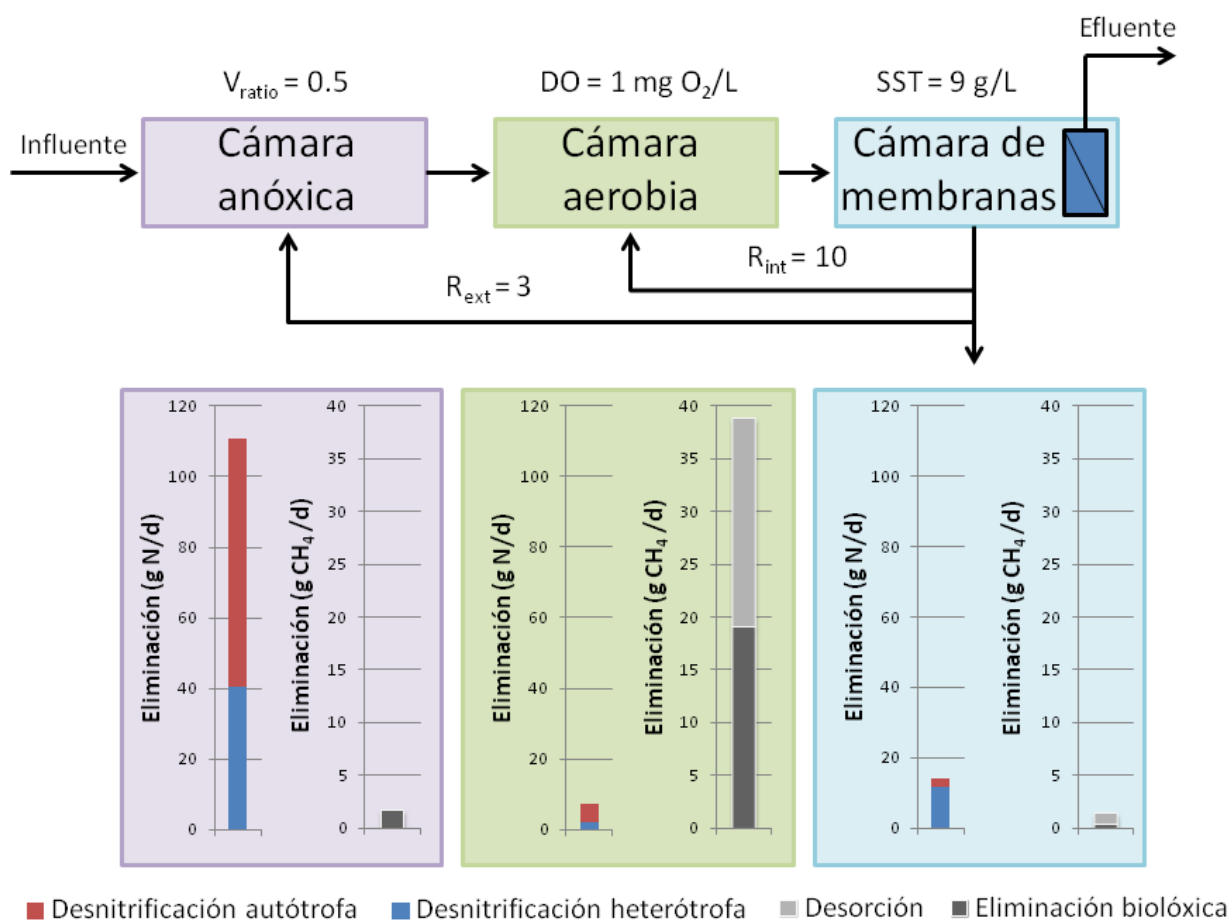


Figura 27. Eliminación de nitróxeno e metano en cada cámara do reactor con TRH = 0,4 e as condicións especificadas na figura (V_{ratio} = 0,5; SST = 9 g/L; DO = 1 mg/L; R_{ext} = 3; R_{int} = 10).

5.8. Control do reactor

É necesario que se definan dous casos de estudo distintos en función de dous obxectivos diferentes. Estes serán maximizar a eliminación de nitróxeno ou maximizar a eliminación de metano. As seguintes seis variables poderían ser graos de liberdade da operación: $DO_{aerobia}$, TSS, R_{ext} , R_{int} , HRT e V_{ratio} . Pero, V_{ratio} e HRT son variables de deseño, polo que non poden ser graos de liberdade. Ademais, TSS é unha variable que non é posible variar nun pequeno período de tempo. Polo tanto existen tan só tres posibles variables manipuladas.

Neste caso as recirculacións ou a concentración de osíxeno, pódense variar por medio dunha válvula que regule o fluxo ou mediante un variador de frecuencia que permita variar o caudal da bomba ou da soplante. A modificación do valor destas variables vai permitir manter as variables controladas no punto de consigna desexado. Pero, para que estas variables poidan ser graos de liberdade, o valor nominal das mesmas non ha de estar nun dos extremos do seu rango funcional, pois nese caso só se poderían variar nunha dirección.

Polo tanto indícase a continuación o rango no que se poden modificar as variables:

- ✓ DO: 0,2 - 6 mg O₂/L
- ✓ R_{int} : 1 - 10
- ✓ R_{ext} : 1 - 6

Realízase unha optimización destes tres parámetros para maximizar tanto a eliminación de nitróxeno coma a de metano (en cada un dos casos impoñendo unha restrición dun nivel mínimo de eliminación do outro composto). Ademais, restrínxese o nivel de amonio en efluente a un valor inferior a 1 mg/L e unha concentración de nitrato en efluente menor a 20 mg/L. A continuación móstranse os dous casos:

- Maximizar a eliminación de nitróxeno

$$\min J = -N_{Eliminación}(x) \quad \text{onde } x = DO, R_{int}, R_{ext} \quad \text{Ecuación 21}$$

suxeito a

$$CH_{4Eliminación} \geq 0,5 \quad \text{Ecuación 22}$$

$$C_{\text{NH}_4\text{Permeado}} \leq 1 \quad \text{Ecuación 23}$$

$$C_{\text{NO}_3\text{Permeado}} \leq 20 \quad \text{Ecuación 24}$$

Requírese polo tanto unha eliminación de metano do 50% e o valor das variables que conseguen maximizar a eliminación de nitróxeno cumprindo as restricións son:

- DO: 0,40 mg O₂/L
- R_{ext}: 3,00
- R_{int}: 7,00

Deste xeito o modelo indica unhas eliminacións de metano do 56,17% e de nitróxeno do 75,15%.

- Maximizar a eliminación de metano

$$\min J = -CH_{4\text{Eliminación}}(x) \quad \text{onde } x = DO, R_{\text{int}}, R_{\text{ext}} \quad \text{Ecuación 25}$$

suxeito a

$$N_{\text{Eliminación}} \geq 0,75 \quad \text{Ecuación 26}$$

$$C_{\text{NH}_4\text{Permeado}} \leq 1,00 \quad \text{Ecuación 27}$$

$$C_{\text{NO}_3\text{Permeado}} \leq 20,00 \quad \text{Ecuación 28}$$

O valor das variables que mellora as eliminacións de metano cumprindo as restricións son:

- DO: 0,40 mg O₂/L
- R_{ext}: 3,00
- R_{int}: 10,00

Así conséguese ata un 63,20% de eliminación de metano mantendo en 75,05% a eliminación de nitróxeno.

A continuación simúlase o proceso, tanto para o caso dos valores das variables para optimizar a eliminación de nitróxeno coma de metano, e nun determinado instante de tempo varíase nun 25% o valor dunhas das tres variables susceptibles de ser variables manipuladas (DO, R_{int}, R_{ext}). Obsérvase cal é o efecto deste cambio nas variables de saída para despois poder axustalo a unha ecuación. Así pódese crear un

controlador que sexa capaz de modificar o valor da variable manipulada para manter a variable controlada nun valor de consigna, independentemente das perturbacións que poida sufrir o reactor. Un modelo de control de primeira orde ten unha ecuación da forma tal que a Ecuación 29.

$$G(s) = \frac{K}{\tau_1 s + 1} \cdot e^{-\theta} \quad \text{Ecuación 29}$$

Sendo

K : ganancia do controlador.

τ_1 : constante de tempo.

θ : tempo de resposta do controlador.

Deste xeito conséguense obter as funcións de transferencia mostradas na Táboa 9 para optimizar a eliminación de metano e na Táboa 10 para optimizar a eliminación de nitróxeno.

Táboa 9. Funcións de transferencia determinadas para optimizar a eliminación de metano.

	DO_{aerobia} (mg/L)	R_{int}	R_{ext}
CH₄ Anóxica	$\frac{0,03}{20 \cdot s + 1} \cdot e^{-10}$	$\frac{-0,03}{20 \cdot s + 1} \cdot e^{-4,7079}$	$\frac{-5,91}{0,05 \cdot s + 1} \cdot e^{-3 \cdot 10^{-4}}$
CH₄ Aerobia	$\frac{-0,23}{4,43 \cdot s + 1} \cdot e^{-0,04}$	$\frac{3,1 \cdot 10^{-3}}{0,31 \cdot s + 1} \cdot e^{-0,56}$	$\frac{-0,66}{0,05 \cdot s + 1} \cdot e^{-1,2 \cdot 10^{-3}}$
NH₄⁺ Anóxica	$\frac{-0,05}{3,13 \cdot s + 1}$	$\frac{7,8 \cdot 10^{-3}}{4,64 \cdot s + 1}$	$\frac{-4,29}{0,04 \cdot s + 1} \cdot e^{-1,4 \cdot 10^{-3}}$
NH₄⁺ Aerobia	$\frac{-0,12}{5,62 \cdot s + 1}$	$\frac{0,01}{7,17 \cdot s + 1} \cdot e^{-4,91}$	$\frac{-0,89}{0,04 \cdot s + 1} \cdot e^{-5,3 \cdot 10^{-3}}$
NH₄⁺ Membranas	$\frac{-8,3 \cdot 10^{-3}}{1,29 \cdot s + 1} \cdot e^{-1,0 \cdot 10^{-4}}$	$\frac{9,0 \cdot 10^{-3}}{8,59 \cdot s + 1} \cdot e^{-7,44}$	$\frac{-0,07}{0,05 \cdot s + 1} \cdot e^{-8,6 \cdot 10^{-3}}$
NO₃⁻ Anóxica	$\frac{6,8 \cdot 10^{-3}}{1,23 \cdot s + 1}$	$\frac{4,0 \cdot 10^{-4}}{0,02 \cdot s + 1} \cdot e^{-0,0038}$	$\frac{-0,04}{0,08 \cdot s + 1} \cdot e^{-0,20}$
NO₃⁻ Aerobia	$\frac{0,60}{5,74 \cdot s + 1}$	$\frac{-0,06}{7,80 \cdot s + 1} \cdot e^{-3,49}$	$\frac{-3,20}{0,13 \cdot s + 1} \cdot e^{-0,03}$
NO₃⁻ Membranas	$\frac{0,15}{5,91 \cdot s + 1}$	$\frac{0,01}{0,01 \cdot s + 1} \cdot e^{-1,2 \cdot 10^{-3}}$	$\frac{-4,36}{0,11 \cdot s + 1} \cdot e^{-0,01}$

Táboa 10. Funcións de transferencia determinadas para optimizar a eliminación de nitróxeno.

	$DO_{aerobia}$ (mg/L)	R_{int}	R_{ext}
CH₄ Anóxica	$\frac{0,04}{20 \cdot s + 1} \cdot e^{-10}$	$\frac{-0,02}{20 \cdot s + 1}$	$\frac{-5,88}{0,05 \cdot s + 1} \cdot e^{-2,0 \cdot 10^{-4}}$
CH₄ Aerobia	$\frac{-0,19}{4,59 \cdot s + 1} \cdot e^{-0,07}$	$\frac{-0,01}{0,99 \cdot s + 1}$	$\frac{-0,57}{0,06 \cdot s + 1} \cdot e^{-2,0 \cdot 10^{-4}}$
NH₄⁺ Anóxica	$\frac{-0,02}{1,19 \cdot s + 1} \cdot e^{-2,0 \cdot 10^{-4}}$	$\frac{7,4 \cdot 10^{-3}}{0,03 \cdot s + 1}$	$\frac{-4,23}{0,04 \cdot s + 1} \cdot e^{-1,4 \cdot 10^{-3}}$
NH₄⁺ Aerobia	$\frac{-0,06}{4,76 \cdot s + 1}$	$\frac{-0,02}{3,0 \cdot 10^{-3} \cdot s + 1} \cdot e^{-1,0 \cdot 10^{-3}}$	$\frac{-1,13}{0,05 \cdot s + 1} \cdot e^{-8,2 \cdot 10^{-3}}$
NH₄⁺ Membranas	$\frac{-2,7 \cdot 10^{-3}}{1,19 \cdot s + 1}$	$\frac{-1,8 \cdot 10^{-3}}{3,2 \cdot 10^{-3} \cdot s + 1} \cdot e^{-1,0 \cdot 10^{-3}}$	$\frac{-0,06}{0,05 \cdot s + 1} \cdot e^{-0,01}$
NO₃⁻ Anóxica	$\frac{2,3 \cdot 10^{-3}}{1,22 \cdot s + 1}$	$\frac{2,0 \cdot 10^{-4}}{0,01 \cdot s + 1} \cdot e^{-0,12}$	$\frac{-0,04}{0,05 \cdot s + 1} \cdot e^{-0,23}$
NO₃⁻ Aerobia	$\frac{0,02}{6,87 \cdot s + 1}$	$\frac{0,03}{2,4 \cdot 10^{-3} \cdot s + 1} \cdot e^{-1,2 \cdot 10^{-3}}$	$\frac{-3,13}{0,12 \cdot s + 1} \cdot e^{-0,02}$
NO₃⁻ Membranas	$\frac{0,05}{8,94s + 1}$	$\frac{0,02}{0,03 \cdot s + 1} \cdot e^{-2,0 \cdot 10^{-4}}$	$\frac{-4,42}{0,10 \cdot s + 1} \cdot e^{-0,02}$

Polo tanto, analizando os valores das ganancias e dos tempos de retardo, decídense dúas estruturas de control:

- ✓ Para optimizar a eliminación de metano:
 - Variable controlada 1: $[\text{CH}_4]_{\text{Anóxica}}$
 - Variable controlada 2: $[\text{NH}_4^+]_{\text{Aerobia}}$
 - Variable manipulada 1: R_{ext}
 - Variable manipulada 2: $\text{DO}_{\text{Aerobia}}$ (mg/L)
- ✓ Para optimizar a eliminación de nitróxeno:
 - Variable controlada 1: $[\text{NH}_4^+]_{\text{Aerobia}}$
 - Variable controlada 2: $[\text{NO}_3^-]_{\text{Aerobia}}$
 - Variable manipulada 1: R_{int}
 - Variable manipulada 2: R_{ext}

A continuación introdúceselle ao simulador unha entrada de auga cunhas concentracións de amonio e metano variables (semellante a un influente real) e obsérvase como respondía o sistema en función de que o controlador estivese ou non implementado.

Para o caso da simulación que pretende a optimización de metano, móstrase na Figura 28 como varía o valor das variables controladas debido ás perturbacións do influente se non se establece un sistema de control. A liña vermella representa o punto de consigna no que queremos que se manteñan as variables, pero sen variar R_{ext} nin DO, iso non se consegue. Porén, tras a implementación do lazo de control na Figura 29 si que se observa que o valor das variables controladas está moito máis próximo ao punto de consigna. Polo tanto, pódese observar a importancia do control da planta para evitar que, en caso da entrada dun pico por exemplo de amonio, o efluente non cumpra cos límites de vertido, provocando danos ambientais e cometendo unha infracción por non cumprir coa lexislación.

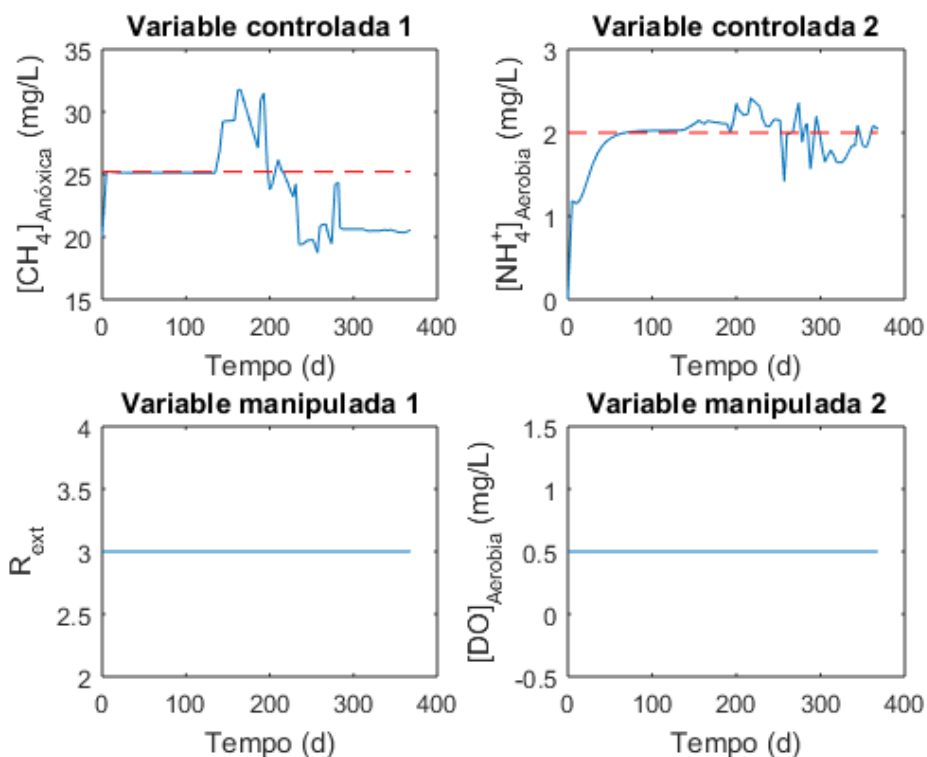


Figura 28. Representación das variables controladas e manipuladas en lazo aberto cunha alimentación de carga de contaminantes variable no tempo.

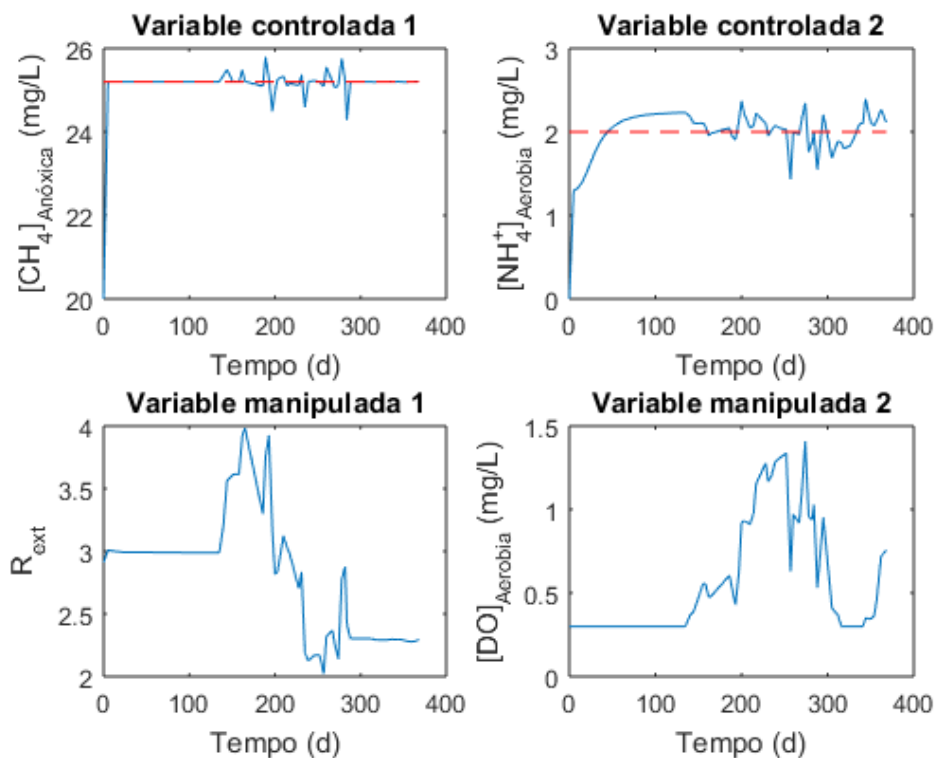


Figura 29. Representación das variables controladas e manipuladas en lazo pechado cunha alimentación de carga de contaminantes variable no tempo.

6. CONCLUSIONES

O sistema SIAM permite obter auga que cumpra cos límites establecidos pola lexislación para poder ser empregada en regadío, cunha baixa produción de lodos e unha redución das emisións de metano procedentes da etapa anaerobia. O estudo en detalle de todas as características do sistema é moito máis doado por medio dun modelo, dado que todos os parámetros están relacionados por expresións matemáticas.

Cabe destacar a importancia do papel das transformacións biolóxicas do xofre no sistema. Gran parte do mesmo entra no post-tratamento en forma de sulfuro, o cal se oxida a sulfato reducindo nitrato. Este é un proceso que ten unha importancia moi elevada debido a que a desnitrificación autótrofa chega a supoñer máis do 50% do total nas condicións de Cabezo-Beaza.

A simulación do sistema SIAM permite realizar nun período de tempo moi curto estimacións fiables dos valores dos parámetros a controlar. Ademais, ante posibles cambios na auga de entrada ou no propio reactor, permite observar cales serán as consecuencias dos mesmos antes de que ocorran, podendo adiantarnos a elas ou incluso permitindo aceptar ou rexeitar modificacións na planta.

Ademais, a incorporación de sistemas de control gracias ás análises do modelo, permiten garantir un sistema robusto que controle as perturbacións do influente e cumpra sempre cos obxectivos medioambientais e lexislativos impostos.

7. REFERENCIAS

1. Metcalf&Eddy, G. Tchobanoglous, D. Stensel, R. Tsuchihashi, F. Burton, Wastewater Engineering, 5^a ed., McGraw Hill, Nova York, 2014.
2. Seoáñez Calvo, M. Manual de las aguas residuales industriales, 1^a ed., McGraw Hill, España, 2012.
3. Schellinkhout, A.; Lettinga, H.; Van Velsen, L. and Louwe, J. The application of UASB reactor for the direct treatment of domestic wastewater under tropical conditions. Proceedings of the Seminar/Workshop on Anaerobic Treatment of Sewage. Switzenbaum MS (Amherst, USA),1985. pp. 259-276.
4. Wiegant, W. M. Anaerobic digestion for sustainable development. Wageningen, The Netherlands, 2001. pp. 111-118.
5. Myhre, G. et al. (2013) Anthropogenic and Natural Radiative Forcing. In: Climate Change 2013 Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Pres.
6. Noyola, A. Morgan, J.M., Lopez, J.E. (2006). Reviews in Environmental Science and Bio-Technology 5, 93-114.
7. Çakir, F.Y., Stenstrom, M.K. (2005) Water Research, 39 (17), pp. 4197-4203.
8. Silva-teira, A., Sánchez, A., Buntner, D., Rodríguez-hernández, L., & Garrido, J. M. (2017). Removal of dissolved methane and nitrogen from anaerobically treated effluents at low temperature by MBR post-treatment. *Chemical Engineering Journal*, 326, 970–979.
9. Shi, Y.; Hu, S.; Lou, J.; Lu, P.; Keller, J.; Yuan, Z. Nitrogen removal from wastewater by coupling Anammox and methane- dependent denitrification in a membrane biofilm reactor. *Environ. Sci. Technol.* 2013, 47 (20), 11577–11583.
10. Mannina, G., Cosenza, A., & Ekama, G. A. (2018). A comprehensive integrated membrane bioreactor model for greenhouse gas emissions. *Chemical Engineering Journal*, 334(Setembro 2017), 1563–1572.
11. Mannina, G., Cosenza, A., & Ekama, G. A. (2018). A comprehensive integrated membrane bioreactor model for greenhouse gas emissions. *Chemical Engineering Journal*, 334(Setembro 2017), 1563–1572.
12. Pokorna-Krayzelova, L., Mampaey, K. E., Vannecke, T. P. W., Bartacek, J., Jenicek, P., & Volcke, E. I. P. (2017). Model-based optimization of microaeration for biogas desulfurization in UASB reactors. *Biochemical Engineering Journal*, 125, 171–179.
13. Lu, H., Ekama, G. A., Wu, D., Feng, J., van Loosdrecht, M. C. M., & Chen, G. H. (2012). SANI process realizes sustainable saline sewage treatment: Steady state model-based evaluation of the pilot-scale trial of the process. *Water Research*, 46(2), 475–490.
14. Judd, S. The MBR Book: Principles and Applications of Membrane Bioreactors in Water and Wastewater Treatment, 1^a ed., Elsevier, Gran Bretaña, 2006.

15. Larsson, T., & Skogestad, S. (2000). Plantwide control — A review and a new design procedure Scheduling Site-wide optimization Local optimization (hour) Supervisory, 209–240.
16. Pokorna, D., & Zabranska, J. (2015). Sulfur-oxidizing bacteria in environmental technology. *Biotechnology Advances*, 33(6), 1246–1259.
17. Show, K., Lee, D., & Pan, X. (2013). Simultaneous biological removal of nitrogen – sulfur – carbon : Recent advances and challenges. *Biotechnology Advances*, 31(4), 409–420.
18. Xu, X., Chen, C., Wang, A., Guo, W., Zhou, X., Lee, D., ... Chang, J. (2014). Simultaneous removal of sulfide , nitrate and acetate under denitrifying sulfide removal condition : Modeling and experimental validation. *Journal of Hazardous Materials*, 264, 16–24.
19. Ding, J., Lu, Y. Z., Fu, L., Ding, Z. W., Mu, Y., Cheng, S. H., & Zeng, R. J. (2017). Decoupling of damo archaea from damo bacteria in a methane-driven microbial fuel cell. *Water Research*, 110, 112–119.

APÉNDICE

Táboa A.1. Parámetros calibrados para o modelo.

Parámetro	Definición	Valor	Unidades
k_h	Máxima velocidade de hidrólise	4,52	$\text{g DQO} \cdot \text{g DQO}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$
K_x	Constante de afinidade na hidrólise	0,02	$\text{g DQO} \cdot \text{g DQO}^{-1}$
η_{NO}	Factor anóxico de redución	0,72	-
$K_{\text{H}_2\text{O}}$	Constante de afinidade polo osíxeno	0,06	$\text{g DQO} \cdot \text{m}^{-3}$
K_S	Constante de afinidade dos heterótrofos polo substrato	24,60	$\text{g DQO} \cdot \text{m}^{-3}$
μ_H	Velocidade máxima de crecemento para bacterias heterótrofas	3,70	d^{-1}
b_H	Velocidade de decaemento das bacterias heterótrofas	0,26	d^{-1}
$K_{\text{H}_2\text{N}}$	Constante de afinidade polo amonio das bacterias heterótrofas	0,04	$\text{g N} \cdot \text{m}^{-3}$
$K_{\text{H}_2\text{CO}_3}$	Constante de saturación de bicarbonato	3,69	$\text{g CaCO}_3 \cdot \text{m}^{-3}$
K_{NO_2}	Constante de afinidade das bacterias heterótrofas polo nitrito	0,42	$\text{g N} \cdot \text{m}^{-3}$
K_{NO_3}	Constante de afinidade das bacterias heterótrofas polo nitrato	1,50	$\text{g N} \cdot \text{m}^{-3}$
Y_H	Rendemento das bacterias heterótrofas	0,59	$\text{g DQO} \cdot \text{g DQO}^{-1}$
$K_{\text{I}_2\text{O}}$	Constante de inhibición das reaccións de desnitrificación das bacterias heterótrofas	0,07	$\text{g DQO} \cdot \text{m}^{-3}$
μ_{AOB}	Velocidade máxima de crecemento para AOB	0,50	d^{-1}
b_{AOB}	Velocidade de decaemento de AOB	0,03	d^{-1}
$K_{\text{AOB}_2\text{N}}$	Constante de afinidade de AOB por amonio	0,60	$\text{g N} \cdot \text{m}^{-3}$
$K_{\text{AOB}_2\text{O}}$	Constante de afinidade de AOB por osíxeno	0,07	$\text{g DQO} \cdot \text{m}^{-3}$
$K_{\text{AOB}_2\text{ALK}}$	Constante de saturación de bicarbonato	17,1	$\text{mol HCO}_3^- \cdot \text{m}^{-3}$
$K_{\text{I}_2\text{AOB}_2\text{NO}_2}$	Constante de inhibición de AOB por nitrito	1,22	$\text{g N} \cdot \text{m}^{-3}$
$K_{\text{I}_2\text{AOB}_2\text{H}_2\text{S}}$	Constante de inhibición de AOB por sulfhídrico	319,00	$\text{g S-H}_2\text{S} \cdot \text{m}^{-3}$
Y_{AOB}	Rendemento de AOB	0,13	$\text{g DQO} \cdot \text{g DQO}^{-1}$
μ_{NOB}	Velocidade máxima de crecemento para NOB	1,08	d^{-1}
b_{NOB}	Velocidade de decaemento de NOB	$6,49 \cdot 10^{-3}$	d^{-1}
$K_{\text{NOB}_2\text{HNO}_2}$	Constante de afinidade de NOB por nitrito	$9,57 \cdot 10^{-5}$	$\text{g N} \cdot \text{m}^{-3}$
$K_{\text{NOB}_2\text{O}}$	Constante de afinidade de NOB por osíxeno	1,18	$\text{g DQO} \cdot \text{m}^{-3}$

K_{NOB_ALK}	Constante de saturación de bicarbonato	3,69	$g\ HCO_3^- \cdot m^{-3}$
$K_{I_NOB_H2S}$	Constante de inhibición de NOB por sulfuro de hidrógeno	6,90	$g\ S-H_2S \cdot m^{-3}$
Y_{NOB}	Rendemento de NOB	0,10	$g\ DQO \cdot g\ DQO^{-1}$
μ_{AMO}	Velocidade máxima de crecemento para AMO	0,36	d^{-1}
b_{AMO}	Velocidade de decaemento de AMO	0,03	d^{-1}
K_{AMO_CH4}	Constante de afinidade de AMO por metano	0,04	$g\ DQO \cdot m^{-3}$
K_{AMO_O}	Constante de afinidade de AMO por osíxeno	0,06	$g\ DQO \cdot m^{-3}$
Y_{AMO}	Rendemento de AMO	0,15	$g\ DQO \cdot g\ DQO^{-1}$
μ_{AN}	Velocidade máxima de crecemento para Anammox	$6,31 \cdot 10^{-3}$	d^{-1}
b_{AN}	Velocidade de decaemento de Anammox	$5,10 \cdot 10^{-4}$	d^{-1}
K_{AN_HNO2}	Constante de afinidade de Anammox por nitrito	$2,18 \cdot 10^{-5}$	$g\ N \cdot m^{-3}$
K_{AN_NH3}	Constante de afinidade de Anammox por amonio	$6,21 \cdot 10^{-3}$	$g\ N \cdot m^{-3}$
$K_{I_AN_O}$	Constante de inhibición do osíxeno sobre Anammox	0,02	$g\ DQO \cdot m^{-3}$
Y_{AN}	Rendemento de Anammox	0,24	$g\ DQO \cdot g\ DQO^{-1}$
μ_{DA}	Velocidade máxima de crecemento para damo archaea	0,03	d^{-1}
b_{DA}	Velocidade de decaemento de damo archaea	$2,18 \cdot 10^{-3}$	d^{-1}
K_{DA_NO3}	Constante de afinidade de damo archaea por nitrato	0,12	$g\ N \cdot m^{-3}$
K_{DA_CH4}	Constante de afinidade de damo archaea por metano	5,76	$g\ DQO \cdot m^{-3}$
$K_{I_DA_O}$	Constante de inhibición de osíxeno sobre damo archaea	0,67	$g\ DQO \cdot m^{-3}$
Y_{DA}	Rendemento de DAMO archaea	0,07	$g\ DQO \cdot g\ DQO^{-1}$
μ_{DB}	Velocidade máxima de crecemento de damo bacteria	0,03	d^{-1}
b_{DB}	Velocidade de decaemento de damo bacteria	$2,06 \cdot 10^{-3}$	d^{-1}
K_{DB_HNO2}	Constante de afinidade de damo bacteria por nitrito	$2,56 \cdot 10^{-6}$	$g\ N \cdot m^{-3}$

K_{DB_CH4}	Constante de afinidade de damo bacteria por metano	5,76	$g\ DQO \cdot m^{-3}$
$K_{I_DB_O}$	Constante de inhibición de osíxeno sobre damo bacteria	0,60	$g\ DQO \cdot m^{-3}$
Y_{DB}	Rendemento de damo bacteria	0,05	$g\ DQO \cdot g\ DQO^{-1}$
μ_{SRB}	Velocidade máxima de crecemento para SRB	0,01	d^{-1}
b_{SRB}	Velocidade de decaemento de SRB	$9,46 \cdot 10^{-5}$	d^{-1}
K_{SRB_S}	Constante de afinidade de SRB por materia orgánica	$2,19 \cdot 10^{-4}$	$g\ DQO \cdot m^{-3}$
K_{SRB_SO4}	Constante de afinidade de SRB por sulfato	$1,21 \cdot 10^{-4}$	$g\ S-SO_4^{2-} \cdot m^{-3}$
K_{SRB_S0}	Constante de afinidade de SRB por S^0	$7,04 \cdot 10^{-4}$	$g\ S-S^0 \cdot m^{-3}$
$K_{I_SRB_O}$	Constante de inhibición de osíxeno sobre SRB	0,12	$g\ DQO \cdot m^{-3}$
$K_{I_SRB_H2S}$	Constante de inhibición de sulfuro de hidróxeno sobre SRB	1,17	$g\ S-H_2S \cdot m^{-3}$
Y_{SRB1}	Rendemento de SRB para obter sulfuro a partir de sulfato	0,11	$g\ DQO \cdot g\ DQO^{-1}$
Y_{SRB2}	Rendemento de SRB para obter sulfuro a partir de xofre elemental	0,02	$g\ DQO \cdot g\ DQO^{-1}$
μ_{SOB_1}	Velocidade máxima de crecemento para as SOB usando osíxeno	0,99	d^{-1}
μ_{SOB_2}	Velocidade máxima de crecemento para SOB usando sulfuro (con nitrato)	6,16	d^{-1}
μ_{SOB_3}	Velocidade máxima de crecemento para SOB usando sulfuro (con nitrito)	4,74	d^{-1}
μ_{SOB_4}	Velocidade máxima de crecemento para SOB usando xofre elemental (con nitrato)	0,23	d^{-1}
μ_{SOB_5}	Velocidade máxima de crecemento para as SOB usando xofre elemental (con nitrito)	0,44	d^{-1}
b_{SOB}	Velocidade de decaemento de SOB	$1,50 \cdot 10^{-4}$	d^{-1}
K_{SOB_H2S}	Constante de afinidade de SOB polo sulfuro	8,39	$g\ S-H_2S \cdot m^{-3}$
$K_{SOB_S0_1}$	Constante de afinidade de SOB por xofre elemental para obter sulfato (con osíxeno)	2,58	$g\ S-S^0 \cdot m^{-3}$
$K_{SOB_S0_2}$	Constante de afinidade de SOB por xofre elemental para obter sulfato (con nitrato)	0,32	$g\ S-S^0 \cdot m^{-3}$

$K_{SOB_{SO_3}}$	Constante de afinidade de SOB por xofre elemental para obter sulfato (con nitrito)	0,28	$g S-S^0 \cdot m^{-3}$
K_{SOB_O}	Constante de afinidade de SOB por osíxeno	7,44	$g DQO \cdot m^{-3}$
$K_{SOB_{NO_3}}$	Constante de afinidade de SOB por nitrato	0,21	$g N-NO_3^- \cdot m^{-3}$
$K_{SOB_{NO_2}}$	Constante de afinidade de SOB por nitrito	0,18	$g N-NO_2^- \cdot m^{-3}$
$K_{I_{SOB_O}}$	Constante de inhibición de osíxeno sobre as reaccións de desnitrificación de SOB	0,65	$g DQO \cdot m^{-3}$
Y_{SOB1}	Rendemento de SOB para obter xofre elemental a partir de sulfuro con osíxeno	0,06	$g DQO \cdot g DQO^{-1}$
Y_{SOB2}	Rendemento de SOB para obter sulfato a partir de xofre elemental con osíxeno	0,15	$g DQO \cdot g DQO^{-1}$
Y_{SOB3}	Rendemento de SOB para obter xofre elemental a partir de sulfuro con nitrato	0,03	$g DQO \cdot g DQO^{-1}$
Y_{SOB4}	Rendemento de SOB para obter xofre elemental a partir de sulfuro con nitrito	0,06	$g DQO \cdot g DQO^{-1}$
Y_{SOB5}	Rendemento de SOB para obter sulfato a partir de xofre elemental con nitrato	0,10	$g DQO \cdot g DQO^{-1}$
Y_{SOB6}	Rendemento de SOB para obter sulfato a partir de xofre elemental con nitrito	0,14	$g DQO \cdot g DQO^{-1}$
f_{Xi}	Contido inerte da biomasa	0,08	$kg X_i \cdot kg X^{-1}$
in_{xi}	Contido en nitróxeno da fracción inerte	0,06	$kg N \cdot kg X_i^{-1}$
in_{bm}	N contido na biomasa	0,09	$kg N \cdot kg X^{-1}$

