

DEPARTAMENTO DE BIOLOGÍA FUNCIONAL Y
ANTROPOLOGÍA

DESARROLLO DE ALTERNATIVAS DE TRATAMIENTO
DE AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES MEDIANTE EL
USO DE TECNOLOGÍAS LIMPIAS DIRIGIDAS AL
RECICLAJE Y/O VALORACIÓN DE CONTAMINANTES

EFRAÍN HUERGA PÉREZ

UNIVERSITAT DE VALENCIA
Servei de Publicacions
2005

Aquesta Tesi Doctoral va ser presentada a València el dia 21 de
Decembre de 2005 davant un tribunal format per:

- D^a. M^a Dolores Ferrando
- D^a. M^a Carmen Gabaldón García
- D. Vicente Montiel Leguey
- D^a. Encarnación Sancho Aguilar
- D. Carlos Ferrer Jiménez

Va ser dirigida per:

D. Francisco Bosch Mossi

D. Salvador Bresó Bolinches

©Copyright: Servei de Publicacions
Efraín Huerga Pérez

Depòsit legal:

I.S.B.N.:84-370-6387-6

Edita: Universitat de València
Servei de Publicacions
C/ Artes Gráficas, 13 bajo
46010 València
Spain
Telèfon: 963864115

UNIVERSITAT DE VALÈNCIA
FACULTAT DE CIÈNCIES BIOLÒGIQUES
Departament de Biologia Funcional i Antropologia



**DESARROLLO DE ALTERNATIVAS DE TRATAMIENTO DE
AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES MEDIANTE EL USO DE
TECNOLOGÍAS LIMPIAS DIRIGIDAS AL RECICLAJE Y/O
VALORIZACIÓN DE CONTAMINANTES**

TESIS DOCTORAL

Presentada por:

D. Efraín Huerga Pérez

Dirigida por:

Dr. D. Francisco Bosch Mossi

Dr. D. Salvador Bresó Bolinches


Junio 2005

D. FRANCISCO BOSCH MOSSI, Doctor en Ciencias Químicas y **D. SALVADOR BRESÓ BOLINCHES** Doctor Ingeniero Industrial , en calidad de Directores de la Tesis Doctoral presentada por el Licenciado en Bioquímica D. Efraín Huerga Pérez, con el título “Desarrollo de alternativas de tratamiento de aguas residuales industriales mediante el uso de tecnologías limpias dirigidas al reciclaje y/o valorización de contaminantes”,

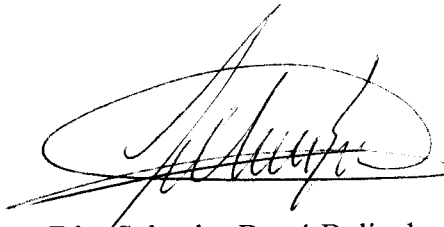
Certifican:

que la citada Tesis Doctoral se ha realizado en la Asociación de Investigación de la Industria Metal-Mecánica Afines y Conexas (AIMME) y que el trabajo reúne los requisitos de originalidad, extensión e interés práctico necesarios para ser presentado como Memoria para alcanzar el Grado de Doctor.

Y para que así conste, a los efectos pertinentes, firman el presente informe, en Valencia a veintiséis de mayo de dos mil cinco



Fdo: Francisco Bosch Mossi



Fdo: Salvador Bresó Bolinches

Esta tesis ha sido realizada en la Asociación de Investigación de la Industria Metal-Mecánica Afines y Conexas (AIMME), con el apoyo del Ministerio de Educación y Cultura, y el Ministerio de Ciencia y Tecnología a través de la concesión de una beca predoctoral de la Acción MIT-Becas, del programa PACTI del Plan Nacional de I+D.

AGRADECIMIENTOS

Con la presentación de esta tesis finaliza una importante etapa de mi vida como ha sido la etapa académica. Desde los 4 años que empecé Preescolar hasta los 30 que tengo en la actualidad han sido muchas las horas dedicadas para recibir una formación que me ha servido para adquirir los criterios y valores necesarios con los que afrontar las dificultades que nos ofrece tanto la vida personal como la profesional. Y esto no habría sido posible sin la ayuda de mis padres. Aunque suene a tópico, han sido ellos los que han puesto los medios necesarios para que yo pudiera estudiar, y estudiar lo que yo quisiera, sin ningún tipo de exigencia al respecto. Así pues, lo que yo pueda llegar a hacer y ser será únicamente fruto de mis libres decisiones, de mis aciertos y mis errores, pero nunca de los errores de mis padres, sólo de sus aciertos.

La suerte ha querido que antes de finalizar esta etapa, y ya han pasado tres años, comenzara mi carrera profesional en un mundo apasionante como es el del tratamiento del agua.

Cuando comencé esta tesis, ocurrió lo que suele ocurrir muchas veces. Los conocimientos adquiridos en la facultad parecen no tener nada que ver con un asunto concreto como suele ser el que se ha de abarcar en un proyecto en particular. Así las cosas, comienza una fase de estudio, aprendizaje y descubrimiento que va proporcionando las herramientas necesarias para desarrollar el proyecto en cuestión. Luego llega el momento de realizar los ensayos tanto en el laboratorio como en las empresas. Hay que solucionar los problemas, dificultades y contradicciones que no se explican en los libros; y pronto descubres que la respuesta la tienes a la vista, “sólo” hay que estar ahí para buscarla y verla. Así, el simple hecho de comenzar a comprender el funcionamiento de las tecnologías y equipamientos para tratar el agua, algo tan cercano a una realidad actual y tan lejano al simple manejo de libros y apuntes de una asignatura cualquiera, se convirtió en algo excitante.

Ahora, cuando ya ha pasado un tiempo, miras atrás, y observas como, la formación recibida, las experiencias vividas y el camino elegido te han otorgado los conocimientos y madurez que hoy has de poner en práctica. Finalizada la etapa académica llega el momento de aportar todo lo posible a la sociedad y que mejor forma que haciendo lo mejor que uno es capaz de hacer, lo que más te motiva y para lo que has dedicado unos cuantos años a aprender. ¡Una gran suerte que esto pueda ser así!

El tratamiento del agua es una faceta en pleno auge y, como otras muchas facetas de hoy en día, un importante negocio. Por encima de estos intereses se ha de comprender que TODOS tenemos la necesidad de devolver a la Naturaleza los recursos que nos proporciona, entre ellos el agua, no sólo en las mejores condiciones posibles sino en las condiciones que la misma Naturaleza determina como necesarias. Así, entiendo que el granito de arena que debo aportar consiste, entre otras cosas, en proporcionar algunas de las herramientas que la sociedad necesita para poder cumplir con esta tarea.

Por eso, acepto el reto.

Expreso mi agradecimiento a D. Salvador Bresó, D. Vicente Rocatí, D. Jesús Rivera y D. Enrique Andreu por aceptar la propuesta para la realización de esta tesis.

Mi cariño a todos los Compañeros de la Unidad de Medio Ambiente de AIMME, hoy UEN de Ingeniería Medioambiental, que estuvieron a mi lado durante los dos años y medio que permanecí en el Instituto.

Mi grato recuerdo al resto de los Compañeros del Instituto.

Finalmente, doy las gracias a Paco Bosch por la paciencia que ha tenido conmigo, por la seriedad con la que ha asumido su responsabilidad y por las numerosas dosis de apoyo dadas para el desarrollo de esta tesis.

SIGLAS Y NOMENCLATURA

AOX: Compuestos orgánicos halogenados (fruto de la reacción de sustancias orgánicas con cloro presente en los vertidos).

CAG: Carbón activo granular.

CE₅₀: Concentración media efectiva de una sustancia a la cual se manifiesta el efecto tóxico, –muerte, inmovilidad, etc.– en un 50 % de los individuos sometidos a dicha sustancia, –ratas, rotíferos, bacterias, etc.– durante un periodo determinado –24 o 48 horas, normalmente–. La concentración de la sustancia puede expresarse en $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{mL}\cdot\text{L}^{-1}$, o grado de dilución (ej: 1/2, 1/4, 1/8, 1/16, etc).

CIB: Cloruro de benzalconio. Tensioactivo catiónico.

COV: Carbono orgánico volátil o sustancias orgánicas volátiles.

DBO₅: Demanda bioquímica de oxígeno total a los 5 días de ensayo (incluida la correspondiente a los sólidos que pueda contener la muestra).

DBO₁: Demanda bioquímica de oxígeno límite o última. Normalmente expresada a 20 días de ensayo. La DBO₅ suele representar el 60-70 % de la DBO₁.

DBO_{5s}: Demanda bioquímica de oxígeno soluble (excluida la respectiva de los sólidos).

DQO: Demanda química de oxígeno total (incluida la correspondiente a los sólidos que contiene la muestra).

DQO_{el}: Demanda química de oxígeno eliminada en una etapa de tratamiento.

DQO_i: Demanda química de oxígeno inicial, normalmente de un influente.

DQO_f: Demanda química de oxígeno final, normalmente de un efluente.

DQO_s: Demanda química de oxígeno soluble, determinada mediante filtración de la muestra o mediante decantación y toma del sobrenadante de la misma.

ED: Electrodialisis.

EDI: Electrodesionización.

EDR: Electrodialisis reversa.

FCV: Factor de concentración volumétrico.

H₂O₂: Peróxido de hidrógeno o agua oxigenada.

I: Intensidad de corriente eléctrica.

J: Flujo, expresa el caudal de permeado a través de una membrana normalizado a la superficie de membrana útil, $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$.

LAS: Lauril sulfato. Tensioactivo aniónico.

μ : Conductividad de una disolución expresada en $\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$.

m.c.a.: metros de columna de agua. Unidad de presión, equivalente de forma aproximada a 10.000 pascales o $\text{N} \cdot \text{m}^{-2}$.

Me: Metal que hace referencia a un producto coagulante, bien hierro o aluminio.

MF: Microfiltración.

MS: Materia seca. Similar a SST.

NF: Nanofiltración.

NFE: Nonilfenoletoxilato. Tensioactivo no iónico.

NKT: Nitrógeno Kedhjal total. Hace referencia al nitrógeno amoniacal y al orgánico con capacidad de ser oxidado.

OD: Oxígeno disuelto.

OI: Ósmosis inversa.

ORP: Potencial de oxidación-reducción.

OUR: Tasa de respiración (“oxygen uptake rate”).

PE: Polietileno.

P_{total} : Fósforo total presente en un efluente.

PTFE: politetrafluoroetileno

PVC: Cloruro de polivinilo.

Q_a : Caudal de alimentación

Q_r : Caudal de recirculación, en filtro percolador o en fangos activos.

SDS: Sodio dodecil sulfato. Tensioactivo aniónico.

SDT: Sólidos disueltos totales.

SOUR: Tasa de respiración específica, normalizada a la concentración de SST o SSV (“specific oxygen uptake rate”).

SST: Sólidos en suspensión totales.

SSV: Sólidos en suspensión volátiles.

SVI: (Sludge volume index). Índice de volumen de fango, medido como mL de fango $\cdot \text{g}^{-1}$ de fango seco.

TFC: “Thin film composite”. Término utilizado para membranas de ósmosis inversa construidas de una capa activa muy fina soportada sobre otra capa de mayor espesor y estructuralmente más robusta.

t_r: Tiempo de retención.

UF: Ultrafiltración.

UT: Unidades de toxicidad. Calculado como el inverso de la CE₅₀, expresada ésta como grado de dilución en tanto por uno.

UV: Ultravioleta.

V₃₀ o V₆₀: Parámetro utilizado para cuantificar la sedimentabilidad del fango presente en un efluente, es una medida de la velocidad de sedimentación. Se expresa en % (v fango/v efluente) o en mL·L⁻¹. Los números 30 y 60 que aparecen como subíndice indican el tiempo, en minutos, de sedimentación de la muestra tras el cual se cuantifica la medida.

ÍNDICE

PRESENTACIÓN	1
OBJETIVOS	5
ANTECEDENTES	9
1 Problemáticas diversas en torno al agua	10
1.a. Introducción	10
1.a.1 La problemática actual de los vertidos industriales	10
1.a.2 Demanda mundial de agua y crisis.	12
1.a.3 Usos y consumos de agua.	14
1.a.4 Contaminación de las aguas.	16
1.a.5 Tendencias de futuro en tecnologías de tratamiento. Tecnologías limpias	20
1.b La problemática del sector textil (ramo del agua)	26
1.c La problemática del sector tensioactivos.	42
1.d La problemática del sector tratamiento de superficies (vertidos con nitratos).....	54
2 Tecnologías utilizadas	64
CAPÍTULO I. VERTIDOS DEL SECTOR TEXTIL	67
1.1.- Desarrollo experimental	68
1.1.a Características generales de los efluentes de ensayo.	68
1.1.b Equipamiento utilizado.....	70
1.1.b.1 Ensayos.....	70
1.1.b.2 Control y análisis	80
1.1.c Metodología.....	81
1.2.- Resultados	90
1.2.1.- Coagulación-floculación	90
1.2.2.- Electrocoagulación	91

1.2.3.- Tratamiento biológico	93
1.2.3.a Biológico 1 etapa: filtro percolador	93
1.2.3.b Biológico 1 etapa: fangos activos	96
1.2.3.b.1 Fangos activos	96
1.2.3.b.2 Tratamiento de afino	100
1.2.3.b.2.1 Coagulación-floculación	100
1.2.3.b.2.2 Microfiltración	101
1.2.3.c Biológico 2 etapas: filtro percolador + fangos activos	102
1.2.3.c.1 Filtro percolador + fangos activos	102
1.2.3.c.2 Tratamiento de afino	110
1.2.3.c.2.1 Coagulación-floculación + carbón activo	110
1.2.3.c.2.2 Microfiltración	112
1.2.3.d Resumen de los rendimientos de depuración de las diferentes alternativas	113
1.3 Estudio comparativo de costes	114
1.3.a Premisas generales	114
1.3.b Resultados del estudio	115
1.4 Discusión	140
1.5 Conclusiones	151
CAPÍTULO II. VERTIDOS DEL SECTOR TENSIOACTIVOS	154
2.1.- Desarrollo experimental	155
2.1.a Características generales de los efluentes de ensayo	155
2.1.b Equipamiento utilizado	157
2.1.b.1 Ensayos	157
2.1.b.2 Control y análisis	158
2.1.c Metodología	159
2.2.- Resultados	165
2.2.1 Efluentes con tensioactivos aniónicos	165
2.2.1.a Electrocoagulación	165
2.2.1.a.1 Tratamiento por cargas	165
2.2.1.a.2 Tratamiento en continuo	175

2.2.1.a.3 Tratamiento de afino	179
2.2.1.b Coagulación-floculación.....	179
2.2.1.c Adsorción con carbón activo	181
2.2.1.d Resumen de los rendimientos de depuración	183
2.2.2 Efluentes con tensioactivos catiónicos	184
2.2.2.a Electrocoagulación	184
2.2.2.a.1 Tratamiento por cargas	184
2.2.2.b Coagulación-floculación.....	191
2.2.2.c Adsorción con carbón activo	192
2.2.3 Efluentes con tensioactivos no iónicos.....	194
2.2.3.a Electrocoagulación	194
2.2.3.a.1 Tratamiento por cargas	194
2.2.3.b Coagulación-floculación.....	201
2.2.3.c Adsorción con carbón activo	202
2.3 Estudio comparativo de costes	204
2.3.a Premisas generales.....	204
2.3.b Resultados del estudio	204
2.4 Discusión.....	213
2.5 Conclusiones.....	221
CAPÍTULO III. Vertidos con nitratos procedentes del sector tratamiento de superficies.....	224
3.1.- Desarrollo experimental	225
3.1.a Características generales de los vertidos.	225
3.1.b Equipamiento utilizado.....	226
3.1.b.1 Ensayos.....	226
3.1.b.2 Control y análisis.....	231
3.1c Metodología.....	232
3.2 Resultados	246
3.2.1. Baño nítrico agotado.....	246
3.2.1.a Neutralización-coagulación-floculación.....	246

3.2.1.b Adsorción sobre CAG	247
3.2.2. Enjuague de ácido nítrico	248
3.2.1.a Neutralización-coagulación-floculación.....	248
3.2.2.b Electrodialisis	250
3.2.2.c Ósmosis inversa	253
3.2.2.d Evaporación a vacío-cristalización.....	255
3.2.3 Enjuague de ácido sulfo-nítrico.....	257
3.2.3.a Neutralización-coagulación-floculación.....	257
3.2.3.b Electrodialisis	260
3.2.3.c Evaporación a vacío.....	262
3.2.3.d Cristalización.....	264
3.2.4 Resumen resultados experimentales.....	265
3.3 Estudio comparativo de costes	270
3.3.a Premisas generales.....	270
3.3.b Resultados del estudio	272
3.3.b.1 Enjuague de ácido nítrico	272
3.3.b.2 Enjuague de ácido sulfo-nítrico.....	278
3.4 Discusión.....	283
3.5 Conclusiones.....	289
BIBLIOGRAFÍA	292
ANEXO: FUNDAMENTOS Y APLICACIONES DE LAS TECNOLOGÍAS UTILIZADAS	304
A.1 Adsorción sobre carbón activo	305
A.2 Coagulación-floculación.....	309
A.3 Cristalización.....	311
A.4 Electrocoagulación	317
A.5 Electrodialisis	331
A.6 Evaporación	338
A.7 Ósmosis inversa.....	345

A.8 Microfiltración.....	354
A.9 Tratamiento biológicos: filtro percolador, fangos activos y su combinación.....	355

PRESENTACIÓN

El creciente grado de exigencia relativo a los parámetros de impacto medioambiental hace que hoy día no sea suficiente instalar cualquier sistema de tratamiento que depure de manera eficiente los vertidos. Cualquier programa de desarrollo en este área ha de tener siempre presente el concepto de tecnología limpia.

La tecnología limpia se define como **aquella capaz de proporcionar un beneficio humano, que en términos generales utilice menos recursos naturales y cause un menor impacto ambiental que otra tecnología alternativa con la que es económicamente competitiva** (Clift R, 1995). Se trata de una definición amplia aplicable a una etapa de un proceso (blanqueo de papel biotecnológico, p.e.), a un proceso completo (producción de agua desalinizada haciendo uso de energía solar, p.e.), e incluso a un servicio (alquiler de fotocopiadoras en vez de venta); puede tratarse de una tecnología completamente novedosa o de matices y mejoras de tecnologías desarrolladas y conocidas pero poco ensayadas en un contexto o aplicación determinados.

Estas tecnologías, sin embargo, no han alcanzado su plena madurez. Existen todavía problemas de índole tecnológico (fiabilidad, demostración, control de calidad), social (aceptación) y económico (costes, riesgos financieros, reembolsos). El reto está en salvarlos y crear opciones para acercarnos al pleno desarrollo sostenible (Van de Worp J J, 1997 y Kusters P, 2000).

La presente tesis agrupa tres trabajos diferentes realizados bajo una misma perspectiva, la aplicación de tecnologías limpias en el tratamiento de aguas residuales industriales. Cada uno de ellos corresponde a un sector productivo: el sector textil (ramo del agua), sector de formulación de productos que contienen tensioactivos y el sector de tratamiento de superficies.

El primero, trata sobre el caso de una industria del sector textil de Valencia. El objetivo final es reciclar la máxima cantidad de agua depurada para su reutilización en el proceso productivo. El recurso en la ciudad que se ubica la empresa es escaso y el consumo de 1.000 m³/día actuales es muy elevado como para permitir dejarlo escapar tras un

tratamiento adecuado para su vertido. En el momento que comienza la intervención la empresa cuenta con una balsa de aireación-homogeneización para los vertidos, lo que sirve como pretratamiento de los efluentes. El trabajo consiste en seleccionar el mejor proceso de depuración, tanto desde el punto de vista técnico como económico, que permita obtener un efluente de calidad suficiente para entrar en una instalación final de reciclaje de ósmosis inversa (implantación futura); y por su puesto, alcanzar los parámetros de vertido establecidos por la legislación local. Para ello se experimentan varias líneas de tratamiento evaluando el comportamiento del vertido en cada caso según los criterios finales establecidos. El objetivo global contempla otras mejoras en paralelo, algunas ya ejecutadas, como el cambio del sistema de tratamiento de las aguas de abastecimiento. La etapa de descalcificación mediante resinas de intercambio iónico se ha sustituido por una etapa de ósmosis inversa, con reutilización del rechazo para limpieza de depósitos. Este hecho ya ha mejorado de manera significativa la conductividad final del efluente por eliminación del uso de la salmuera en la fase de regeneración de las resinas.

El segundo de los proyectos centra toda su atención en el uso de una técnica, la electrocoagulación-flotación, para el tratamiento de los vertidos que contienen tensioactivos. En este caso los vertidos han sido simulados, lo que ha permitido disponer de un mayor control sobre las condiciones de ensayo y facilitar el desarrollo de comparativas frente a otras tecnologías. El estudio valora si la electrocoagulación es una tecnología limpia frente a sistemas convencionales como la coagulación-floculación y la filtración sobre carbón activo. Las características asignadas a la electrocoagulación que pueden conducir a clasificarla como tecnología limpia son:

- Supuesta mayor eficacia en la descontaminación.
- Menores costes de explotación.
- Adición de reactivos que no aportan salinidad al medio (electrodos solubles).
- Menor producción de fangos.

El tercer y último proyecto consiste en la valorización del ácido nítrico, contenido en un vertido del sector de tratamiento de superficies, mediante su transformación en fertilizante, en forma de nitrato potásico.

El vertido se genera en el proceso denominado “decapado químico”, empleado habitualmente en la limpieza de superficies metálicas. Este proceso consiste en la limpieza química de la pieza a procesar mediante su inmersión en una disolución ácida, ácido nítrico en el proyecto estudiado. El vertido es consecuencia del agotamiento del ácido empleado y del agua de enjuague utilizada para eliminar los restos de ácido adherido a las piezas, operación realizada antes de pasar a otra etapa del tratamiento de superficies.

El uso de técnicas de separación y concentración, tales como la ósmosis inversa, la electrodiálisis, evaporación y cristalización, a las que se les atribuye el calificativo de tecnologías limpias por la ausencia de generación de residuos, puede permitir englobar al proceso de obtención de KNO_3 dentro del grupo de los procesos limpios.

OBJETIVOS

Dado que el estudio trata problemáticas de efluentes de naturaleza y circunstancias diferentes, los objetivos se presentan desglosados en tres grupos correspondiendo cada uno de ellos a cada una de las problemáticas estudiadas.

- **Problemática del sector textil (ramo del agua).**

1.- Evaluar la viabilidad técnica de las diferentes secuencias de tratamiento de depuración y definir la mejor ante un vertido textil particular tomando como criterio de evaluación y selección la posibilidad de reciclaje del agua tratada. Para desarrollar este objetivo se emplearán las tecnologías de tratamiento siguientes:

- Coagulación-floculación.
- Electrocoagulación-flotación.
- Filtro percolador.
- Fangos activos.
- Microfiltración.
- Adsorción sobre CAG.

2.- Establecer una evaluación comparativa y cuantitativa de la viabilidad económica de las diferentes alternativas estudiadas, tomando como base criterios de explotación de una instalación diseñada para tratar un caudal de 1.000 m³/día con las características específicas del caso particular estudiado.

En definitiva se trata de proporcionar una alternativa tecnológica y económicamente viable a una empresa textil para la ejecución de una inversión que dé solución inicial al tratamiento de los vertidos y que en el futuro permita incrementarla con otra fase para el reciclaje.

- **Problemática del sector tensioactivos.**

Esta parte del estudio centra sus esfuerzos en la consecución de unos objetivos mayoritariamente tecnológicos, si bien hace uso de un diseño experimental al que se unen tecnologías convencionales para facilitar la realización de una evaluación de viabilidad técnico-económica comparativa. Los objetivos son:

1.- Evaluar la validez técnica y económica de la electrocoagulación-flotación como alternativa de tratamiento de vertidos que contienen tensioactivos frente a técnicas convencionales de filtración con carbón activo y coagulación-floculación.

2.- Evaluar si la electrocoagulación-flotación reúne los requisitos para calificarla como tecnología limpia en el tratamiento de efluentes con tensioactivos aniónicos, catiónicos o no iónicos.

3.- Definir y optimizar las variables de funcionamiento de la electrocoagulación-flotación que afectan en mayor medida al rendimiento y los costes de explotación del proceso, realizándose para efluentes con tensioactivos aniónicos, catiónicos o no iónicos.

- **Problemática del sector tratamiento de superficies (vertidos con nitratos).**

De los tres estudios planteados este podría calificarse como el más alejado de una implantación inmediata a nivel industrial. Por ello los objetivos están más enfocados a proporcionar unos cimientos que permitan desarrollar un estudio posterior de la idea fundamental que se trata de transmitir. Estos objetivos se pueden desglosar en los siguientes aspectos:

1.- Desarrollar una alternativa de tratamiento que utilice tecnologías limpias (ósmosis inversa, electrodiálisis, evaporación a vacío y cristalización) en combinación con tecnologías convencionales con la finalidad de proporcionar una solución a los vertidos con nitratos procedentes de los enjuagues y baños de decapado que contienen ácido nítrico.

2.- Definir las condiciones operativas para permitir que el tratamiento de los nitratos conduzca a una valorización de los mismos como fertilizante y no a su destrucción, aprovechando para ello la capacidad de concentración que tienen tecnologías como la ósmosis inversa, la electrodiálisis y la evaporación, convirtiendo los productos concentrados, que normalmente suelen ser un problema medioambiental, en un producto con valor añadido.

3.- Evaluar las posibilidades de alcanzar un vertido cero, con reciclaje cercano al 100 % del agua depurada, en unas condiciones económicas viables.

La serie de objetivos enumerados en los tres casos de estudio tienen como fin último evaluar la validez de las tecnologías limpias utilizadas sobre los efluentes de los sectores industriales experimentados, permitiendo la obtención de resultados experimentales aplicables a corto y medio plazo y que sirvan para fomentar el uso progresivo de tecnologías menos contaminantes y de menor impacto ambiental.

ANTECEDENTES

1. Problemáticas diversas en torno al agua

1.a Introducción

1.a.1 La problemática actual de los vertidos industriales.

Hoy día, las actividades humanas y su desarrollo, tanto social como económico deben respetar lo que se ha denominado “desarrollo sostenible”, definiéndose éste como “la satisfacción de las necesidades de la generación actual sin comprometer la capacidad de cubrir las necesidades de las generaciones futuras” (World Commission of Environment and Development, 1987).

Uno de los retos más importantes que actualmente tiene la industria moderna es el de hacer compatible la producción con la depuración de los residuos, emisiones y vertidos que ésta genera (Metcalf and Eddy, 2003; Sánchez Cano G, 1995).

La dilución de los vertidos fue una solución aceptada hasta hace 40 años, pero inadmisibles hoy día (Metcalf and Eddy, 2003). La política ambiental internacional en esta materia requirió la aplicación de tecnologías que trataran los efluentes. Sin embargo, gradualmente, la normativa internacional se fue haciendo más estricta en cuanto al número de contaminantes y límites de vertido de los mismos (Directiva 76/464/CEE y posteriores; Directiva 91/271/CEE). Este hecho está obligando a implantar sistemas de depuración con un mayor número de etapas, lo cual está significando un aumento significativo de los costes de inversión y de explotación de las instalaciones de tratamiento (Juhera J, 1993).

Al problema económico de las propias instalaciones de depuración hay que añadir el de la propia agua como recurso. El agua está considerada, hoy día, un bien escaso, de ahí la tendencia ascendente de su coste. Ambos factores, escasez y elevado coste, repercuten en la necesidad de depurar no sólo para cumplir con las directrices legislativas sino para recuperar y reutilizar la mayor parte de agua en los procesos productivos (Metcalf and Eddy, 2003; Degrémont, 1991, WRCSA, LdE y AWWARF, 1999; Giavazzi P, 2000).

Estas necesidades se ponen de manifiesto en numerosos sectores industriales donde el agua es una materia prima de elevado consumo: alimentación, tratamiento de superficies, curtición, textil, química, papelera y construcción (Queralt R, 1993).

Las soluciones actuales establecidas como eficaces son muy variadas, y su implantación depende en gran medida de la naturaleza química de los contaminantes, de su concentración y del caudal de agua a tratar. Se puede realizar una clasificación muy general y simplista atendiendo al modo de operación de estas tecnologías (Wesley W, 1989):

- Tratamientos físico-químicos:
 - Coagulación-floculación-precipitación.
 - Adsorción.
 - Oxidación-reducción.

- Tratamientos biológicos:
 - Lagunajes.
 - Fangos activados.
 - Fangos anaerobios.
 - Cultivos fijos.

- Tratamientos terciarios:
 - Desinfección química.
 - Desalinización y desinfección con membranas.

Estas tecnologías, denominadas convencionales, por su limitada capacidad de tratamiento, elevados costes de mantenimiento y elevado nivel de producción de residuos necesitan de mejoras y/o alternativas más modernas. Estas alternativas provienen de las denominadas tecnologías limpias, las cuales incorporan novedades y mejoras que aumentan la eficacia de los tratamientos y disminuyen el impacto medioambiental.

En los siguientes epígrafes se trata de profundizar con algunos ejemplos y estadísticas sobre los aspectos que rodean de muy cerca la problemática actual del agua y que de alguna manera dan contexto a la situación y problemática de los vertidos industriales.

1.a.2 Demanda mundial de agua y crisis.

La demanda mundial de agua sigue en aumento desde hace décadas. A esta situación hay que añadir además la irregular distribución del recurso, lo que está ocasionado los primeros conflictos, nacionales e internacionales. A continuación se enumeran algunos casos acompañados de sus consecuencias actuales y futuras a no muy largo plazo (BBC mundo, 2002) (tabla 1.a.1).

Estos ejemplos nos advierten de la importante necesidad de establecer una cultura del ahorro, pasando por minimizar el consumo y desarrollar e implantar tecnologías que ayuden a reciclar y reutilizar el agua en los usos que lo permitan, además de corregir la tendencia de desequilibrio entre zonas desarrolladas y zonas pobres o en desarrollo.

América	<i>“El 95 % del agua potable de Estados Unidos es subterránea. Las fuentes de agua se están secando debido a que los granjeros de las praderas altas tejanas bombean el líquido más rápido de lo que la lluvia las rellena. El acuífero más grande, el Ogallala, se está empobreciendo a una tasa de 12.000 millones de m³/año... Muchos granjeros en las praderas altas están abandonando la agricultura irrigada, al darse cuenta de las consecuencias de un bombeo excesivo y de que el agua no es un recurso inagotable.”</i>
	<i>“La ciudad de México se está hundiendo debido a la cantidad de agua extraída de debajo de sus cimientos... Debido a la falta de un sistema de drenaje adecuado, hoy el agua de lluvia se mezcla con residuos y se utiliza para la irrigación.”</i>
	<i>“La zona del Altiplano o Puna es una vasta región que abarca Ecuador, Perú, Bolivia, Chile y Argentina, caracterizada por ser una zona árida. La escasez de agua ha generado tensiones en el pasado, como los recientes roces entre Bolivia y Chile por un pequeño curso de agua conocido como el Silala... Esta situación ha hecho que la pobreza esté extendida en la zona y sea foco de constantes problemas sociales. Algunos países, como Bolivia, han tratado de establecer una ley de aguas para el adecuado uso de este recurso, pero esto también ha generado tensiones en la zona.”</i>
	<i>“El chaco es una vasta región compartida por Argentina, Bolivia y Paraguay, con recursos naturales caracterizados por su fragilidad y relativa escasez,... El agua, justamente, es uno de los recursos escasos, a pesar de contar con dos grandes ríos que dibujan la región: el Pilcomayo y el Paraguay... Los recursos acuíferos del Chaco afrontan también problemas de contaminación, lo que en el pasado ha generado tensiones y la necesidad de una actuación coordinada por los países de la región.”</i>
Europa	<i>“Más de la mitad de las ciudades europeas explotan el agua subterránea de forma insostenible. La escasez crónica de agua está afectando ya a 4,5 millones de personas en Cataluña, donde las autoridades presionan para que se construya un acueducto para desviar las aguas del Ródano en Francia, hacia Barcelona”.</i>
África	<i>“Cuando el nivel de los enormes ríos de África Occidental comenzaron a disminuir, la totalidad de las economías del área comenzaron a sufrir. Ghana, se ha tornado totalmente dependiente del suministro hidroeléctrico de la represa de Akosombo, sobre el río Volta. Malí, uno de los países más pobres del planeta, depende del río Níger, que fluye desde Guinea a Nigeria. Malí depende de este río para alimentos, agua y transporte, pero grandes porciones del río afrontan ahora el riesgo de catástrofes ambientales, a raíz de la contaminación. En Nigeria, la mitad de la población no tiene acceso al agua potable y, como en muchas partes del continente, muchas mujeres deben caminar varias horas al día para conseguirla.”</i>
	<i>“La cuenca del río Zambeze, en el sur de África, es uno de los sistemas fluviales más sobreutilizados del mundo. Los países que componen la cuenca compiten usualmente por las aguas del Zambeze,...”</i>
	<i>“... Actualmente existe una fuerte competencia por el agua para irrigación y generación de energía, especialmente en la cuenca del Nilo. Egipto advirtió en 1991 que está listo a utilizar la fuerza para proteger sus acceso a las aguas del Nilo, que también es compartido por Etiopía y Sudán. Si la población de estos países continúa creciendo, la competencia por el agua podría tornarse feroz.”</i>
Asia	<i>“Turquía ha sido acusada por Siria e Irak de arrebatarles el agua, al continuar construyendo una serie de represas a lo largo del Tigris y el Eufrates. El país también está embarcado en un ambicioso proyecto de venta de las aguas de su río Manavgat a medio Oriente.”</i>
	<i>“El agua es el recurso más preciado en Medio Oriente, más importante incluso que el petróleo. Las aguas del río Jordán fueron una de las principales causas de la guerra de 1967. Mientras la población de la región aumenta, el agua se hace más escasa, agravando las tensiones. Los libaneses han acusado hace tiempo a Israel de tener planes sobre el río Litani y Siria acusa a los israelíes de estar reacios a retirarse de las costas del Mar de Galilea, la fuente de hasta un 30 % del agua israelí. Los israelíes en Cisjordania utilizan cuatro veces más agua que sus vecinos palestinos, quienes tienen más restringido el acceso al vital líquido”.</i>
	<i>“El mar de Aral, en Asia Central, una vez fue el cuarto lago interior más grande el mundo y una de las regiones más fértiles del planeta. Sin embargo, el mal manejo económico ha convertido al área en un desierto tóxico. Los dos ríos que lo alimentaban, el Amu Darya y el Syr Darya, fueron desviados dentro de un plan soviético para cultivar algodón en el desierto. Entre 1962 y 1994 el nivel del mar de Aral cayó 16 metros. La región circundante ahora tiene una de las tasas de mortalidad infantil más altas del mundo. Además, la anemia y los cánceres causados por los desechos químicos vertidos sobre el lecho seco del mar, son ahora comunes.”</i>
	<i>“El caudal del río sagrado de los hindúes, el Ganges, ha mermado de tal forma que los pantanos y manglares de Bangla Desh están en peligro de secarse. También se han registrado altos niveles de arsénico en sus aguas... El Ganges ha sido objeto de un largo litigio entre India y Bangla Desh, aunque recientemente se han registrado avances sobre la compartimentación de la vital vía fluvial.”</i>
Australia	<i>“Australia es el continente más seco de la Tierra... Un ambicioso plan para redirigir el caudal del río Snowy terminó en un fracaso, amenazando con privar de agua potable a la ciudad de Adelaida. La región a la que ahora abastece esta vía fluvial también está surtida por los ríos Murrria y Darling. Como resultado, las reservas de agua subterránea están aumentando de forma desproporcionada, llevando a la concentración de altas cantidades de sal en la superficie, la cual ya ha destruido parte de los terrenos más fértiles del país...”</i>

Tabla 1.a.1 Ejemplos a escala mundial de los problemas y conflictos relacionados con la demanda de agua (BBC mundo, 2002).

1.a.3 Usos y consumos de agua.

A nivel internacional existen diversas fuentes documentales que hacen referencia a los usos actuales del agua. De la exposición de los siguientes ejemplos se puede obtener una idea general de los destinos actuales del agua.

Un informe publicado por el Centro de Estudios y Experimentación de Obras Públicas (CEDEX) en el que se reflejan aspectos relacionados con las aguas continentales de los países mediterráneos de Europa aporta los siguientes datos sobre demanda de agua en el año 1995 (Estrela E y cols., 2000) (tabla 1.a.2):

País	Demanda (hm ³ /año)				
	Urbana	Agrícola	Industrial	Energética	Total
Portugal	776	9.946	55	800	11.577
España	4.667	24.094	1.647	4.915	35.323
Francia	6.698	4.518	4.448	23.993	39.657
Italia	7.940	19.738	7.979	8.037	43.694
Grecia	778	6.288	113	106	7.285
Total	20.859	64.584	14.242	37.851	137.536

Tabla 1.a.2 Usos y consumos de agua en países europeos del área mediterránea (Estrela E y cols., 2000).

Un somero análisis de los resultados de esta tabla proporciona la siguiente información:

- Los datos referentes al uso urbano son similares entre países si tenemos en cuenta la diferencia entre el número de habitantes.
- En números absolutos el uso agrícola del agua por parte de España e Italia es muy elevado, sin embargo la relación respecto al consumo urbano se hace mayor en países como Portugal y Grecia.

- El mayor grado de desarrollo de la industria de Francia e Italia refleja el elevado consumo de agua en esta parcela.
- Los datos sobre el uso energético del agua, para refrigeración de centrales, muestran a Francia como la gran consumidora.

Como referencia de los usos y consumos de agua a nivel nacional se aportan datos más recientes, en referencia al año 1998 (INE, 2001):

El volumen total de agua consumida asciende a 22.771 Hm³, de los que 3.536 Hm³ se dedicaron al abastecimiento urbano (15,5 %), 1.554 Hm³ al sector industrial (6,8 %), y el resto, 17.681 Hm³ al sector agrario (77,6 %). Estos resultados son en cierto modo similares a los del estudio anterior (con una notable reducción del consumo de agua para riego), si exceptuamos que el INE no ha incluido en las estadísticas el uso de agua para uso energético.

Por Comunidades Autónomas, las mayores consumidoras son Andalucía (25,2 %), Aragón (12,5 %), Cataluña (11,8 %) y Comunidad Valenciana (11,4 %). En todos estos casos influye enormemente el elevado uso agrario del recurso.

En relación a estas cifras hay que destacar que el 19,4 % del agua tomada se perdió por las redes de distribución, lo que representa una cantidad de 5.479 Hm³. De este volumen, el 82,4 % tuvo lugar en el sector agrario.

El precio medio del agua por Comunidades Autónomas se cifró en 0,70 €/m³ para el abastecimiento urbano (incluidos aquí, el doméstico e industrial) y 0,02 €/m³ para el agrario. En el primer caso hay que destacar que la subida respecto del año anterior fue del 2,7 %, imputable principalmente a la subida de la componente correspondiente a las cuotas de alcantarillado y saneamiento.

Por Comunidades Autónomas cabe destacar el coste del agua para suministro urbano de Canarias (1,55 €/m³) y Baleares (1,24 €/m³), lógicamente debido a la desalación de la

misma, seguido de País Vasco (1,06 €/m³), Murcia (0,99 €/m³), Cataluña (0,91 €/m³), Madrid (0,69 €/m³) y Comunidad Valenciana (0,63 €/m³).

Dentro del sector industrial español la proporción de consumo de agua que afecta a cada tipo de industria se estima como la siguiente (CEDEX, 1999) (tabla 1.a.3):

Sector industrial	Consumo de agua (%)
Química	30
Papelera	28
Textil	13
Alimentación	11
Refino petróleo	6
Curtición	4
Materiales de construcción	4
Transformación caucho	3
Otras	1

Tabla 1.a.3 Reparto del consumo de agua en la industria por sectores (CEDEX, 1999).

Estos datos revelan la gran importancia de los sectores químico, paplero, textil y alimentación en el uso del agua, por lo que se convierten en el punto de mira prioritario en la introducción del concepto de reciclaje.

1.a.4. Contaminación de las aguas.

El estado actual de las aguas superficiales y subterráneas en el mundo es generalmente malo. Sin embargo, desde los años 60-70 la tendencia general ha sido de mejora gradual, si bien en algunos aspectos no se están realizando los esfuerzos necesarios. En cualquier caso, y dependiendo de las fuentes documentales, los aspectos comentados pueden ser más o menos optimistas. A continuación se enumeran una serie de datos, a veces textuales, que revelan el estado de los ríos del mundo, Europa y España (tabla 1.a.4):

Mundo	<p>Uruguay (www.redes.org.uy, 26/08/02): “...Por si fuera poco, numerosos cursos de agua se consideran muertos o casi muertos debido a la actividad de las industrias instaladas sobre sus orillas. A la altura de Paysandú, las empresas de curtidos y otras industrias han provocado, a causa de los vertidos de sus residuos una justificada alarma en la población.”</p>
	<p>República Dominicana (Faña J N, 2002): “...Todos sabemos que la contaminación doméstica y la industrial, son las más importantes causas de las cargas contaminantes que reciben nuestros ríos; y que en nuestro país sólo se da tratamiento al 5 % de las aguas residuales totales (3,2 % en Santo Domingo, según un estudio OEA-INDRHI, 1994), ...” “En fin, las causas de la contaminación de nuestros recursos hídricos las clasificaríamos en: directas-primarias: Residuos industriales líquidos (29 %), aguas servidas domésticas (28 %), residuos pecuarios (9%), residuos agrícolas (9 %), lixiviados de la basura (8 %) y otros (3 %)...”</p>
	<p>India, Tailandia, Malasia, China y Brasil (The Johns Hopkins School of Public Health, 1998): “Los 14 ríos principales de la India están muy contaminados. Estos ríos transportan, juntos, 50 millones de m³ de aguas negras sin tratar por año a las aguas adyacentes a la costa de la India.</p> <p>Todos los días la ciudad de Nueva Delhi arroja 200 millones de litros de aguas negras sin tratar y 20 millones de litros de desechos industriales al río Yamuna, cuando este pasa a través de la ciudad, camino del Ganges.”</p> <p>“En Tailandia y Malasia el agua está tan contaminada que los ríos suelen contener 30 a 100 veces más agentes patógenos, metales pesados y sustancias tóxicas de la industria y la agricultura que lo permitido por las normas de salud del gobierno.”</p> <p>“En 1992 las industrias de China descargaron 36.000 millones de toneladas de efluentes no tratados o parcialmente tratados en ríos, arroyos y aguas adyacentes a la costa. En secciones del río Liao, que corre a través de una parte sumamente industrializada del norte de China se murieron en 1986 casi todos los organismos acuáticos dentro de un radio de 100 Km cuando, en un periodo de tres meses, se arrojaron al río 1.000 millones de toneladas de desechos industriales.”</p> <p>“En el Gran Sao Paulo, Brasil, todos los días se arrojan al río Tieté 300 toneladas de efluentes no tratados de 1.200 industrias al pasar el río por la ciudad. Como resultado, el río contiene altas concentraciones de plomo, cadmio y otros metales pesados. La ciudad también descarga en el río unas 1.000 toneladas de aguas negras por día, de las cuales sólo 12 % se someten a algún tratamiento”</p>

Tabla 1.a.4 Ejemplos a escala mundial, europea y nacional de la problemática de los vertidos sobre ríos (Autores varios).

Europa mediterránea	<p>Se comentan los diferentes tipos de contaminación que afectan a las aguas de los países europeos mediterráneos. Se trata de datos extraídos de un informe elaborado por el CEDEX en colaboración con otros organismos españoles y de otros países mediterráneos (Estrela E y cols., 2000):</p> <p style="text-align: center;">Aguas superficiales</p> <ul style="list-style-type: none"> – La contaminación por materia orgánica procede de los vertidos domésticos e industriales. La implantación de depuradoras biológicas durante las 3 últimas décadas ha disminuido mucho la problemática en este sentido. Aunque las medidas de DBO₅ y OD disponibles se refieren a pocos ríos, éstas denotan una situación global de contaminación débil (valores de DBO₅ próximas a 3 mg·L⁻¹), siendo en todo caso España y Francia los países más afectados con valores cercanos a 10 mg·L⁻¹. – La contaminación por nitratos proviene fundamentalmente del uso agrario de abonos nitrogenados que por lixiviación llegan a los ríos. Un 50 % de las estaciones de muestreo supera 1 mg·L⁻¹ (considerado como umbral de contaminación). Los valores más altos se encuentran en la zona noroccidental de Francia, observándose además una tendencia al alza en los últimos años. – El amonio procede fundamentalmente de las redes urbanas y de las instalaciones de depuración. Valores superiores a 0,5-1 mg·L⁻¹ son dañinos para la vida acuática. En España es donde más se acusa este problema con una proporción elevada de puntos que superan este umbral, mientras que el resto de países se mantiene generalmente en niveles inferiores. – La presencia de fósforo en nuestros ríos es consecuencia de la importante actividad humana. Así la descarga de fósforo en la cuencas fluviales es directamente proporcional a la densidad de población, registrándose emisiones de 0,8 kg·ha⁻¹ en la cuenca mediterránea, 2,0 Kg·ha⁻¹ en la cuenca del Danubio y menos de 0,5 Kg·ha⁻¹ en la de los países nórdicos. Las fuentes puntuales de contaminación, las cuales representan el 50-75 %, proceden de los efluentes urbanos e industriales. El fósforo de las aguas urbanas se encuentra en los detergentes, mientras que el de las industriales se concentra en los vertidos de las fábricas de fertilizantes fosfatados. Por otra parte, la actividad agrícola aporta una contaminación del 20-40 % de modo difuso. Niveles de fósforo en ríos superiores a 50 µg/L indican una influencia antropogénica. Los promedios resultantes indican que las cuencas española y francesa contienen los niveles más elevados con valores de 700 y 400 µg/L, respectivamente. Italia y Portugal registra valores similares (210 y 260 µg/L), siendo Grecia el país con menor concentración de fósforo, 90 µg/L. – La contaminación por metales pesados tiene su origen principalmente en las industrias y en las explotaciones mineras. Otras fuentes menos importantes son los efluentes urbanos, la escorrentía y la deposición atmosférica. Los contaminantes principales son mercurio, cadmio, plomo, cobre y zinc. Las medidas adoptadas por los países, están consiguiendo mantener una tendencia horizontal e incluso descendente (para los metales más peligrosos) de los niveles de concentración en los ríos, aunque a veces por encima de los permitidos para consumo humano. <p style="text-align: center;">Aguas subterráneas</p> <ul style="list-style-type: none"> – Concentraciones mayores de 10 mg·L⁻¹ de nitratos indican contaminación de los acuíferos, ocasionada por las actividades humanas tales como la agricultura, ganadería e industria. Los efectos de estas actividades suponen infiltraciones de este compuesto. La problemática afecta fundamentalmente a la práctica totalidad de la cuenca española y noroeste de Francia, donde se alcanzan valores de concentración superiores a los 200-300 mg·L⁻¹. – Los plaguicidas presentan una controversia importante. Existen países donde los controles son muy exhaustivos, como es el caso del Reino Unido y otros donde no se considera que éste sea un serio problema, como Malta y Portugal. Otros países más moderados admiten problemas significativos con algunos plaguicidas, es el caso de Francia, Hungría, Noruega, Rumanía, Eslovaquia, España, Austria, Chipre y Dinamarca. Los límites admisibles se cifran en un máximo para el total de plaguicidas de 0,5 µg/L cuando el uso del agua es para consumo humano. Los compuestos más analizados y encontrados son el aldrín, atrazina, dieldrín, lindano, heptacloro y simazina. – La explotación excesiva de los acuíferos costeros de la cuenca mediterránea está salinizando de modo importante las reservas de los mismos. La intrusión marina es la consecuencia de este fenómeno que impide el uso del agua para consumo humano en muchas zonas. España, Italia y Grecia acusan de modo grave este problema, con valores de cloruros que superan los 500 mg·L⁻¹ permanentemente.
---------------------	--

Tabla 1.a.4 (Continuación) Ejemplos a escala mundial, europea y nacional de la problemática de los vertidos sobre ríos (Autores varios).

España	<p>Algunos ejemplo de ríos con problemas graves en España (Schmidt G, 2000) son:</p> <ul style="list-style-type: none"> – Besós: Se encuentra biológicamente muerto por los vertidos industriales procedentes de los pueblos del entorno de Barcelona. – Segura: Se halla contaminado por los vertidos agrícolas de la huerta murciana. – Miño, Guadiana, Ter y Ebro: No se respetan los caudales ecológicos por la presencia de un número elevado de minicentrales eléctricas. – Guadiamar: El desastre minero de 1998 con el vertido de aguas ácidas y lodos tóxicos ha dejado secuelas irreparables. – Tinto: Existe una contaminación crónica procedente de la actividad minera.
	<p>Sobre el río Ebro existe una opinión más contundente por parte del “Grupo Ecologista de las Tierras del Ebro” (El Mundo, 13/01/02): “... <i>los problemas medioambientales del Ebro se centran en los impactos hidrológicos en la cuenca alta; los causados por la contaminación agrícola, urbana e industrial en el tramo medio y los provocados por las empresas químicas y nucleares en su tramo final.</i>”</p>
	<p>El Gobierno del País Vasco destaca los siguientes datos (El País, 10/10/02): “<i>Sólo 15 de los 53 ríos vascos analizados por el Gobierno durante el año 2001 presenta buenas condiciones ambientales, ...</i>”; “<i>El agua de 41 ríos no puede ser utilizada para el consumo humano....</i>”</p>
	<p>Ríos de Cantabria (www.ctv.es, febrero 2002): “<i>La contaminación de los ríos centró la actuación del SEPRONA. En 2001 desarrolló 24 actuaciones penales relacionadas con el medio ambiente</i>”. “<i>Los vertidos a los ríos y la consecuente mortandad piscícola centró buena parte de las actuaciones del SEPRONA. Investigó la muerte de salmones y otras especies en el río Pas, a la altura de la localidad de Salcedo (Piélagos), por vertidos contaminantes, hechos que se repitieron en junio, agosto y septiembre. En julio informó sobre el vertido de purines en el río Asón, que afectó a la captación de aguas para el suministro de agua potable en Ampuero. También levantó atestados en los siguientes asuntos: el vertido de gasoil en el río Remendón, en el barrio de Angostina, ocurrido en agosto, que contaminó la captación de aguas; el vertido de aguas residuales al río Besaya, a la altura de la empresa láctea Frixia, S.A. en La Serna de Iguña, que provocó la muerte de especies piscícolas; el vertido de aguas residuales en el río Aguanaz en Hoznayo, a la altura de la empresa Gusa S.L., el vertido al río Pontones, en Omoño, procedente del riego con purines de una finca, y la mortandad de truchas reproductoras en la piscifactoría Gandasón de Ramales de la Victoria, por supuesto envenenamiento de aguas... La situación actual de la planta de lavado de lejías bisulfíticas de Sniace fue objeto asimismo de investigación por parte del SEPRONA... En relación con esta empresa, esta unidad levantó atestado sobre la rotura de un dique de contención de las balsas de lejías, vertido que alcanzó la ría de San Martín de la Arena.</i>”</p>

Tabla 1.a.4 (Continuación) Ejemplos a escala mundial, europea y nacional de la problemática de los vertidos sobre ríos (Autores varios).

Todos estos ejemplos ponen de manifiesto la problemática nacional e internacional en torno al uso del agua, tanto en calidad como en cantidad. También ha quedado patente la importancia de la industria en esta situación, la cual emite una gran variedad de sustancias peligrosas, y cómo se hace necesaria la inversión de grandes esfuerzos para desarrollar e introducir tecnologías que permitan la minimización del consumo de agua y el tratamiento adecuado de la misma para su máxima reutilización y posterior vertido.

1.a.5. Tendencias de futuro en tecnologías de tratamiento. Tecnologías limpias.

Se puede afirmar que la investigación de hoy es la aplicación industrial del mañana. Por tanto las tendencias actuales en el ámbito internacional sobre investigación y desarrollo de tecnologías de tratamiento de aguas introducirán las mejoras que serán implantadas en los próximos años para la solución de las diferentes problemáticas.

Los resultados de una búsqueda en la base de datos Water Resources durante el periodo 1997-2001, utilizando palabras clave, tales como: “industrial wastewater”, “oxidation”, “biological treatment”, “physical-chemical”, “zero discharge”, “water reuse/recycling”, arrojan las siguientes conclusiones en relación al desarrollo futuro de tecnologías y aplicaciones de las mismas:

Tratamientos biológicos: El desarrollo de las tecnologías de tratamiento biológico se encamina hacia sistemas más compactos con mayor capacidad de carga. Se están estudiando diferentes mejoras acerca de:

- Funcionamiento de los sistemas aerobios y anaerobios de cultivo fijo.
- Uso de biofiltros.
- Uso de cultivos termófilos.
- Eliminación de grasas y aceites.
- Conocimiento del metabolismo y enzimología de la destrucción de contaminantes complejos y refractarios.
- Adición de productos que mejoran la sedimentabilidad de los fangos en sistemas de cultivo en suspensión.
- Uso de membranas en el seno del reactor de fangos activos aerobio o anaerobio y solución de sus actuales desventajas: ensuciamientos, elevados caudales de circulación, materiales, aireaciones, etc.
- Inmovilización enzimática.
- Nitrificación-denitrificación y eliminación de fósforo.
- Adición a los fangos de cepas microbianas selectivas.

- Uso de modelos matemáticos.
- Control en línea del funcionamiento de la reacción biológica mediante sondas electroquímicas: ORP, amonio, nitratos, nitritos, etc.

Las aplicaciones de esta tecnología se dirigen principalmente hacia los sectores textil, paplero, agroalimentario (destilerías, cárnicas, conserveras, lácteas, vino, cerveza) y farmacéutico.

Tratamientos con membranas: El estudio de estas tecnologías, que incluyen la microfiltración (MF), ultrafiltración (UF), nanofiltración (NF), ósmosis inversa (OI), electrodiálisis reversa (EDR) y electrodesionización (EDI) está muy vinculado al reciclaje del agua tratada y de los contaminantes separados del efluente tratado. La nueva corriente de ideas trata de ubicar estas tecnologías allí donde se puede dar un valor añadido al agua tratada o a sustancias que en principio son desechables. Existen varios ejemplos en este sentido:

- Recuperación de cromo y cloruro sódico en la industria del curtido.
- Recuperación de agua de torres de refrigeración, sector minero, textil e industria papelería.
- Recuperación de nitratos para riego en sistemas de abastecimiento.
- Recuperación de desengrasantes en baños de recubrimiento de superficies metálicas.

Estas tecnologías por sí solas no suelen conseguir el grado de concentración económicamente rentable, por ello también se está invirtiendo mucho esfuerzo en la combinación más adecuada con otras tecnologías de concentración. Así se observan combinaciones como las siguientes:

- OI y evaporación multiflash a sequedad, en el sector metalúrgico.
- MF y OI para lavado de botellas de cerveza.
- OI y cristalización en el sector metalúrgico.
- EDR, OI, evaporación/cristalización en el sector metalúrgico.

A estas problemáticas hay que añadir las relacionadas con la mejora de materiales para solucionar los problemas actuales de ensuciamiento, mejorar los caudales de permeado y bajar los precios. Todo ello repercutirá en una extensión importante de la implantación de estas técnicas.

Tecnologías de oxidación: Los estudios sobre oxidación química son poco numerosos en relación a otras técnicas. La tendencia actual es buscar mejores rendimientos de tratamiento utilizando otro tipo de reactivos. Los más mencionados son:

- Ozono, como pretratamiento a etapas biológicas y oxidación de compuestos refractarios.
- Radiación UV.
- Combinaciones binarias y ternarias de ozono, UV y H₂O₂ o Fenton.
- H₂O₂.
- Radiación UV con fenton.
- Fotocatálisis (luz solar o UV) con TiO₂.
- Irradiación con chorro de electrones.
- Oxidación por vía húmeda.

Las aplicaciones donde estas tecnologías tendrán cabida se concretan en efluentes contaminados con componentes refractarios o inhibidores de las reacciones biológicas, tales como vertidos con plaguicidas, sector textil, petroquímica, acuicultura y destilerías, además de los clásicos sistemas de desinfección.

Tecnologías de intercambio iónico: Serán de mayoritaria aplicación sistemas de recuperación de metales y agua sobre efluentes procedentes del sector de acabado de superficies.

Tecnologías electroquímicas: Además de las ya mencionadas tecnologías de membranas que hacen uso de la electricidad, aparecen numerosas citas que hacen referencia al uso de técnicas como: electrooxidación, electrolisis, electrocoagulación, electroflotación, electroadsorción, etc.

La búsqueda de mejoras se enfoca hacia el uso de nuevos materiales para los electrodos, de manera que se consiga una mayor eficacia en su función, alargando la vida de los mismos y disminuyendo los precios.

Las aplicaciones serán muy variadas, introduciéndose en numerosos sectores industriales. Algunos ejemplos pueden ser: sector de tratamiento de superficies, sector minero, curtición y textil.

Tecnologías de adsorción: Aunque los fundamentos sobre el modo de funcionamiento son muy conocidos, la búsqueda actual se centra en el uso de productos más económicos y de fácil obtención, con la mínima manipulación o transformación. Algunos ejemplos de materiales objeto de estudio en la actualidad son: arenas modificadas, vermiculita, carbones de cáscara de coco, carbones derivados de residuos textiles, zeolitas, bentonita, sepiolita en combinación con alúmina, carbones combinados con arcillas, arcillas modificadas, etc.

Las aplicaciones de estos materiales son diversas; se refieren a la eliminación de olores, color en efluentes textiles y curtición, compuestos orgánicos refractarios; y a la mejora de fangos biológicos en industrias papeleras y textiles.

Por otra parte existe un creciente interés por desarrollar una técnica que combine la tecnología de adsorción con técnicas electrolíticas, tratando con ello de conseguir no sólo una retención de los contaminantes sino una destrucción de los mismos, lo que supone alargar los ciclos de reactivación o limpieza del material adsorbente.

Filtros verdes “Wetlands”: Esta tecnología es un ejemplo del interés por simplificar en muchos casos las soluciones a diversas problemáticas de tratamiento. Esta es una manera de facilitar a la naturaleza que suministre el aporte de energía necesario para llevar a cabo la descontaminación de los efluentes.

Las aplicaciones futuras son numerosas, desarrollándose el modelo con efluentes de diferentes procedencias. Como ejemplos se pueden citar: el sector metálico, escorrentías de carreteras y ciudades y aguas de piscifactorías.

Entrando en el ámbito nacional se exponen algunas de las conclusiones sobre las tendencias para el futuro a medio plazo (7 años) extraídas de un estudio Delphi realizado sobre paneles de expertos en el periodo 1999-2001 (OPTI y Ministerio de Ciencia y Tecnología, 2001-2002):

- Las previsiones de demanda de agua estiman que para el futuro a medio y largo plazo (10 y 20 años) las necesidades aumentarán del 15 al 36 %. Por tanto se hace necesaria una política de ahorro de agua para hacer frente a las limitaciones de tal demanda en la que se incluyen medidas tales como la reutilización de aguas residuales y su reciclado, además de un desarrollo educativo e información pública entre otras.
- Se reutilizará el 70 % del agua residual urbana en sistemas de regadío, industriales y servicios municipales. Para ello, se hará uso de las tecnologías siguientes:
 - Tecnologías de control on-line de vertidos.
 - Tecnologías de tratamiento encaminadas a la reducción de costes.
 - Implantación de redes de distribución del agua regenerada económicas y menos agresivas.
 - Tratamientos terciarios y sistemas de desinfección más desarrollados y racionalizados: eliminación de sustancias sólidas (convencionales y avanzadas), desinfección (química, UV, membranas, O₃, campos electrostáticos), eliminación de materia orgánica (oxidación, electroquímicos, mecánicos, absorción,...), desmineralización y sistemas alternativos de generación de energía para tratamiento de aguas.
 - Tecnologías de eliminación de olores.

- Se asignará un coste más real al agua cuyo precio subirá como mínimo a los 2,10 €/m³. Este precio incluirá los costes asociados a su captación, acondicionamiento, distribución y tratamiento. Además se impondrán criterios más restrictivos en la adjudicación de cupos de captación de agua para la industria teniendo en cuenta el nivel de producción. Ambos factores condicionarán también el desarrollo de nuevas tecnologías enfocadas a reducir el consumo de agua reutilizándola. Algunos de los desarrollos esperados afectan a los siguientes aspectos:
 - Reactivos de propiedades avanzadas: coagulantes, floculantes, oxidantes, antiespumantes y polifuncionales capaces de desarrollar su función con menores dosis, siendo además, menos contaminantes y más biodegradables.
 - Tecnologías de membranas: MF, UF, NF, OI y pervaporación (eliminación de VOCs de los efluentes). Membranas más resistentes y de mayor productividad.
 - Tecnologías de tratamiento biológico: uso de cepas microbianas modificadas, cultivos específicos, sistemas avanzados de nitrificación-denitrificación y eliminación de fósforo y biorreactores de membrana.
 - Implantación de tratamientos biológicos en medios naturales (choperas, cañaverales, etc.)
- Se desarrollarán depuradoras compactas adaptadas específicamente a los vertidos de cada sector y a las necesidades de las PYMES, teniendo en cuenta limitaciones de caudal a tratar, espacio disponible, costes de inversión y de mantenimiento.
- Se procederá a la instalación de depuradoras comunes para varias empresas que produzcan vertidos similares.

En los siguientes apartados se comenta con mayor grado de detalle las circunstancias que rodean a los tres sectores industriales particulares, objeto del presente estudio, haciendo especial hincapié en los siguientes aspectos:

- Origen de los vertidos y procesos productivos
- Características de los vertidos.
- Tecnologías convencionales de tratamiento.
- Tecnologías alternativas de tratamiento.

1.b La problemática del sector textil (ramo del agua)

La industria textil española ocupa, en términos de producción, el quinto lugar en Europa tras Alemania, Gran Bretaña, Francia e Italia. En nuestro país existen un total de 8.360 empresas que dan empleo a más de 300.000 personas (Francés J y cols., 1998, 1).

Cataluña y la Comunidad Valenciana se reparten las dos terceras partes de la capacidad productiva nacional. En la Comunidad Valenciana se ubica el 21 % de las empresas nacionales, lo que supone un 15 % del personal ocupado en este sector, así como el 18 % de la facturación y el 26 % de las exportaciones (Francés J y cols., 1998, 1).

El sector textil es, en la Comunidad Valenciana, un pilar importante de la actividad industrial, especialmente concentrado en comarcas situadas en Valencia y Alicante: La Costera, La Vall d'Albaida, El Comtat y L'Alcoià (Francés J y cols., 1998, 1).

Dentro de la Comunidad Valenciana se encuentran representados los siguientes procesos de fabricación textil:

- Hilatura
- Tejeduría
- Acabados
- Géneros de punto y confección.

En general, el sector se compone de empresas de pequeño tamaño, con 19,4 trabajadores de promedio por empresa (Francés J y cols., 1998, 1). Este hecho reduce las posibles opciones estratégicas de las empresas, al hacer más difíciles las decisiones sobre inversiones elevadas en equipamiento y la comercialización del producto, situándolas en desventaja en las relaciones con proveedores y distribuidores, y dificultando la respuesta ante las nuevas exigencias en materia medioambiental que impone la sociedad.

El sector textil se compone de diversos subsectores, cada uno de los cuales con una problemática medioambiental diferente. El más afectado en este sentido es el subsector del ennoblecimiento textil, también denominado “Ramo del Agua”. Dicho subsector forma parte integrante de la cadena de producción, y por tanto influye de manera decisiva en el precio del producto final.

Los costes relacionados con el uso y tratamiento de las aguas residuales influyen en la competitividad de los productos textiles, por lo cual el estudio global de esta problemática es de gran importancia para el futuro del sector.

Estos costes provienen de diferentes conceptos:

- Coste de suministro: El que comúnmente se paga a la compañía que realiza el suministro si este suministro es de red o los costes de inversión, explotación, mantenimiento y autorizaciones si se trata de captaciones propias sobre el subsuelo.
- Coste de acondicionamiento: Normalmente el agua requiere como mínimo de un proceso de ablandamiento con la finalidad de obtener una calidad adecuada que la haga apta para llevarla al proceso productivo.
- Costes de tratamiento: Corresponden a la inversión en la instalación de tratamiento y su explotación para cumplir con los parámetros de vertido indicados en la legislación local. Si el vertido se ha de realizar a cauce público –principalmente ríos de alto valor ecológico– estos costes representan una cantidad importante, puesto que la calidad exigida en los vertidos es extrema, como sucede en diversas zonas de Cataluña.

- Costes de contaminación: Se trata del canon de saneamiento, el cual contempla un fijo según volumen consumido y un variable proporcional al grado de contaminación del efluente.
- Sanciones: Muchas veces se trata de un coste prácticamente fijo, dada la tendencia a no aplicar las medidas correctoras oportunas hasta que la administración lo solicita.
- Costes de materias primas: Los vertidos se hallan contaminados en su mayor parte por restos de materias primas utilizadas en el proceso de fabricación de los hilos y las telas. Por tanto, el hecho de que cantidades significativas de estas materias se pierdan por la alcantarilla supone un consumo adicional de las mismas.

Al problema económico planteado se añade un problema físico comentado ya en otras secciones de esta introducción. La sobreexplotación de los acuíferos ha dado ya la voz de alarma en muchas de las zonas donde los polígonos industriales textiles realizan sus actividades (Comunidad Valenciana), estando muchos de ellos con las reservas al mínimo. Este hecho pone en peligro la continuidad de los procesos textiles ubicados en estas zonas, lo cual obliga a poner en práctica las ideas relacionadas con el reciclaje de las aguas. Estos objetivos requieren para su cumplimiento de tratamientos de las aguas mucho más severos con lo que ello implica en cuanto a inversiones de las instalaciones de tratamiento.

A continuación se describen los diferentes aspectos íntimamente relacionados con la tipología y el entorno de los vertidos del sector textil. Posteriormente se hace una descripción más personalizada en el contexto de la empresa colaboradora en el proyecto desarrollado.

A) Origen de los vertidos y procesos productivos.

• Generalidades

Las diferentes etapas o procesos generales que pertenecen al sector del ramo del agua son (Francés J, 1998, 2; Queralt R y Martínez E, 1998, 1): pretratamientos (encolado, tejido,

chamuscado, desencolado, descrudado, mercerizado y blanqueo), tintura (con colorantes solubles o insolubles), estampación y acabados. La secuencia y particularidades de cada etapa dependen de la naturaleza de la fibra y del tipo de acabado final.

A continuación se describe cada una de estas etapas:

Pretratamientos.

Se distinguen las siguientes fases:

- **Encolado:** Los hilos crudos se sumergen en baños con colas. Estas colas pueden ser de origen natural –almidones– o sintético –alcohol de polivinilo, carboximetilcelulosa o poliacrilatos. Esta etapa tiene como misión proporcionar resistencia al tejido posterior.
- **Tejido:** Constituye la etapa de fabricación de la tela. Se realiza en seco no produciendo ningún tipo de vertido.
- **Chamuscado:** El tejido plano se somete a un proceso de flameado con el que se eliminan cascarillas y pelusas, obteniendo una tela de espesor uniforme. Posteriormente la tela es lavada con agua corriente. En este caso se generan aguas con muy poca o nula contaminación.
- **Desencolado:** Consiste en la eliminación de los excesos de cola utilizada en el proceso de hilatura que mantiene la continuidad y consistencia de la tela. El proceso de desencolado puede ser enzimático o ácido. En el primer caso se utilizan enzimas vegetales y animales que hidrolizan la goma y la solubilizan en el baño. Para mejorar esta etapa se utilizan tensioactivos y secuestrantes. En el segundo caso esta función se consigue con ácido diluido. Los efluentes producidos no son muy importantes en volumen pero sí en carga contaminante con valores elevados de DBO₅.

- **Mercerizado:** Este proceso permite incrementar la resistencia, lustre y la afinidad de los colorantes sobre las fibras, bien sea hilo o tejido. Se impregna en una disolución fría de NaOH manteniendo las fibras estiradas. Posteriormente se lava con agua o una mezcla ligeramente ácida.
- **Descrudado:** En esta etapa se eliminan las impurezas naturales adheridas a las fibras acondicionándolas para las etapas de blanqueo y tintura. Se emplean disoluciones alcalinas con tensioactivos en caliente. En algunos casos el descrudado y el blanqueo se realizan simultáneamente.
- **Blanqueo:** Tiene por objeto la eliminación de las impurezas de tipo leñoso y coloreadas que permanecen en la fibra tras el descrudado. Se persigue asimismo, la obtención de hidrofiliidad en la fibra y un tono blanco suficiente para llevar a cabo una buena tintura o estampación. Los baños contienen agentes blanqueantes como cloro o peróxido de hidrógeno y tensioactivos en medio alcalino. Los vertidos de esta etapa suelen tener una elevada alcalinidad y una toxicidad baja. Si como blanqueante se utiliza cloro la conductividad y los niveles de AOX puede ser también elevada.

Tintura.

En esta etapa la materia textil entra en contacto con una disolución o dispersión de colorante, absorbiéndolo y reteniéndolo en mayor o menor medida. Todo proceso de tintura contempla las siguientes etapas: preparación del baño, transferencia del colorante desde el baño a la tela, fijación del colorante (mediante unión física o química), lavado y aclarado y secado.

Además de los colorantes, los baños contienen una gran variedad de agentes auxiliares necesarios para obtener buenos resultados. Estos agentes se clasifican en: sales, ácidos, secuestrantes, dispersantes, retardantes, tensioactivos, antiespumantes y agentes igualadores.

Los vertidos generados en este proceso surgen de la etapa de lavado y aclarado. El grado de contaminación y volumen del vertido depende de varios factores:

- Tipo de baño: baños con una relación de volumen tela/volumen baño baja generan mayores cantidades de vertidos.
- Grado de fijación del colorante: según la familia química a la que pertenecen, la unión será más o menos fuerte, quedando en el baño un mayor contenido de colorante y contaminación en el segundo caso.
- Tipo de colorante: Dentro de la gama de colorantes solubles existen los de tipo ácido, básico, directo, mordentable, premetalizado y reactivo, cada uno con sus aplicaciones concretas y sus aditivos específicos. En cuanto a los colorantes insolubles en agua la gama se extiende a los de tipo disperso, sulfuroso y tina. Su solubilización se consigue mediante la adición de “carriers” o dispersantes, o agentes reductores. De modo general, los vertidos asociados a los colorantes insolubles son menos biodegradables que los procedentes de colorantes solubles.
- Tipo de lavado y enjuagado: en procesos discontinuos o de agotamiento el lavado también es discontinuo generándose más vertido que en los sistemas discontinuos o de impregnación.

Estampación.

En este proceso se efectúa una coloración localizada sobre la tela, dispuesta generalmente en forma de dibujos. El tratamiento previo necesario para preparar la tela consiste en las siguientes etapas, algunas de ellas ya comentadas: descrudado y blanqueo para proporcionar una buena hidrofiliadad a la fibra, mercerizado para conseguir la afinidad máxima entre la fibra y el colorante y chamuscado para evitar la presencia de fibras sueltas sobre el seno de la tela.

Las etapas a seguir en el proceso de estampación: preparación de la pasta de estampación, estampación (deposición de la pasta y secado) y termofijado (por penetración del colorante, en el caso de los solubles, o por reticulación en el caso de los pigmentos).

En este caso y a diferencia del proceso de tintura el uso de colorantes solubles proporciona unos vertidos con una menor biodegradabilidad que el de pigmentos.

Acabados.

Consiste en la impregnación de la materia textil para modificar su tacto, aspecto y otras propiedades. En función de las propiedades buscadas la composición del baño varía, siendo algunos de los componentes generales los tensioactivos catiónicos y las resinas acrílicas, las cuales dejan en las aguas de lavado unas cargas de DQO muy elevadas.

- **Proceso productivo de la empresa colaboradora.**

La empresa colaboradora es una empresa de tintura, estampados y acabados textiles que centra su actividad en la fabricación de telas y artículos para el hogar, decoración y tiempo libre, entre los que cabe destacar las sábanas, colchas, edredones, fundas nórdicas, visillos, tapicerías, parasoles y artículos de terraza y jardín.

Esta actividad se desarrolla durante 6 días a la semana y 24 horas al día. Las materias primas utilizadas en el proceso constan de tejido de algodón o algodón/poliéster al 50 %.

Las etapas a seguir hasta la obtención del producto final son diversas. A continuación se describe cada una de ellas en relación a la naturaleza de los efluentes generados. Estas etapas en muchos casos son coincidentes con las comentadas con anterioridad, pero reflejan las particularidades propias de una empresa (figura 1.b.1).

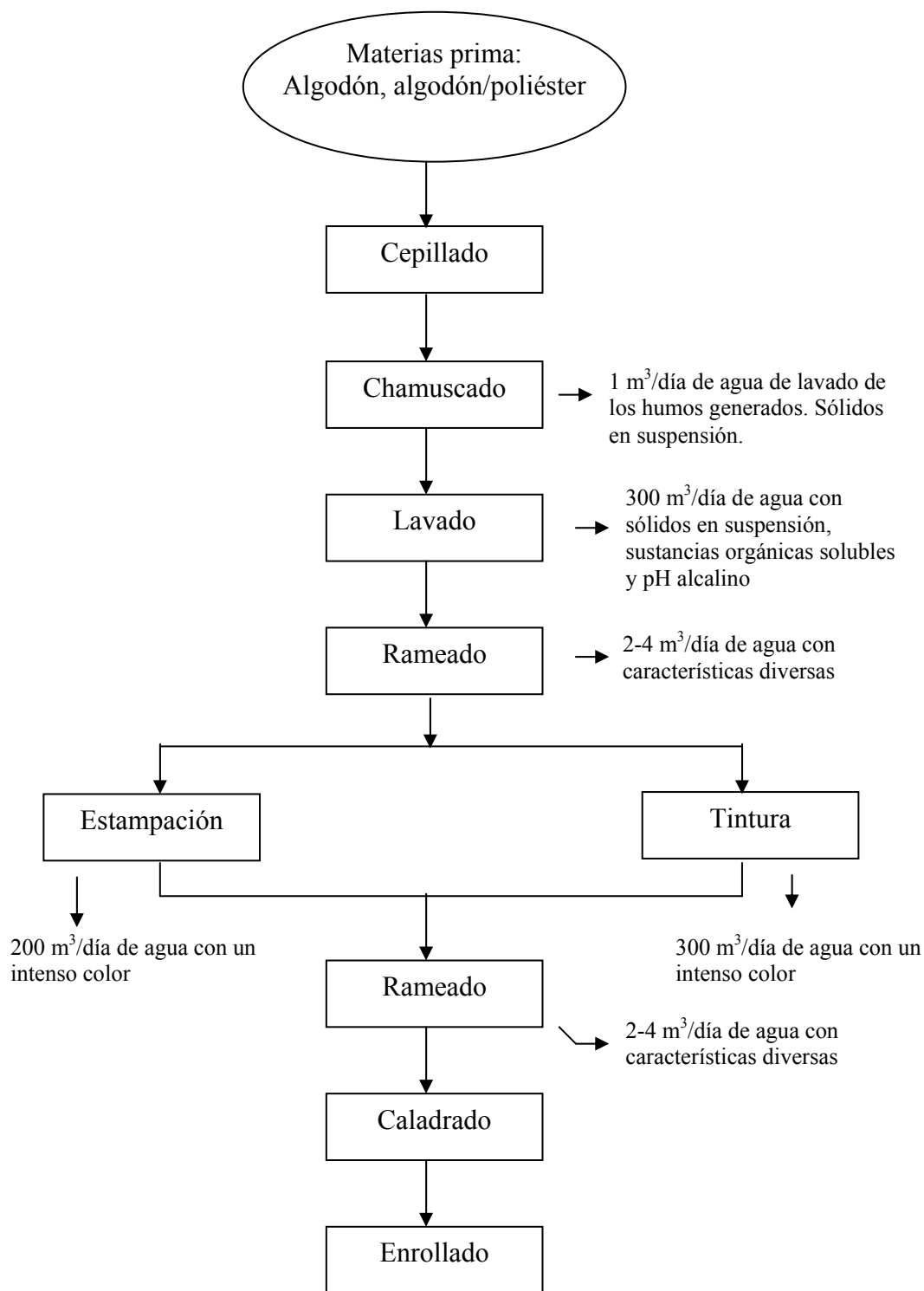


Figura 1.b.1 Esquema del proceso productivo de la empresa textil colaboradora.

Cepillado. Consiste en la realización de un primer desbaste del tejido, con el que se eliminan fibras sueltas e impurezas que acompañan a la misma. Esta etapa no tiene repercusiones en cuanto a la generación de vertidos.

Chamuscado. En esta operación se realiza el quemado parcial del tejido. Esto se consigue colocando una llama de combustión de gas natural cerca de la tela. Así se eliminan restos de fibras que dan un aspecto roto a la tela. Como consecuencia se generan humos que contienen las cenizas de las fibras quemadas. Las aguas que contienen las cenizas atrapadas al humo (lo que se traduce en elevados niveles de sólidos en suspensión) representan una pequeña fracción del efluente final. En términos absolutos puede significar 1 m³/día.

Lavado. Aquí se procede al lavado y blanqueado de la tela mediante el uso de baños de agua a 80 °C que contienen H₂O₂ y NaOH, entre otros agentes. Esta agua es recirculada varias veces por el circuito hasta su evacuación final. El caudal evacuado puede suponer unos 300 m³/día. En este caso la carga orgánica presente varía en gran medida según se trate de tejido de algodón 100% o de tejido de algodón/poliéster 50 %. En el primer caso el agua evacuada presenta valores de DQO en un rango 5.000-7.000 mg O₂·L⁻¹, mientras que en el segundo los valores rondan los 3.000 mg O₂·L⁻¹. Asimismo la concentración de sólidos en suspensión, debido al desprendimiento de restos de fibras y compuestos macromoleculares –pectinas, proteínas, etc.– es notablemente superior en el primer caso. El pH suele ser ligeramente alcalino (entre 8 y 10).

Rameado (o mercerizado). Esta operación consiste en modificar las características de las telas mediante la puesta en contacto en un baño con los aditivos adecuados. Esta etapa, también denominada apresto, aumenta la resistencia de la tela o mejora la adherencia de los colorantes. A continuación se procede al secado de la tela con chorro de aire caliente. El efluente generado en esta etapa es pequeño, en torno a 2-4 m³/día, según la renovación de los baños realizados en un mismo día.

A partir de aquí las telas pueden seguir dos caminos diferentes: estampación o tintura.

Estampación. Consiste en pasar el rollo de tela por una cinta transportadora. A su paso, un conjunto de rodillos en serie cuyo interior está lleno con una fórmula de color (pasta) dosifica el colorante con la forma predeterminada sobre la tela. Esta dosificación se realiza mediante una rasqueta interna al rodillo que empuja la pasta. Una vez estampada, la tela es enrollada en otra bobina, mientras que la cinta transportadora es limpiada en un baño de agua.

Esta etapa es otro foco de vertido importante, con una estimación de producción de 200 m³/día. Este caudal se distribuye en varias operaciones:

- Limpieza de la cinta transportadora durante el proceso de estampación.
- Limpieza de los cilindros y rasquetas, previo a un cambio de color.
- Limpieza de los bidones de formulación de la pasta.

Las características de esta agua se corresponden con unas DQO de 2.000-4.000 y un intenso color.

Tintura. En este caso el rollo de tela pasa por un baño de tintura –ahora líquido y no en pasta–, de modo que toma color en toda su extensión. El agua del baño es renovada cada vez que se realiza un cambio de color. El caudal promedio es de 300 m³/día. Las características del vertido son similares a las procedentes del proceso de estampación.

Una vez la tela ha pasado por la etapa de estampación o tintura, se suceden una serie de etapas comunes aunque diversas según el tipo de acabado final.

Rameado. En este segundo rameado se da el apresto final a la tela. En algunos casos puede consistir en una tintura de tonos claros. Finalmente se procede al secado. El vertido generado en esta operación es de escasa cuantía, también en torno a los 2-4 m³/día.

Caladrado. En esta etapa la tela adquiere las propiedades finales como el brillo y el planchado. En esta operación no hay consumos de agua.

Enrollado. Es la operación final previa al envío al almacén de expedición. En esta operación tampoco se produce ningún tipo de vertido.

B) Características de los vertidos.

Atendiendo a los procesos que se han comentado, la contaminación que es aportada a los efluentes se puede clasificar atendiendo a su origen:

- Eliminación de productos naturales, procedentes de impurezas presentes en las fibras de origen natural.
- Eliminación de productos incorporados de forma provisional en cualquiera de las etapas del proceso.
- Los colorantes y productos auxiliares, que no se han incorporado de forma definitiva a la materia textil, en los procesos de tintura y estampación.
- La limpieza de maquinaria, elementos auxiliares y envases de los procesos de impregnación y estampación.

En este sector la tendencia actual es la de centralizar los diferentes efluentes a una única instalación de tratamiento, aún cuando se establezcan unidades de tratamiento y reciclaje particulares. Esto se debe a la plena compatibilidad entre las diferentes descargas.

De modo general el sector genera caudales muy elevados de vertido (40-300 m³/tonelada de producto acabado) altamente contaminados, con las siguientes características (Nemerov N L y Dasgupta A, 1998; Rott U y Minke R, 1999):

- Alto contenido en materia orgánica, más elevado incluso si existen circuitos internos de reciclaje de agua.
- Bajo nivel de biodegradabilidad, debido a la naturaleza sintética de muchos de los componentes, tanto los de peso molecular elevado como los colorantes.
- Bajo contenido en materias coloidales y en suspensión, por lo que la mayor parte de la contaminación está en forma soluble.
- pH normalmente alcalino.

- Elevado nivel de color, ocasionado por las importantes cantidades de colorantes sin fijar.
- Generalmente no contienen productos tóxicos.
- Son deficitarias en nutrientes.
- Salinidad elevada, por la adición de grandes cantidades de sales en los baños de tintura.
- Temperatura elevada, debida a las elevadas temperaturas de algunas reacciones durante el proceso.
- Ausencia de microorganismos patógenos.
- Presencia elevado de AOX cuando en la etapa de blanqueo se utiliza cloro.
- Altos niveles de fosfatos cuando el agua de proceso es dura y ésta no sufre un proceso de acondicionamiento previo. Este no es el caso de un gran número de instalaciones actuales ni del ejemplo a estudiar con la empresa textil colaboradora, la cual dispone de un sistema de descalcificación como unidad de tratamiento.
- Bajos niveles de nitrógeno en relación a lo necesario para llevar a cabo un tratamiento biológico.

A continuación se muestran algunos datos sobre las características de los vertidos de diferentes instalaciones que reflejan de modo general lo comentado (tabla 1.b.1):

Parámetro	Industria 1	Industria 2	Industria 3	Industria 4
Proceso	Estampación con pigmentos	Desencolado, blanqueo, estampación pigmentaria y con colorantes solubles, tintura y acabados.	Estampación y acabado	Preparación y estampación con colorantes solubles.
Caudal ($\text{m}^3 \cdot \text{día}^{-1}$)	200	2.400	60	240
Caudal medio ($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)	8,3	100	2,5	10
pH	7,4	8,6	6,5	11,2
SST ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	35	130	80	90
DQO ($\text{mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$)	1.190	2.989	7.318	3.010
DBO ₅ ($\text{mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$)	67	1.021	2.720	1.052
Nitrógeno total ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	3,3	10,5	8,5	227
Fósforo total ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	0,2	1,2	1,7	1,1
Conductividad ($\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$)	0,78	2,90	1,80	0,99
Toxicidad (UT)	<2	8	9,2	4
Tensioactivos aniónicos ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	1,1	6	4,6	4,5
Sulfitos ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	7,5	10	<4	<1
Sulfuros ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	16	4	-	<1

Tabla 1.b.1 Características de los efluentes en diversas industrias del sector textil (Francés J y cols., 1998 (3)).

C) Tecnologías convencionales de tratamiento.

En los años 70 se comenzaron a implantar instalaciones de tratamiento fisico-químico de fácil manejo y poca sensibilidad a fluctuaciones en las características de los efluentes. Los resultados del tratamiento, basado en una eliminación importante del color pero en una reducción escasa de la carga orgánica, eran suficientes para permitir el vertido según las disposiciones legales vigentes (Crespi M, 1999, Francés J y cols., 1998 (3)).

En los años 80-90 estos requisitos legales se endurecen y los estudios realizados dan como conclusión que los tratamientos biológicos, en sus diferentes configuraciones, –fangos activados aerobios o anaerobios, filtro percolador, o lagunas de aireación– son más eficientes, consiguiendo reducciones de carga orgánica mayores pero afectando poco a la reducción del color. Esta alternativa se mostró más vulnerable a la variabilidad de las características del efluente de entrada.

En la actualidad, es común la presencia combinada de estos dos tratamientos. Aunque la secuencia normal en tratamientos de aguas urbanas es la de comenzar con una etapa de coagulación-floculación-sedimentación para posteriormente pasar a un tratamiento biológico, las características de los efluentes del sector textil obligan a cambiarla. De este modo se consiguen reducciones importantes de carga orgánica durante la etapa biológica y la eliminación del color en la etapa fisico-química; por otro lado se consigue un consumo inferior de reactivos en concepto de coagulantes y floculantes.

Esta línea de tratamientos es capaz de dar con efluentes de calidad suficiente para ser vertidos a colector, pero rara vez para ser vertidos a cauce público. En algunos casos, pequeñas modificaciones sobre esta secuencia de operaciones permiten recuperar pequeños porcentajes del efluente para algunas operaciones del proceso de productivo, normalmente en etapas de limpieza (procesos secundarios). Estas modificaciones consisten en añadir carbón activo al tanque de fangos activados, o en utilizar etapas de afino con filtros de arena y/o carbón activo, oxidaciones avanzadas con ozono y peróxido de hidrógeno, etc. (Queralt R y Martínez E, 1998 (2)).

Sin embargo, las nuevas necesidades han suscitado la investigación sobre nuevas tecnologías que buscan los siguientes objetivos:

- Mejorar los rendimientos de depuración de los efluentes.
- Aumentar los volúmenes de efluente válidos para su reutilización.
- Abaratar los costes de explotación.
- Disminuir la sensibilidad a las fluctuaciones de las características de los efluentes y con ello reducir al mínimo las necesidades de mantenimiento.

- Reducir las necesidades de espacio para la ubicación de las instalaciones de tratamiento.

D) Tecnologías alternativas de tratamiento.

Normalmente la reutilización de las aguas tratadas exige conseguir una calidad de las mismas elevada: carga orgánica muy baja, ausencia total de color y conductividad media-baja. Esta circunstancia es necesaria si el objetivo es devolver aguas al proceso principal, generalmente el mayor consumidor de agua de la instalación. Es posible que para procesos auxiliares, como es el caso de limpiezas de determinados utensilios y maquinaria los requisitos de calidad del agua sean menores. Aunque normalmente las necesidades en estos casos son pequeñas hay que tenerlas presentes para no caer en gastos innecesarios.

Para conseguir un reciclaje de las aguas (entendido para el proceso principal) se requiere la aplicación de una combinación de tecnologías capaces de alcanzar un grado de descontaminación elevado, mucho mayor del que exigen las ordenanzas municipales para el vertido de las aguas, especialmente cuando se trata de vertidos a colector. El enfoque del trabajo en estos casos es más integrado teniendo en cuenta los diferentes requerimientos de calidad en diferentes puntos del proceso y segregando el efluente tratado a diferentes secuencias de afino. A continuación se enumeran algunas de las combinaciones posibles (R; Crespi M y cols., 1986; Juhera J, 1993, Rott U y Minke, 1999):

1. Fangos activados con o sin carbón activo en suspensión, precipitación-coagulación-floculación, filtración y adsorción.
2. Fangos activados con o sin carbón activo en suspensión, precipitación-coagulación-floculación + sedimentación, biofiltro y ósmosis inversa.
3. Fangos activados con o sin carbón activo en suspensión, precipitación-coagulación-floculación, filtración en arena, adsorción, ultrafiltración-ósmosis inversa y ozonización.
4. Electrocoagulación y ultrafiltración-ósmosis inversa.
5. Precipitación-coagulación-floculación ayudado con ozonización, flotación, filtración en arena e intercambio iónico.

En realidad la etapa de fangos activados presente en muchas instalaciones presenta alternativas. En último término se trata de un tratamiento biológico de una o varias etapas justificables económicamente para cada caso en particular. Así es posible encontrar los siguientes tipos de etapas biológicas:

- Filtro percolador.
- Filtro percolador y fangos activados.
- Canal de oxidación.
- Carrusel.
- Fangos activados con oxígeno puro.

Estas combinaciones no son una secuencia lineal para todo el efluente. Se ha de tener presente que la recuperación de las aguas tratadas ha de efectuarse para un porcentaje que oscila entre el 40 y el 60 %. El resto ha de servir como purga de sales y otros contaminantes que no son destruidos en las etapas de tratamiento. En este sentido la purga puede requerir de tratamientos adicionales para alcanzar las condiciones de vertido. Es el caso de la combinación 3 en el que el agua a reutilizar se pasa por un sistema de filtración tangencial por ósmosis inversa-ultrafiltración. El resto es ozonizada, con la finalidad de eliminar el color residual previamente a su vertido.

La combinación 4 utiliza la electrocoagulación como primera etapa. El efluente resultante de este tratamiento, y dependiendo de cada caso en particular puede ser llevado a una etapa de ósmosis inversa para la obtención de un producto con calidad suficiente para ser reutilizado de nuevo en el proceso.

Cuando la opción consiste en la segregación de efluentes de diferentes etapas del proceso las tecnologías de membrana aparecen con mayor frecuencia, existiendo secuencias de MF, UF, NF y OI con un alto grado de reutilización, no sólo del agua sino también de las materias primas utilizadas en dicha etapa de proceso (Rott U y Minke R, 1999).

1.c La problemática del sector tensioactivos.

La industria de los detergentes mueve cantidades importantes de dinero en el mundo entero. En 1995 se produjeron 3,2 Mt de productos para baño y 4,9 Mt para fenómenos de detergencia (Maes M, 1996). Estas cifras dan una idea de la magnitud del sector.

La fabricación y utilización de tensioactivos constituye una de las causas de contaminación de las aguas por los diferentes efectos que ejerce sobre las mismas. La interacción de estos compuestos con los medios acuáticos responde a varios frentes (Directiva del Consejo 73/404/73; Nemerov N L y Dasgupta A, 1998):

- La formación de espumas genera las siguientes consecuencias:
 - Reducción del contacto del agua con el aire, dificultando la oxigenación.
 - Obstaculización de la fotosíntesis, necesaria para la vida y la flora acuática.
 - Repercusión desfavorable en las diferentes fases de los procesos de depuración de las aguas residuales.
 - Generación de posibles deterioros en las plantas depuradoras de aguas.
 - Aumento del riesgo microbiológico indirecto debido a la posible transmisión de bacterias y de virus.

- Los tensioactivos no iónicos no son completamente biodegradables. Por razones económicas todavía está permitido su uso aun cuando no alcancen el 90 % de biodegradabilidad exigido (Directiva del Consejo 86/94/CEE). Es el caso de los sectores alimentarios y metalúrgicos donde no existen productos alternativos a precios competitivos.

- Aditivos presentes en determinados productos comerciales, como los fosfatos, pueden provocar efectos de eutrofización. Otros componentes como sílice, silicatos y zeolitas de silicoaluminato dificultan los procesos de potabilización de las aguas y la explotación de los recursos marinos (Maes M, 1996).

- La presencia de tensioactivos en la aguas aumenta la solubilidad de moléculas orgánicas apolares, tales como plaguicidas.

La enumeración de los aspectos anteriores deja clara la necesidad de tratar los efluentes que contienen estas sustancias antes de ser vertidas, tanto a cauce público como a colectores.

A) Origen de los vertidos y procesos productivos.

Las posibles fuentes de vertidos que contienen tensioactivos se pueden extraer a partir del estudio del *ciclo de vida* de los productos comerciales. Atendiendo a este criterio el origen de los vertidos se produce en tres puntos:

- **Fabricación:** Es el momento en que se produce la síntesis de la molécula de tensioactivo. Los vertidos en este caso, no representan verdaderamente el problema que estamos tratando, ya que en teoría se trata más de vertidos que contienen a los precursores y a los productos colaterales de estas reacciones.
- **Formulación de productos de limpieza, abrillantadores, higiene y cosmética:** En este momento se produce la mezcla de los ingredientes que dan lugar al producto comercial: productos de limpieza, abrillantadores, cosméticos, etc. En este caso los vertidos sí que contienen tensioactivos, junto con los ingredientes de la mezcla, siendo estos efluentes de naturaleza similar a los efluentes sintéticos estudiados. En algunas empresas incluso este vertido puede estar mezclado con los correspondientes a otras actividades de formulación: plaguicidas, fertilizantes, etc., lo que da una complejidad mayor al mismo (Maes M, 1996). Otros tipos de formulaciones utilizan los tensioactivos por sus propiedades humectantes y de dispersión y emulsión; es el caso de pinturas, tintes, fitosanitarios, abonos, etc. (Maes M, 1996). En ambos casos hablaríamos de vertidos con una naturaleza muy diferente a la que se ha estudiado.

Los puntos que originan vertidos con tensioactivos dependen del estado físico del producto formulado; así, en el caso de productos sólidos, los vertidos proceden del

lavado de los tanques de mezcla y de los circuitos que llevan las materias primas y los productos intermedios a las fases siguientes del proceso. Este lavado se produce cuando se cambia de formulación o cuando se dan averías en alguno de los equipos. Sin embargo, en el caso de líquidos y pastas el transporte o bombeo de los mismos suele requerir el uso de bombas de pistón debido al poder corrosivo y abrasivo de sus ingredientes (Vernier J, 198?). Este mecanismo supone un nivel alto de fugas y goteos que hay que añadir a las mencionadas etapas de lavado.

Otros puntos de vertido posibles son:

- Limpieza de exteriores: equipos, suelos, paredes, etc.
 - Limpieza y enjuague de envases, tanto de materias primas como de materias acabadas, que puedan estar defectuosos.
 - Aguas procedentes de laboratorios.
 - Agua de escorrentía procedente de lluvias.
 - Aguas procedentes de las torres de lavado de emisiones atmosféricas.
 - Aguas procedentes de la limpieza de las ropas de los empleados.
- **Utilización:** La gran cantidad de aplicaciones que tienen los tensioactivos da lugar a una gran variedad de situaciones en las que se generan vertidos de los mismos (Maes M, 1996):
- Galvanoplastia: baños de desengrase, electropulido, vibración, fosfatado, esmaltado, deposiciones electrolíticas, etc.
 - Textil: baños desescolado-descrudado, blanqueo, tintura, etc.
 - Curtición.
 - Reciclado de materiales tales como el plástico.
 - Lavanderías industriales (Nemerov N L y Gasgupta A, 1998).
 - Lavaderos de coches
 - Usos domésticos.

A nivel nacional el sector de la formulación de este tipo de productos tiene un peso importante en el tejido industrial. Esta importancia se puede medir evaluando el número de empresas y el número de trabajadores ocupados en ellas (figura 1.c.1). Estos valores, comparados en el seno del sector industrial químico dan una idea del importante peso que representa la formulación de productos que contienen tensioactivos (figura 1.c.2).

En resumen podemos decir que a lo largo de este último decenio un 28 % de las empresas y el 19 % de los trabajadores de la industria química corresponden a este sector. Esta diferencia en los dos parámetros demuestra la tendencia a que sean empresas de pocos trabajadores (figura 1.c.3). De hecho entre un 80 y 90 % corresponden a empresas con menos de 20 trabajadores.

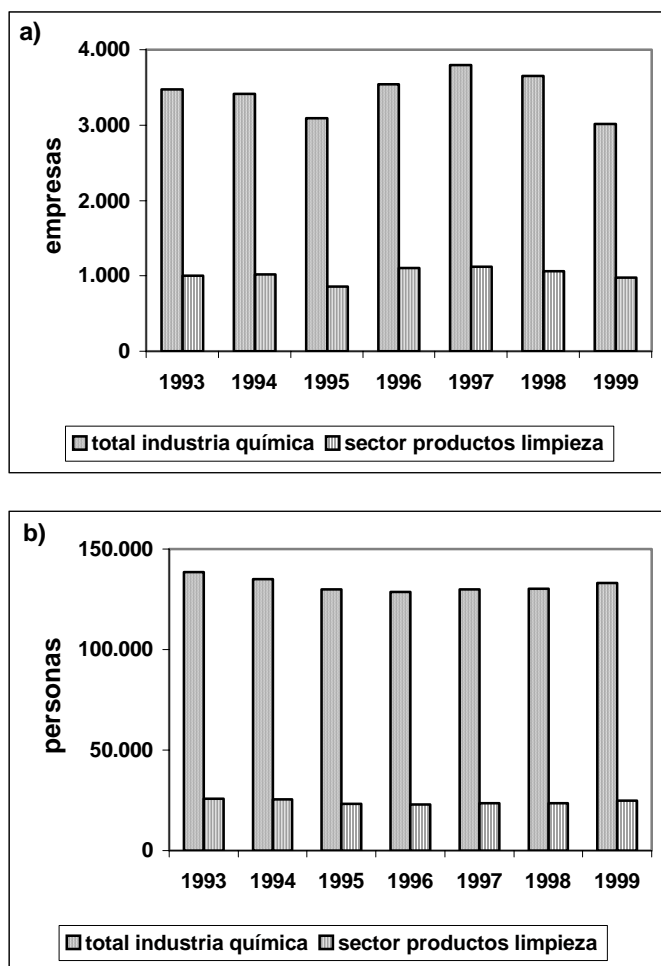


Figura 1.c.1 Comparación del número de empresas (a) y trabajadores (b) dedicadas a la fabricación de productos de limpieza, abrillantamiento, belleza e higiene dentro del sector químico a lo largo del período 1993-1999 (INE, 2001).

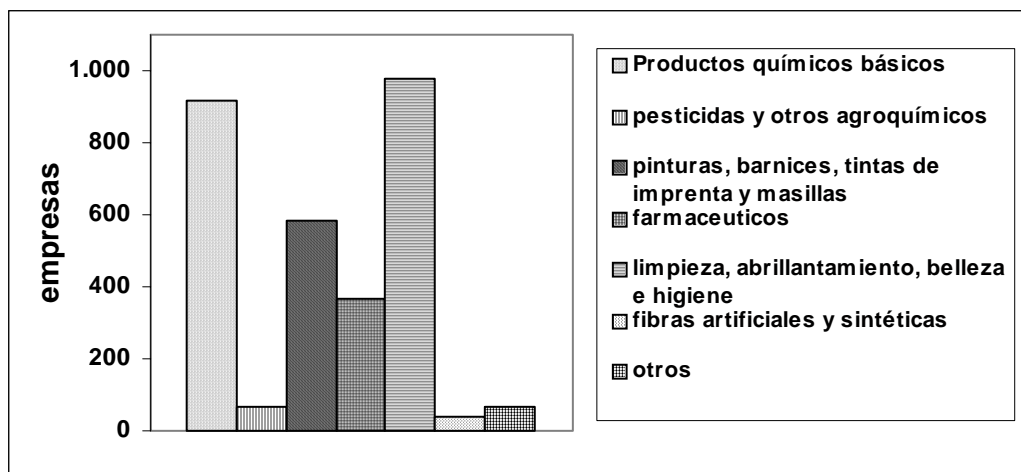


Figura 1.c.2 Comparación del número de empresas entre los diferentes subsectores implicados en el sector en el año 1999 (INE, 2001).

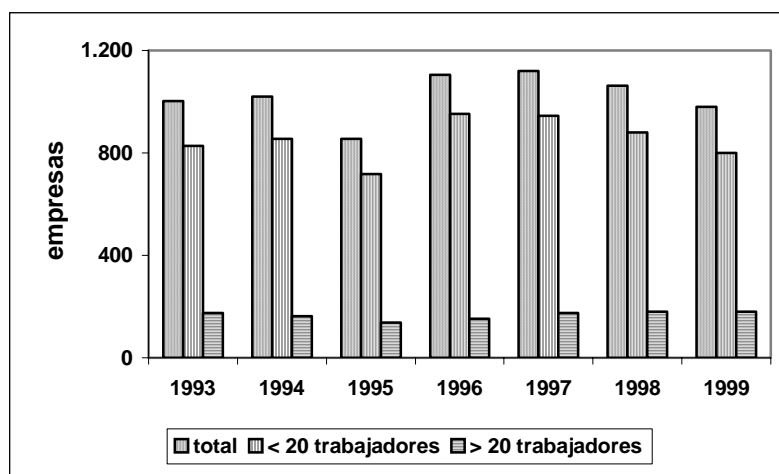


Figura 1.c.3. Comparación del número de empresas con más y menos de 20 trabajadores dedicadas a la fabricación de productos de limpieza, abrillantamiento, belleza e higiene a lo largo del periodo 1993-1999 (INE, 2001).

El proceso productivo de la formulación se caracteriza por mezcla de diversas sustancias (Vernier J, 1987; Maes M, 1996):

- **Tensioactivos:** normalmente aniónicos (sulfonatos de alquibenceno, sulfatos de alquileter, alquilsulfonatos) y no iónicos (alcoholes etoxilatos). En menor cuantía aparecen los tensioactivos catiónicos; tal es el caso de los suavizantes; y en casos aislados aparecen determinados tensioactivos anfóteros.
- **Sales minerales:** principalmente constituidas por polifosfatos, silicato sódico y perborato sódico.
- **Adyuvantes:** carboximetilcelulosa, azulantes ópticos, perfumes, etc.
- **Mojantes y agentes alcalinos:** sosa cáustica (NaOH), metasilicato de sodio ($\text{NaSiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), carbonato de sodio (Na_2CO_3), fosfato trisódico ($\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), bórax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$).
- **Agentes secuestrantes de cationes Ca^{2+} y Mg^{2+} :** pirofosfato sódico ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$), tripolifosfato de sodio ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$), citrato sódico, zeolita, sal tetrasódica de EDTA.
- **Sistemas de blanqueamiento:** en contacto con el agua generan peróxido de hidrógeno que descompone para dar O_2 , como ejemplo citamos la reacción del borato sódico:



Otros sistemas de blanqueamiento basan sus efectos en la acción de moléculas que contienen cloro.

- **Enzimas:** Lipasas, proteasas y fosfatasas que ayudan en los fenómenos de detergencia degradando la suciedad.

La mezcla de estas sustancias se prepara de distinta manera según la presentación física del producto final. Las principales son las de polvo, pasta o líquido. La formulación de los productos líquidos o pastosos consiste simplemente en la mezcla en disolución acuosa de sus componentes. La de los productos en polvo es algo más compleja. A lo largo del proceso clásico los ingredientes se encuentran diluidos en agua, luego, mezclados se transforman en pasta. Esta pasta se lleva a lo alto de una torre atomizadora desde la cual se atomiza y pulveriza en su caída descendente. Una corriente de aire caliente ascendente seca la pasta dando lugar a la formación de partículas porosas que se apilan formando un lecho de polvo (figura 1.c.4).

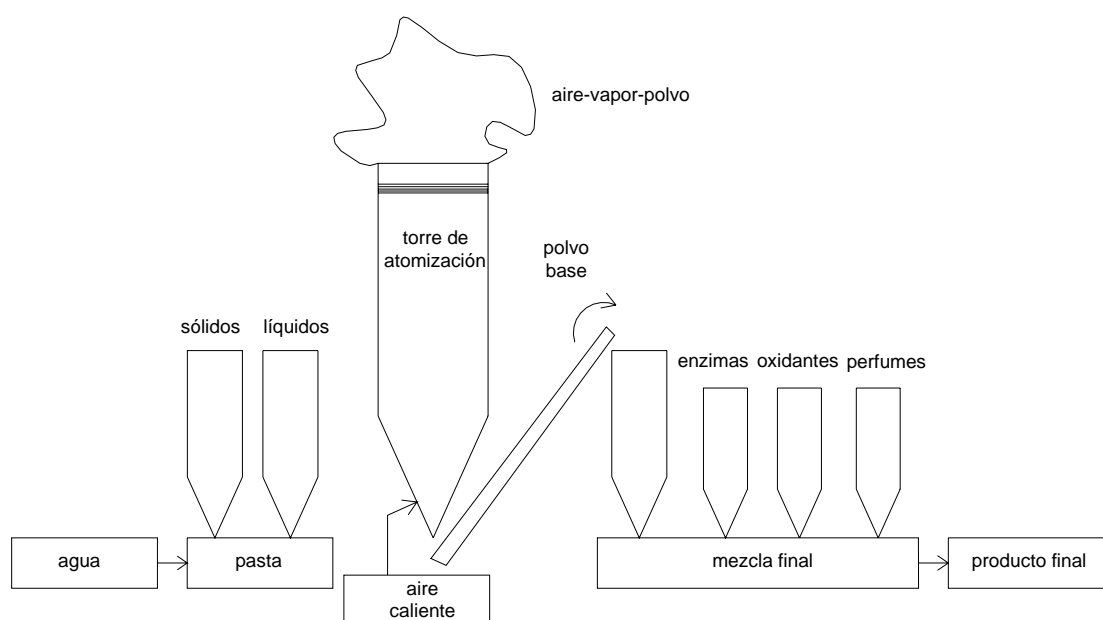


Figura 1.c.4 Proceso clásico de formulación de detergentes en polvo (Maes M, 1996).

En la *tecnología micro* los granos de polvo son rellenos de líquido y luego comprimidos en máquinas.

Tecnologías más avanzadas permiten la mezcla de los ingredientes en seco, evitando o reduciendo la importancia de la etapa de atomización, que es sustituida por una etapa de densificación (figura 1.c.5). De este modo se consigue reducir en buena medida la densidad aparente del gránulo. Por otra parte, la ausencia parcial o total de agua en el proceso

permite la introducción de ingredientes más eficaces. Tal es el caso del percarbonato de sodio, agente blanqueante basado en oxígeno más activo que el habitual perborato sódico; un acelerador de blanqueamiento catalizador de oxidación a base de sales de manganeso, activo a temperatura ambiente; una zeolita antical muy eficaz y un conjunto de potentes enzimas. Estas modificaciones se traducen en una reducción de un 80 % en el consumo de energía y de rechazos atmosféricos, un ahorro de agua de 0,2 m³/t de producto acabado y una disminución de 25-35 % en los desechos subsiguientes de cartón y plástico procedente del empaquetado.

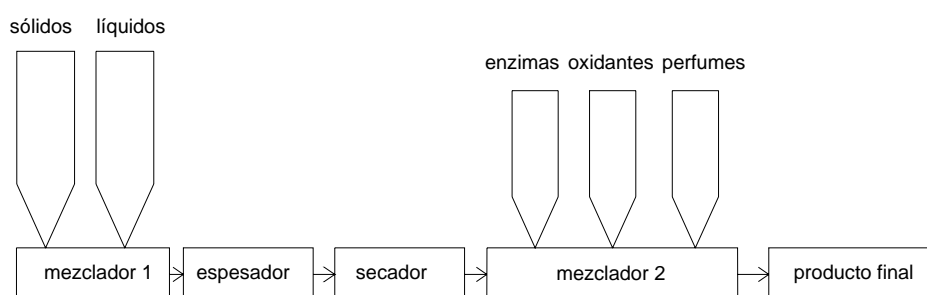


Figura 1.c.5 Proceso moderno de formulación de detergentes en polvo (Maes M, 1996).

B) Características de los vertidos.

La composición química de las aguas va a depender en gran medida de la formulación que posean los productos finales, y del tipo de presentación, ya que estos dos factores condicionan el tipo de proceso y en consecuencia las vías de origen de vertido (Tabla 1.c.1). En cualquier caso la presencia de tensioactivos, mayoritariamente aniónicos y no iónicos, será una constante, así como la de sólidos en suspensión procedentes de los aditivos que acompañan a la formulación.

Producto		Composición (%)				
Aplicación	Presentación	Aniónicos	Anfóteros	Catiónicos	No iónicos	Otros
Activador detergente ropa	sólido	5-15	-	-	<5	15-30 fosfatos, enzimas
	líquido	-	-	-	5-15	H ₂ O ₂
Lavavajillas	líquido	15-30	5-15	-	<5	-
	líquido	15-30	<5	-	5-15	Conservantes
	líquido	15-30	<5	-	5-15	Conservantes
	sólido	-	-	-	<5	15-30 fosfatos, 5-15 H ₂ O ₂
	sólido	-	-	-	<5	Policarboxilatos, 15-30 fosfatos, H ₂ O ₂ , enzimas
	líquido	>30	<5	-	5-15	-
	líquido	5-15	-	-	<5	Conservantes
	líquido	5-15	-	-		Conservantes
Limpiador hogar	líquido	<5	-	-	5-15	Conservantes
	líquido	-	-	1-5	1-5	-
Detergentes ropa a mano	líquido	5-15	-	-	<5	15-30 fosfatos, conservantes
	sólido	5-15	-	-	<5	15-30 fosfatos
	líquido	15-30	-	-	<5	Amida de coco, Conservantes
	sólido	5-15 0-5 jabón	-	-	-	-
Suavizantes	líquido	-	-	5-15	<5	Conservantes
	líquido	-	-	15-30	-	Conservantes.
	líquido	-	-	15-30	-	Conservantes.
Detergente lavadora	sólido	15-30 <5 jabón	-	-	5-15	3 zeolitas, policarboxilatos, enzimas

Tabla 1.c.1 Composición de distintos productos comerciales de aplicación doméstica (elaboración propia).

Las características de los vertidos asociados a cada una de las aplicaciones presentan notables diferencias. Así, las aplicaciones en tratamiento de superficies van a dar lugar a vertidos que además de contener tensioactivos también van a presentar metales en cantidades que superan a la de tensioactivos, en la industria textil los vertidos irán acompañados de cantidades importantes de tintes, y en las lavanderías industriales los vertidos contendrán todas aquellas sustancias que han sido eliminadas de la ropa sucia (tabla 1.c.2), obteniéndose aguas alcalinas, turbias con color y altas cargas de materiales orgánicos y sólidos en suspensión (Nemerov N L y Dasgupta A, 1998).

Parámetro	Valor (mg·L ⁻¹)	
	A	B
pH	10,3	-
Alcalinidad total	511	-
DBO ₅	1.860	1.300
DQO	-	5.000
SST	2.114	1.000
SSV	1.538	-
Aceites y grasas	554	1.100
Pb	-	4,5
Zn	-	3,0
Cu	-	1,7
Cr	-	0,88
Ni	-	0,29
Cloroformo	-	3,3
Benceno	-	2,5
Percloroetileno	-	9,1
Tolueno	-	5,2

Tabla 1.c.2 Composición de vertidos procedentes de lavanderías industriales: A) De Rudolfs, 1954; B) Van Gils y cols., 1984; (ambos en Nemerov N L y Dasgupta A, 1998).

C) Tecnologías convencionales de tratamiento.

En la actualidad predominan los sistemas de tratamiento por destrucción y separación, estando poco implantados sistemas de reciclaje de materias primas. Esta destrucción se consigue por métodos biológicos, físico-químicos o combinaciones de ambos. Así, se dan secuencias de carbón activo seguido de coagulación-precipitación (Weinberg H y Narkis N, 1987; Adachi A y cols., 1990; Cecen F, 1992); coagulación floculación (FeCl₃) seguido de filtración en lecho de arena y lecho de carbón activo granular; fangos activos con aireación prolongada (Gerike P y Fischer W K, 1978; Cook K A, 1979), solos o precedidos de precipitaciones químicas.

D) Tecnologías alternativas de tratamiento.

Existe una amplia gama de tecnologías experimentadas sobre efluentes que contienen tensioactivos, tanto de recuperación como de destrucción o separación:

- Recuperación:
 - Ultrafiltración y stripping con aire (Gadelle F y cols., 1996; Lipe K M, 1996).
 - Ósmosis inversa/nanofiltración, mediante el uso de membranas de naturaleza aniónica o cerámica (Chapman-Wilbert, M y cols., 1998; Yeom C K y cols., 1998). En este sentido existen plantas piloto. La recuperación de estos productos se puede dirigir a cabecera de proceso si se trata de empresas formuladoras de detergentes o se puede reutilizar en su aplicación final, como es el caso de la descontaminación de suelos contaminados (Oma K H y cols., 1993; Ang C C y Abdul A S, 1994).

- Destrucción o separación. En este caso el abanico de posibilidades es mayor, destacando:
 - Sistemas de adsorción: Carbón activo, resinas poliméricas, carbón procedente de residuos textiles, arcillas, bentonita (Perineau F y cols., 1982; Allali-Hassani M y cols., 1990; Smolin S K y cols., 1991; García-Delgado R A y cols., 1992; Smolin S K y cols., 1992; Xu S y Boyd S A, 1995).
 - Sistemas de oxidación: Ozono, utilizado para aumentar la biodegradabilidad de los contaminantes más refractarios como son los de naturaleza no iónica (Narkis N y Scheneider-Rotel M, 1980); UV y TiO₂ seguido de tratamiento biológico anaerobio; fotodegradación con luz visible y TiO₂/ZnO (Tanaka S y Ichikawa T, 1993; Hidaka H y cols., 1994); biológicos controlados por cepas bacterianas específicas (Gerike P y Fischer W K, 1978; Cook K A, 1979; Sykes R M y Rubin A J, 1979; Hales S G y cols., 1986).

1.d La problemática del sector tratamiento de superficies (vertidos con nitratos).

El sector del metal acoge en España a unas 140.000 de empresas distribuidas en una gran cantidad de subsectores o áreas de producto (INE, 2003). Según la clasificación CNAE-93 existen 9 clases y en el proceso productivo de prácticamente cada una de ellas se contemplan etapas de decapado, algunas de ellas con ácido nítrico:

- Metalurgia
- Fabricación de productos metálicos excepto maquinaria.
- Construcción de maquinaria y equipos mecánicos.
- Fabricación de maquinaria de oficina y equipos informáticos.
- Fabricación de maquinaria y material eléctrico.
- Fabricación de material electrónico.
- Fabricación de instrumentos de precisión, óptica y similares.
- Fabricación de automóviles y remolques.
- Fabricación de otros materiales de transporte.

El volumen de personas ocupadas representa el 35 % de la ocupación en industria. Las comunidades de Cataluña, País Vasco y Madrid ocupan puestos destacados en el nivel de ocupación (53 %) no habiendo tendencias de cambio en los 4 últimos años (INE, 2003). La Comunidad Valenciana, Galicia y Andalucía presentan tasas similares en torno al 7 % cada una (tabla 1.d.1).

En la Comunidad Valenciana el sector metalmecánico es uno de los principales sectores productivos de la Comunidad Valenciana, ya que genera el 21 % del valor añadido bruto de la industria valenciana, ocupa alrededor del 25 % de los empleados y representa el 31 % del Comercio exterior de la comunidad valenciana (Cerveró M, 2001).

	1999	2000	2001	2002
Andalucía	76.925	78.400	82.356	79.975
Aragón	56.100	64.800	63.931	58.800
Asturias (Oviedo)	28.425	33.100	36.188	35.100
Baleares	8.300	6.200	6.875	6.175
Canarias	7.700	8.900	8.950	8.650
Cantabria (Santander)	17.800	19.800	19.450	18.825
Castilla y León	58.500	63.900	62.581	56.050
Castilla-La Mancha	24.300	24.800	21.975	23.825
Cataluña	281.525	284.575	311.231	310.144
C.Valenciana	78.400	85.000	84.581	85.700
Extremadura	6.800	7.400	6.725	6.125
Galicia	62.950	61.100	67.119	77.475
Madrid	136.725	148.675	144.000	130.444
Murcia	15.200	14.400	14.850	20.375
Navarra	38.725	38.800	37.413	34.550
País Vasco	146.650	151.550	160.975	163.588
Rioja, La (Logroño)	8.100	8.900	9.225	9.175
Ceuta y Melilla	100	200	275	250
ESPAÑA	1.053.225	1.100.500	1.138.700	1.125.225

Tabla 1.d.1 Evolución del número de personas ocupadas en el sector metal-mecánico en el periodo 1999-2002. Distribución por Comunidades Autónomas (INE, 2003).

En cuanto al área de tratamiento y revestimiento de metales la evolución del número de empresas a nivel nacional presenta ligeros altibajos, pero con un valor promedio relativamente constante. El tamaño de las empresas es pequeño, con una inmensa mayoría (80-85 %) en la que cuentan con menos de 20 trabajadores (INE, 2003). Sin embargo en el periodo 1998-2002 ya se observa una tendencia hacia el crecimiento de las empresas, lo que a su vez se manifiesta en el número de trabajadores involucrados en este sector (tabla 1.d.2).

Año	número de empresas	Menos de 20 ocupados	20 o más ocupados	Total de personas ocupadas
1993	1422	1229	193	15.562
1994	1600	1418	181	17.777
1995	1456	1229	227	17.790
1996	1608	1388	220	18.706
1997	1662	1430	232	20.572
1998	1716	1413	303	22.469
1999	1532	1223	310	22.878
2000	1843	1503	340	25.176
2001	1762	1429	334	25.954

Tabla 1.d.2 Evolución en el número de empresas y su tamaño en el periodo 1993-2001 (INE, 2003).

El volumen de producto fabricado a nivel nacional generado por cada uno de los tipos de revestimiento de metales muestra tendencias ascendentes prácticamente en todos los casos (tabla 1.d.3). El importe neto de la cifra de negocio del área de tratamiento y revestimiento de metales supone un 4 % respecto del total del sector metal-mecánico (INE, 2003).

En la Comunidad Valenciana se estima que el número de empresas dedicadas al tratamiento y revestimiento de metales está en torno a las 500, incluidas las que se dedican exclusivamente a esta actividad y aquellas difíciles de catalogar por utilizar este proceso como una pequeña etapa más del proceso productivo global (Lloret G, 1992).

	Volumen de producto fabricado (miles de €)					
	1997	1998	1999	2000	2001	2002
Por inmersión en metales fundidos	74.647	94.422	116.993	166.656	183.031	174.861
Por proyección térmica	13.335	10.946	11.277	10.429	13.475	10.690
De cinc por galvanizado electrolítico y procedimientos químicos	51.673	72.477	75.437	83.138	90.557	88.237
Otros revestimientos (níquel, cobre, cromo, etc.)	85.555	101.086	134.119	166.157	129.354	128.566
Plastificación	25.643	31.460	30.374	38.359	38.173	26.947
Otros revestimientos (fosfatación, etc)	31.017	31.056	23.517	37.295	43.369	60.810
Tratamientos térmicos distintos del revestimiento metálico	59.642	73.451	74.988	81.478	86.243	92.179
Pintura, barnizado	250.175	313.747	371.593	422.431	445.976	406.589
Anodización	58.180	69.517	79.819	98.484	105.964	115.268
Recubrimiento al vacío (CVD/PVD)	10.413	9.724	9.458	11.099	15.709	12.575
Otros tratamientos de superficies metálicas	119.621	144.874	181.957	193.483	225.794	296.634

Tabla 1.d.3 Evolución del volumen de producto fabricado según los diferentes tipos de tratamiento y revestimiento metálicos en el periodo 1997-2002 (INE, 2003).

A) Origen de los vertidos y procesos productivos.

La operación de decapado con ácido nítrico, origen de los efluentes que se van a estudiar en el presente proyecto, esta muy implantada en el sector de tratamiento y revestimiento de superficies metálicas, utilizándose en el pretratamiento de piezas constituidas por diferentes metales o aleaciones, principalmente el latón, con el fin de eliminar los restos de óxidos e impurezas, generadas durante el proceso de conformado.

Una vez la pieza metálica ha sido decapada se lleva a cabo una operación de enjuague con agua limpia para eliminar restos de ácido que pudieran haber quedado adheridos por capilaridad a la pieza, y como consecuencia de ello contaminar baños de etapas posteriores.

En ocasiones la etapa de decapado se realiza en varias fases, con una secuencia de baños constituidos por una mezcla de ácidos: nítrico seguido de sulfo-nítrico, por ejemplo (figura 1.d.1). Esta secuencia da lugar, obviamente, a la aparición de enjuagues con diferentes composiciones.

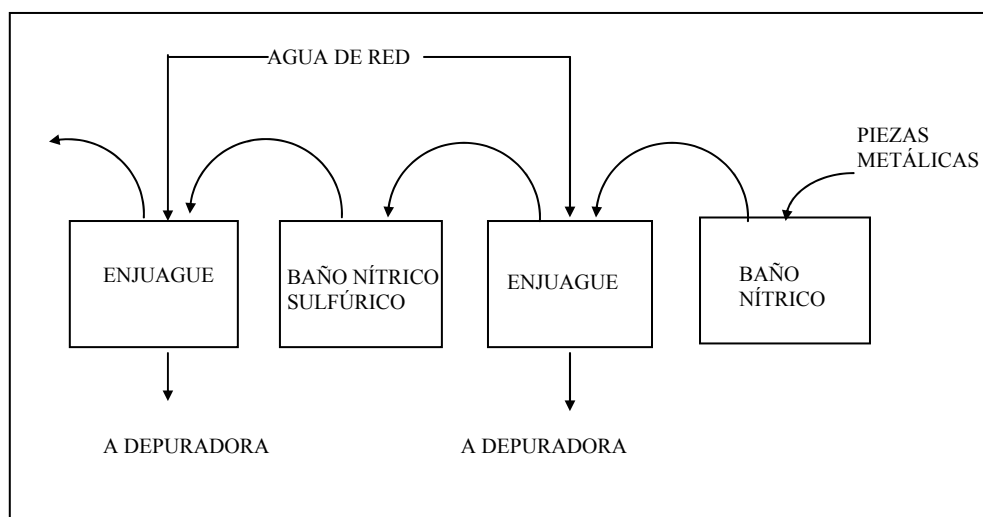


Figura 1.d.1 Esquema general de generación de vertidos en las etapas de decapado de piezas metálicas.

El baño de ácido nítrico utilizado en la etapa de decapado no suele agotarse, ya que el caudal de baño que se pierde por arrastre a los enjuagues posteriores se repone con ácido nuevo. El problema medioambiental se presenta, principalmente, en los enjuagues, donde hay una entrada de agua limpia a un caudal importante, debiendo depurar el agua de salida por contener los siguientes contaminantes: acidez, metales pesados como Cu^{+2} , Zn^{+2} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , DQO, aceites y aniones como Cl^- , SO_4^{2-} y NO_3^- .

Sin embargo, en ocasiones y según el tipo de piezas procesadas, los arrastres pueden ser de pequeña magnitud dando lugar a un baño agotado que debe ser gestionado. Este baño

presenta las mismas características químicas que el enjuague pero más acentuadas en todos los aspectos, mayor acidez y mayor concentración en metales y en aniones.

Una situación intermedia es la de los enjuagues racionalizados, normalmente dos o tres etapas de enjuague a contracorriente combinado a veces con enjuagues estancos que permiten la recuperación de las materias primas de los baños (figura 1.d.2). El bajo caudal necesario para conseguir la dilución requerida de los componentes del baño sobre las piezas da lugar a una concentración de las especies presentes notablemente mayor que en el enjuague común.

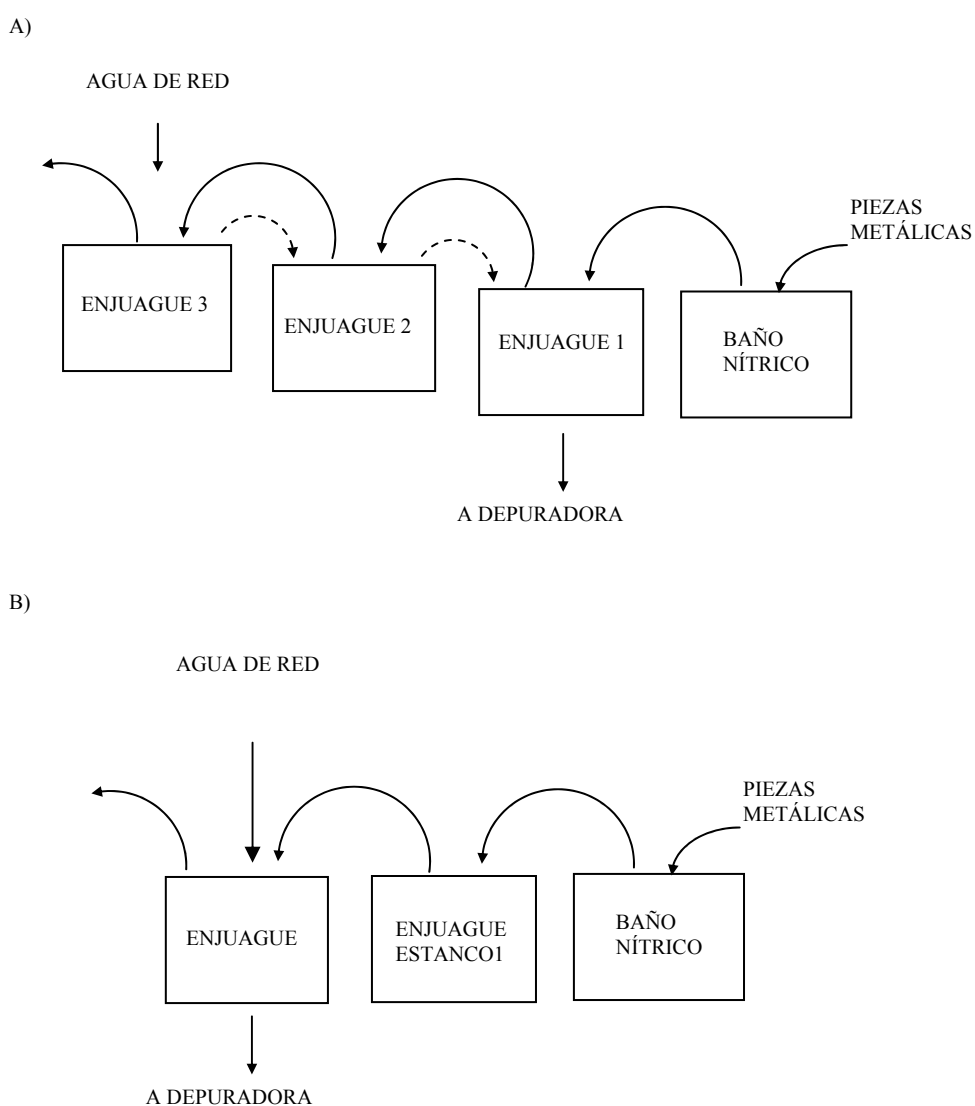


Figura 1.d.2 Esquema general de enjuagues racionalizados: a) enjuague en cascada a contracorriente; b) enjuague estanco.

La química del decapado de latón.

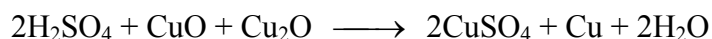
El uso de ácido nítrico en las operaciones de decapado se da ante un buen número de metales y aleaciones. Es el caso de los aceros inoxidables, el aluminio (cuando hay presente al menos 1% de silicio) y sus aleaciones, el titanio, las aleaciones de cobalto y níquel, las de plata, las de magnesio, el zirconio, y el cobre y sus aleaciones, entre ellas el latón, objeto de nuestro estudio. Este ácido, aunque es principalmente utilizado en baños de decapado también se encuentra en algunos baños de desengrase y de activado (Metal finishing, 1998).

En ocasiones, se utiliza mezclado con otros ácidos, tales como el sulfúrico, clorhídrico, crómico o fluorhídrico, y otros ingredientes, dependiendo del tipo de metal a tratar.

En teoría el decapado de latón sigue dos etapas, una de predecapado y otra de decapado, bien brillante o mate. Este hecho condiciona la formulación final de los baños y por tanto la composición de los efluentes generados.

El tratamiento convencional de decapado de aleaciones de cobre, como es el caso del latón, se realiza con disoluciones de ácido sulfúrico (Machu W, 1964 y American Society for metal, 1982). Este ácido consigue eliminar el óxido cuproso (Cu_2O) de color salmón, poco soluble, y el óxido cúprico (CuO) de color negro y soluble que recubren las piezas.

Las reacciones que tienen lugar son las siguientes:



Con el zinc presente en la reacción suceden reacciones análogas.

El cobre metal que no reaccione con el ácido se depositará sobre la superficie y será eliminado en los enjuagues posteriores.

El óxido cuproso provoca depósitos, con zonas mates y rojizas, de ahí que se necesite la adición de un oxidante en forma minoritaria, como pueden ser el agua oxigenada, el sulfato férrico, el ácido nítrico, fosfórico o crómico.

En la práctica, muchas empresas prefieren utilizar el ácido nítrico en solitario, no sólo como oxidante sino también como decapante, especialmente en los casos de acabado mate. Para ello el tiempo durante el cual las piezas están sumergidas no supera los 3-5 segundos. Las reacciones que tienen lugar, aun siendo similares a las ya comentadas cuando se utiliza ácido sulfúrico, dan lugar a productos diferentes, tales como óxido nítrico:



B) Características de los vertidos.

Las características de los vertidos dependen del sistema de enjuagues utilizado en cada etapa. Así se obtendrán elevados caudales y concentraciones de contaminantes bajas cuando se trate de sistemas de enjuague poco racionalizados, con una mayoría de enjuagues simples y con un bajo control de caudal de los mismos. En cambio en sistemas más racionalizados (de implantación progresiva en la industria española) con enjuagues dobles, triples combinados con enjuagues estancos, los caudales serán inferiores y las concentraciones mayores. Este procedimiento supone por otra parte la recuperación de parte de las materias primas, lo que repercute en una necesidad menor de tratamiento (Rocafí V y cols., 2001).

Las características de los vertidos también dependen de cómo esté planteada la instalación de recogida y canalización de la fábrica en concreto que desarrolle su proceso. Es bastante común la agrupación de efluentes con características compatibles según el tratamiento de depuración al que van a ser sometidos. Así, es habitual agrupar por una parte aquellos enjuagues que contengan cromo hexavalente para someterlos a un tratamiento de reducción y precipitación; por otra aquellos que contengan cianuros, para llevar a cabo una etapa de oxidación y por último agrupar el resto de enjuagues según su nivel de pH, por un lado los ácidos y por otro los alcalinos (Hartinger, 1994).

Por tanto, actualmente es difícil atribuir las características físico-químicas de los enjuagues de una etapa a las de un efluente, ya que los primeros pierden su identidad antes de llegar a una unidad de tratamiento. Sólo en empresas más avanzadas donde los conceptos de reciclaje están presentes se puede plantear una segregación de efluentes al nivel de etapa de proceso.

Los contaminantes presentes en estos enjuagues son mayoritariamente: metales disueltos en unos niveles muy variables, –zinc y cobre, $0,5-2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, plomo, níquel, hierro por debajo de $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, normalmente procedente del paso de piezas de materiales diferentes en la misma o en otras líneas de fabricación similares–; aniones tales como nitratos, $1-8 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, sulfatos, $0,5-5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ y cloruros, $0,1-0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, mezclados también por la misma razón que los metales.

En general, los baños de nítrico y sulfo-nítrico no suelen generar efluentes, esto se debe a los considerables volúmenes de arrastre que se transportan junto a las piezas hacia los enjuagues que impiden su agotamiento y que deben ser rellenados continuamente. Sin embargo, cuando las etapas de enjuague están perfectamente optimizadas y las pérdidas son mínimas es fácil que los baños acumulen metales, alcanzándose su agotamiento, momento en el que han de ser tratados convenientemente.

En cuanto a las características de los mismos, éstas serán similares a los efluentes procedentes de los enjuagues, pero con unas concentraciones más elevadas de todas las sustancias comentadas con anterioridad, además de DQO originada por restos de aceites arrastrados de las etapas previas de desengrase y por aditivos orgánicos añadidos a la formulación o regeneración de los baños.

C) Tecnologías convencionales de tratamiento

Los nitratos son sustancias muy solubles lo que los hace de imposible eliminación en efluentes del sector de galvanotecnia, donde las técnicas más usuales de tratamiento son la coagulación-floculación y precipitación de metales, la oxidación de cianuros y la reducción y precipitación de cromo hexavalente.

D) Tecnologías alternativas de tratamiento

El problema de los nitratos es, hasta la fecha, minoritario en el sector de galvanotecnia pero frecuente en otras áreas como:

1. Industrias de fabricación de fertilizantes nitrogenados.
2. Potabilización de agua de varias regiones de España.
3. Aguas residuales urbanas.

En el primer caso el tratamiento habitual es la reacción biológica de denitrificación con la adición de una fuente de carbono que permite el metabolismo de las bacterias denitrificantes (Constantin H y cols., 1996 y Constantin H y Fick M, 1997). También existen casos en los que se hace uso de electrodiálisis con rechazos del 96,1 % con concentraciones iniciales de $8 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ (WRCSA, LDE y AWWARF 1999).

En el segundo existen dos opciones: la eliminación mediante columnas de intercambio iónico u ósmosis inversa. En ambos casos se obtiene una fracción del efluente, bien en los ciclos de regeneración de las resinas, bien como corriente de rechazo de las membranas, que ha de ser gestionado oportunamente (Metcalf and Eddy, 2003). Ante esta situación se procede a utilizar este concentrado como fertilizante y si ha de ser tratado se ubica un reactor biológico de las características comentadas para el primer caso.

El tercer caso se fundamenta en un tratamiento similar que el primero, pero la fuente de carbono suele ser la propia que aporta el agua residual. Para ello se combina de modo óptimo la alimentación y recirculación de esta etapa con la del tratamiento de eliminación de carbono convencional (Lens P, 2001 y Metcalf and Eddy, 2003).

En aguas procedentes del sector de galvanotecnia se están desarrollando experimentos con diferentes tecnologías enfocados al tratamiento específico de este contaminante:

- Tecnología de tratamiento biológico anaerobio en el que se persigue la reducción química de sulfatos (Somlev V y Tishkov S, 1994). Esta tecnología puede resolver el problema de sulfatos junto a metales disueltos y nitratos, con eliminaciones de este último contaminante del 95 %.
- Tecnología de electrodiálisis bipolar. Mediante un sistema de membrana de intercambio aniónico y catiónico por el que se favorece la electrolisis del agua se pueden obtener dos corrientes de concentrado, una de ácido y otra de álcali a partir de una sal. Un ejemplo es el de los baños de decapado con ácido nítrico-fluorhídrico. Tras neutralización con KOH y eliminación de metales, se obtiene una disolución más o menos concentrada de KNO₃. Al pasar este efluente por el sistema se obtiene una mezcla de ácido nítrico-fluorhídrico por un lado, una corriente de KOH y otra corriente de KNO₃ diluida. Las dos primeras se pueden volver a utilizar si el grado de concentración obtenido así lo permite y la última se puede verter o reutilizar como agua de enjuague (Hartinger, 1994, WRCSA, LDE y AWWARF, 1999).

No obstante, la puesta en marcha de sistemas internos de reciclaje de agua y materias primas, basados en el uso de columnas de intercambio iónico, retardo iónico y similar da lugar a la generación de caudales muy bajos de efluentes muy concentrados en las materias retenidas. En estos casos se hace viable el uso de evaporadores como medida integral de tratamiento final. La evaporación a sequedad, con la consiguiente obtención de un lodo deshidratado, es una alternativa conjunta de tratamiento para los nitratos, así como para las otras sustancias contenidas en los rechazos obtenidos de las etapas de tratamiento anteriores (Rocatí V y cols., 2001). No deja de ser sin embargo una medida de confinamiento de la contaminación sin posibilidades de valorización.

2. Tecnologías utilizadas.

La presente investigación se ha realizado utilizando un importante número de experiencias sobre diferentes tecnologías de tratamiento. Sin hacer distinciones en este momento sobre qué tipo de vertidos se utilizan con cada una de ellas, en el **Anexo:**

Fundamentos y aplicaciones de las tecnologías utilizadas, se ofrece una descripción más detallada (en función del peso que cada tecnología tenga sobre el desarrollo de los objetivos del trabajo) de las mismas.

Algunas son más clásicas y se han utilizado a veces como referentes sobre los cuales realizar una mejor comparativa de la tecnología desarrollada en este trabajo. Es el caso de los tratamientos físico-químicos convencionales de coagulación-floculación y adsorción con carbón activo. La evaluación de pruebas con ellos ha resultado necesaria para establecer un criterio claro de evaluación de la electrocoagulación en el tratamiento de efluentes con tensioactivos.

Otras veces se han utilizado porque el objetivo global del trabajo obliga a incorporar este tipo de tecnologías previa o paralelamente a la consecución de las experiencias de mayor interés. En el caso de los vertidos con nitratos no se concibe la posibilidad de ensayar tecnologías de concentración de nitratos para su reciclaje si previamente no se eliminan los metales de los efluentes. Siendo prioritario el trabajo con los nitratos esta eliminación de metales se ha realizado por métodos convencionales de coagulación-floculación.

En el caso real de los vertidos textiles, cuyas pruebas experimentales han servido para la toma de decisiones por parte de la empresa implicada sobre inversiones en la instalación de tratamiento, ha sido necesario comenzar las experiencias con tecnologías sencillas, normalmente de menor coste, para descartarlas o incorporarlas con criterios objetivos.

Las tecnologías utilizadas y descritas en el anexo son las siguientes:

- Adsorción con carbón activo.
- Coagulación-floculación.
- Cristalización.
- Electrocoagulación.
- Electrodialisis.
- Evaporación.

-
- Microfiltración.
 - Ósmosis inversa
 - Tratamientos biológicos: fangos activados, filtro percolador y combinación de ambos.

CAPÍTULO I. VERTIDOS DEL SECTOR TEXTIL

1.1 DESARROLLO EXPERIMENTAL

1.1.a Características generales de los efluentes de ensayo

Los distintos efluentes procedentes de las diferentes operaciones de proceso de la empresa textil colaboradora convergen hacia un pozo donde son bombeados hacia la instalación de tratamiento actual, una balsa de homogeneización-aireación de unos 1.000 m³. El caudal diario medio generado es de aproximadamente 800-1000 m³·d⁻¹. Un muestreo integrado realizado en el pozo de recogida y bombeo proporciona las características promedio de este vertido (tabla 1.1.1):

Parámetros	Valor
Color	Intenso y variado
Temperatura (°C)	50-65
pH	8,4
Conductividad (mS·cm ⁻¹)	2,36
DQO (mg·L ⁻¹)	7.336
DBO ₅ (mg·L ⁻¹)	2.000
SST (mg·L ⁻¹)	1.650
NKT (mg·L ⁻¹)	150
Ptotal (mg·L ⁻¹)	11,3

Tabla 1.1.1 Analítica del vertido generado en la empresa procedente de un muestreo integrado de 66 h con tomas de 1 L cada 3 horas.

Las características obtenidas son similares a las descritas en la bibliografía para este tipo de vertidos, ya comentados en el apartado: **1.b La problemática del sector textil (ramo del agua)**. Sin embargo, hay que exceptuar la cantidad de sólidos en suspensión presente en esta muestra. Como ya se ha dicho, son dos los tipos de tejidos empleados: algodón y poliéster. Cuando se trata de algodón 100 % los niveles de suciedad contenidos en la tela son mucho mayores que cuando contiene poliéster, y esa es la causa de la elevada magnitud de este parámetro, acompañado también de un valor muy alto de carga orgánica.

Por otra parte, la biodegradabilidad del efluente no es excesivamente elevada, con una relación DBO₅/DQO cercana a 0,3.

Finalmente, la concentración de nitrógeno y fósforo es relativamente alta para este tipo de vertidos.

El efluente, con las características mencionadas, pasa por el rototamiz y se mantiene durante unas 24-30 horas en la cuba de aireación-homogeneización en ausencia de fangos activos. Tras el tratamiento las características del efluente obtenidas son las descritas a continuación (tabla 1.1.2):

Parámetro	Rango
Color	Gris
Temperatura (°C)	31-39
pH	6,3-7,7
Conductividad (mS·cm ⁻¹)	1,4-2,4
DQO (mg·L ⁻¹)	3.100-5800
DBO ₅ (mg·L ⁻¹)	800-1200
SST (mg·L ⁻¹)	700-2700
NKT (mg·L ⁻¹)	94
Ptotal (mg·L ⁻¹)	0,54
O ₂ (mg·L ⁻¹)	0,3-1,9

Tabla 1.1.2 Características del efluente a la salida de la balsa de homogeneización-aireación. Se incluye el valor de OD que aporta información sobre el funcionamiento de la balsa. Se representan valores medios o rangos en un periodo de muestreo de 3 meses, con intervalos entre muestras de 2-3 días.

- Existe una variabilidad importante en la carga orgánica presente en el efluente. Este hecho es propiciado por las diferentes materias primas procesadas (algodón y algodón/poliéster) y la insuficiente capacidad amortiguadora de la balsa de homogeneización.
- La biodegradabilidad del efluente se mantiene bastante baja (DBO₅/DQO: 0,1- 0,4).
- La temperatura es considerablemente alta (31-39 °C).
- El nivel de aireación está poco controlado teniendo en cuenta las necesidades de un sistema con considerables oscilaciones de carga orgánica a la entrada. Esto determina la presencia intermitente de olores.

- La salinidad del efluente mantiene sus niveles en un rango relativamente estrecho. De igual modo sucede con el pH, ligeramente acidificado respecto al pozo de recogida, pero en torno a la neutralidad y sin picos de gran magnitud.
- El contenido en nitrógeno total se mantiene en valores altos, mientras que el de fósforo queda notablemente reducido respecto del efluente a la entrada de la balsa.

A continuación se muestra un esquema conceptual del recorrido del vertido y los análisis mostrados en cada punto de muestreo (figura 1.1.1):

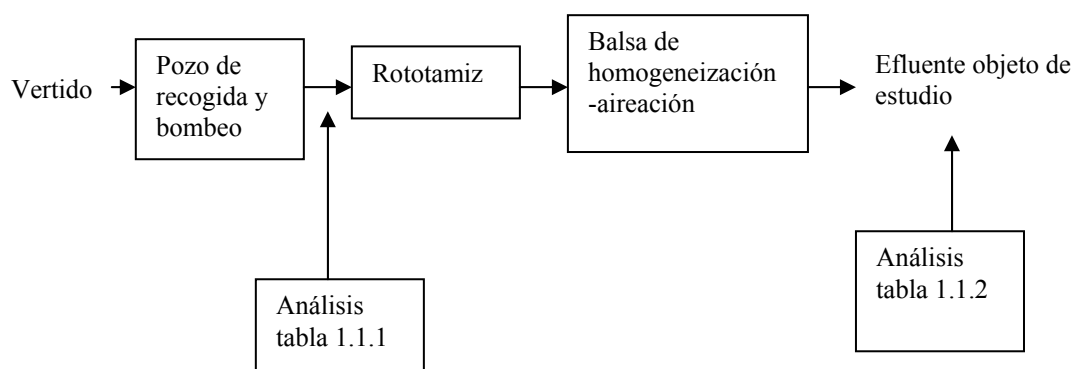


Figura 1.1.1 Esquema sobre la naturaleza del vertido generado y la secuencia de pretratamiento realizado previo a la obtención del efluente a estudiar.

1.1.b Equipamiento utilizado

1.1.b.1 Ensayos

Coagulación-floculación.

El instrumental utilizado para estas pruebas ha sido el siguiente: vasos de vidrio de 2 L de capacidad y agitador mecánico-eléctrico con varilla de PTFE en forma de ancla de velocidad variable (figura 1.1.2).

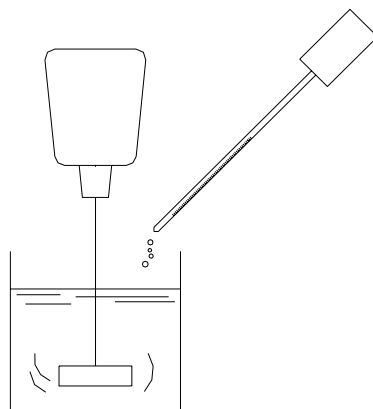


Figura 1.1.2 Aparatos utilizados para la realización de los ensayos de coagulación floculación.

Electrocoagulación-flotación.

El equipo de electrocoagulación-flotación utilizado responde a la marca redox® System, fabricado por REDA “Depurazione Acqua e Aria Redox System”.

Los elementos que componen el equipo son (figura 1.1.3):

- Cuadro eléctrico.
- Cuba de alimentación: En ella se almacena el efluente antes de su tratamiento.
- Bomba de alimentación del efluente.
- Tanque principal, subdividido en dos compartimentos:
 - Reactor: Es el lugar donde se encuentran ubicados los electrodos.
 - Cuba de decantación: Cámara sobre la que rebosa el efluente flotado.
- Electroválvula de vaciado: Controla automáticamente el vaciado del reactor.
- Bomba de alimentación al filtro prensa: Transporta el efluente flotado y el contenido de la cuba de reacción hacia el filtro prensa.
- Filtro prensa: En él se produce la separación y compactación de los lodos del efluente depurado.

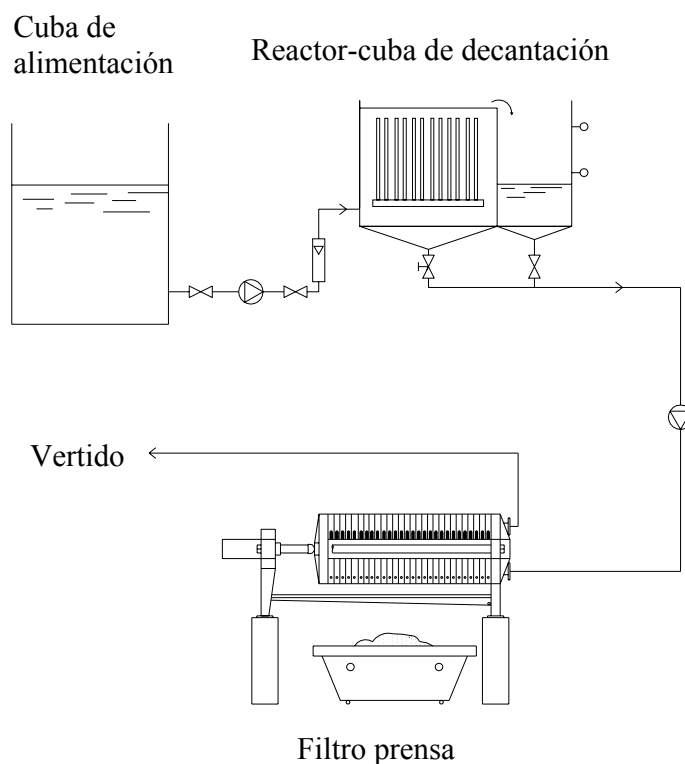


Figura 1.1.3 Esquema de los elementos que componen el equipo de electrocoagulación-flotación.

El influente se ubica en la cuba de alimentación, y desde allí se bombea a la celda electrolítica o cuba de reacción.

La cuba, de base rectangular tiene una capacidad de 90 L de volumen útil. Los electrodos están compuestos de 17 placas de hierro, de dimensiones 499 x 247,5 x 4,25 mm, que actúan como cátodos, e intercaladas a ellas existen 16 placas de aluminio, con las mismas dimensiones, que funcionan como ánodos, y desde los cuales se desprende el aluminio que al solubilizarse actúa como coagulante. La superficie útil de paso de corriente es de 3,95 m², valor con el cual se puede calcular la densidad de corriente aplicada en cada ensayo.

El control de la corriente eléctrica aplicada se realiza desde el cuadro eléctrico. El equipo trabaja a intensidad constante con un limite superior de 250 A. Si la resistencia de

la disolución a tratar es excesivamente alta, tal que el voltaje necesario fuese superior a 12 V, el equipo responde trabajando con una diferencia de potencial constante (12 V aproximadamente) y disminuyendo la intensidad.

A la cuba de reacción le sigue la cuba de decantación a la que llegan los lodos generados por flotación junto al efluente tratado. Allí, la mezcla efluente-lodos permanece durante un tiempo hasta alcanzar cierto nivel, momento en el que se activa la bomba que dirige la mezcla hacia el filtro prensa. Finalmente, el efluente es filtrado y separado de los flóculos formados en los módulos anteriores.

Tratamientos biológicos.

Los experimentos desarrollados con las tecnologías de filtro percolador y fangos activos se han realizado con un equipo piloto a escala semi-industrial fabricado por Pia, S.A. Este equipo tiene dos módulos que pueden trabajar individual o conjuntamente. Cada uno de ellos corresponde a cada una de las tecnologías en estudio. A continuación se describen las características técnicas y el modo de funcionamiento de cada uno de los módulos.

- Filtro percolador.

El módulo de filtro percolador consta de los siguientes componentes y características (figura 1.1.4):

- Reactor filtro percolador:
 - Volumen útil: 3,4 m³.
 - Superficie: 1,61 m².
 - Altura útil: 2.1 m
- Tipo de relleno: cilindros planos de plástico ubicados de modo aleatorio.
- Alimentación mediante distribución con un único brazo diametral (o 2 brazos radiales) y un total de 16 agujeros de salida. Velocidad libre en función del caudal.
- Dispositivo de recirculación. Aspiración del efluente en el fondo del filtro e impulsión al embudo colector que alimenta los brazos distribuidores.

- 6 ventanas inferiores de aspiración de aire de dimensiones: 25 x 10 cm, y área unitaria 0,025 m².
- En el fondo del filtro y por debajo de las ventanas hay unos 15 cm de altura donde se acumulan parcialmente los sólidos decantables junto al efluente de recirculación.
- Alimentación, recirculación y salida del efluente mediante bombas centrífugas.
- Rotámetros para la medición del caudal de alimentación, recirculación y salida del efluente tratado.
- Recirculación y salida del efluente gobernadas mediante sondas de nivel en el fondo del filtro.

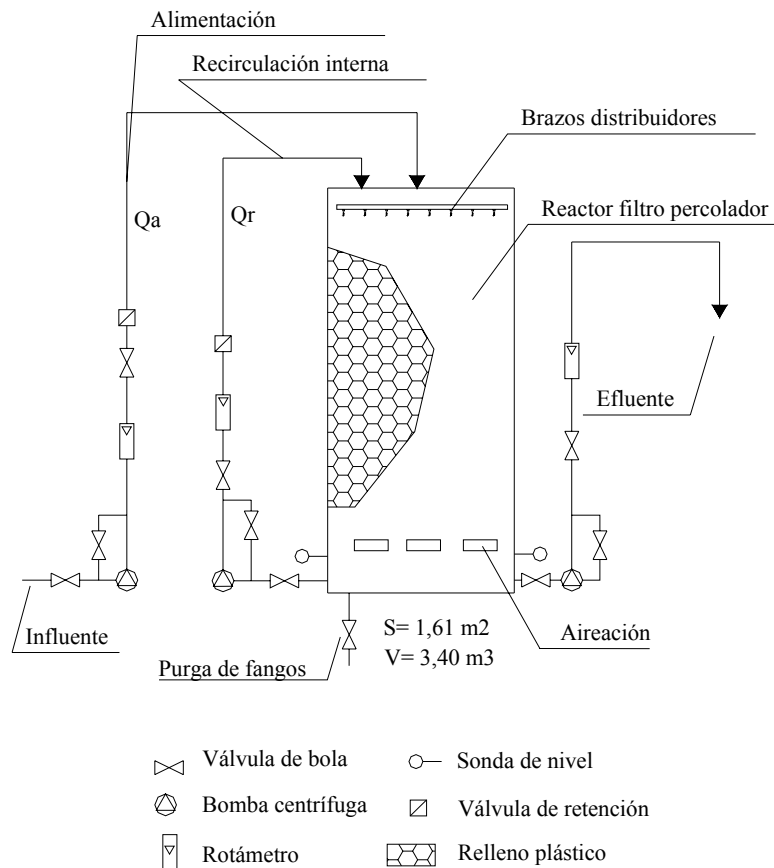


Figura 1.1.4 Esquema de los elementos que constituyen el sistema de tratamiento de filtro percolador. Qa: Caudal de alimentación; Qr: Caudal de recirculación.

El sistema es alimentado de forma continua a un caudal fijado por las válvulas de alimentación. El influente es canalizado a la parte superior del sistema donde llega al embudo colector que lo dirige hacia los brazos distribuidores. Desde allí, el influente se deja caer sobre el lecho de plástico mientras los brazos giran a una velocidad determinada por el caudal total alimentado, bajo el principio físico de acción y reacción.

El agua desciende por los huecos del soporte plástico, deslizándose por el biofilm allí presente hasta la zona inferior de 15 cm. En esta cámara se ubican dos sondas de nivel separadas por unos 5 cm de altura. La sonda inferior gobierna el funcionamiento de la bomba de recirculación cuyo caudal es regulado por una válvula de control. El agua sube hasta el embudo colector donde se mezcla con el influente. La sonda superior regula el vaciado de la cámara y su caudal también es regulable. De esta manera se puede conseguir igualar de forma aproximada el caudal de alimentación al de salida haciendo éste último lo menos intermitente posible.

Los fangos desprendidos regularmente del soporte plástico sedimentan parcialmente en el fondo del reactor. Por otra parte, los menos sedimentables se van con el efluente. Para la purga de los primeros existe una válvula manual que permite la retirada de los mismos.

- Fangos activos.

En este caso el módulo de fangos activos presenta las siguientes características (figura 1.1.5):

- Reactor de fangos activos:
 - Volumen útil reactor: $2,9 \text{ m}^3$.
 - Superficie de la planta del reactor (rectangular): $1,37 \text{ m}^2$.
 - Altura útil del reactor: 2,1 m.
- Aireación mediante tres difusores de membrana longitudinales.
- Suministro de aire mediante soplante rotativa de desplazamiento positivo ($15 \text{ mN}^3 \cdot \text{h}^{-1}$).
- Rotámetro para la medición del caudal de alimentación.

- Válvula de vaciado y/o purga de fangos desde el reactor.
- Rebose superior fijo en el reactor conectado al decantador.
- Alimentación del influente mediante bomba centrífuga.

- Decantador troncocónico:
 - Volumen útil: $0,15 \text{ m}^3$.
 - Superficie útil de decantación: $0,3 \text{ m}^2$.
 - Conexionado para recirculación de fangos al reactor mediante bomba neumática de doble membrana.
 - Rebosadero para la salida del efluente decantado.

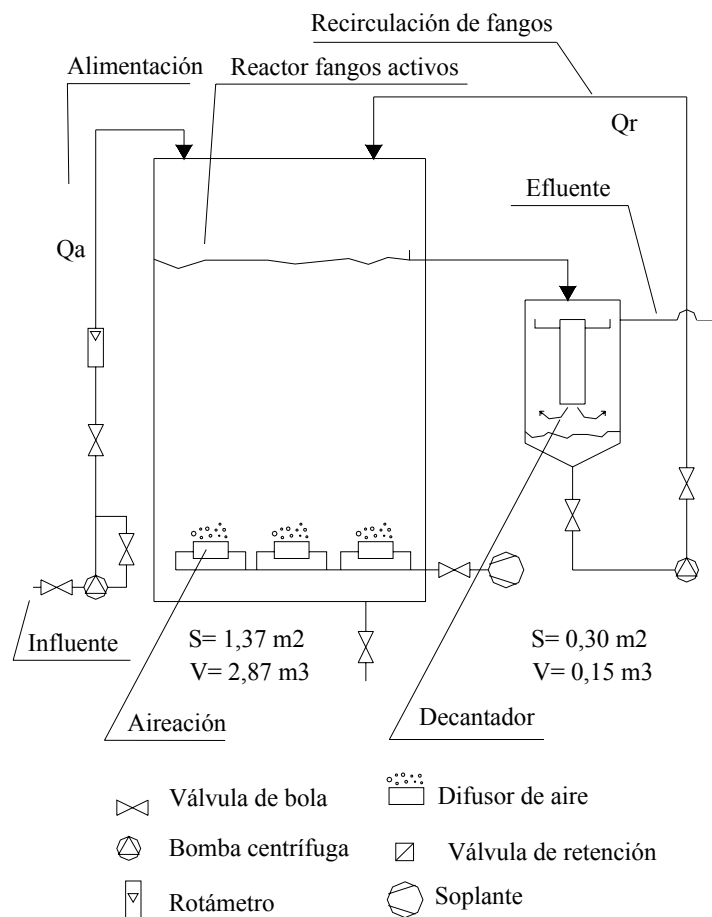


Figura 1.1.5 Esquema de los elementos que constituyen el sistema de tratamiento de fangos activos. Qa: Caudal de alimentación; Qr: Caudal de recirculación.

El influente es bombeado hacia la zona superior del reactor por la bomba centrífuga. Su caudal es regulado y controlado mediante un rotámetro y las válvulas de bola asociadas.

La aireación está comandada por la soplante, la cual posee una válvula de purga que desvía el caudal de aire que no se desea incorporar al reactor.

El reactor posee un rebosadero superior que conecta directamente con la alimentación del decantador. Éste posee un tubo central que introduce la alimentación por la zona inferior, garantizando así un flujo ascensional homogéneo. Ubicado en la parte superior, el rebosadero del decantador es capaz de retener pequeñas cantidades de espumas o sólidos flotantes. Este rebosadero conecta con una tubería por donde sale el efluente tratado. La salida inferior del decantador se conecta con la bomba de recirculación de fangos que retorna el caudal deseado a la parte superior del reactor.

La purga de fangos se establece directamente desde una válvula ubicada en la zona inferior del propio reactor, ya que en ese caso es más fácil el control y regulación del tiempo de retención celular que si se realiza desde el decantador, lugar habitual en plantas reales. El fango purgado es enviado hacia un depósito graduado para la medida del volumen vaciado.

- Filtro percolador + fangos activos.

Por último, el equipo piloto tiene la posibilidad de conectar ambos módulos en serie, siendo en este caso el efluente del filtro percolador la alimentación de los fangos activos (figura 1.1.6), permaneciendo el resto de las circulaciones en el mismo estado.

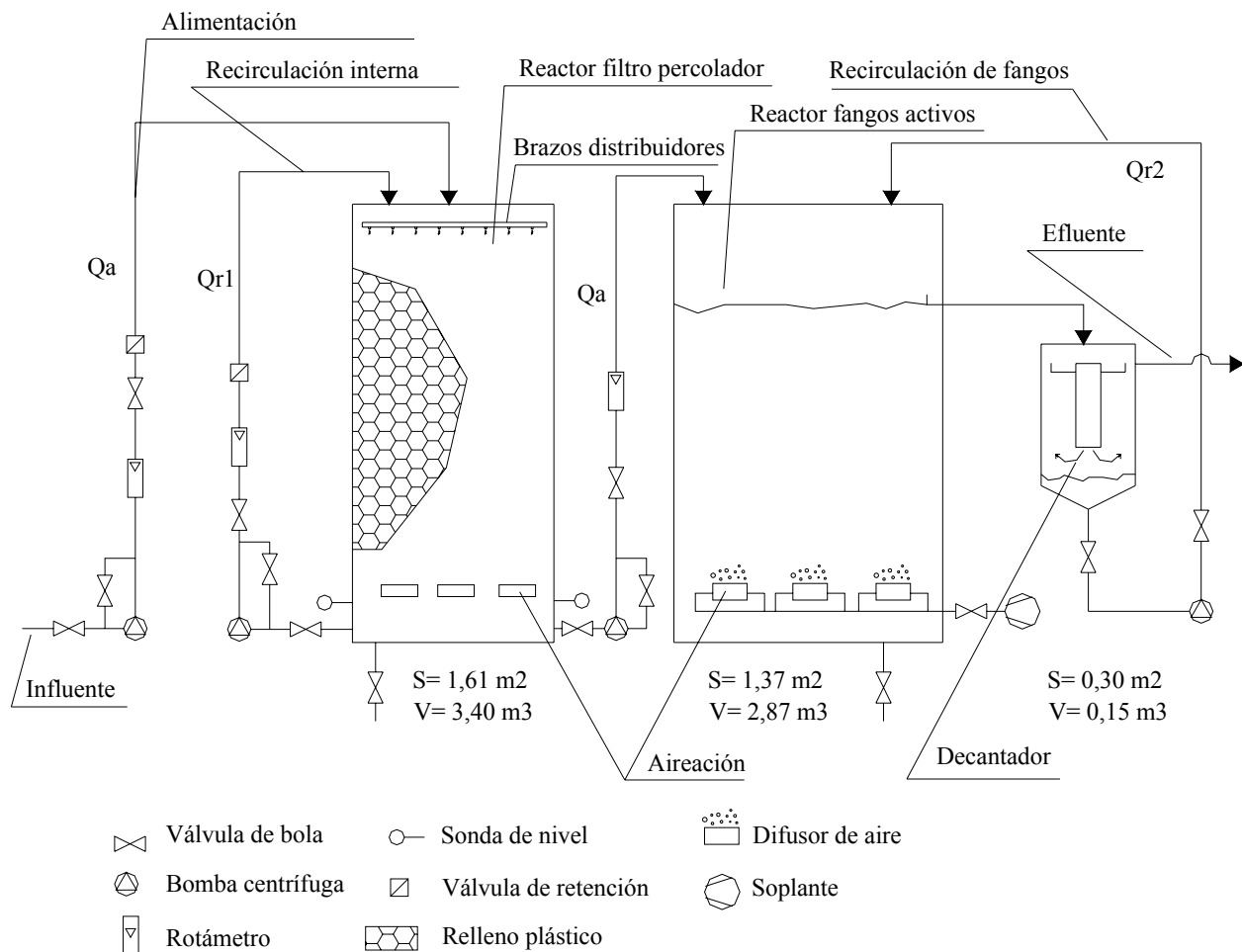


Figura 1.1.6 Esquema de los elementos que constituyen el sistema de tratamiento combinado filtro percolador seguido de fangos activos. Q_a : Caudal de alimentación; Q_{r1} : Caudal de recirculación sobre el filtro percolador; Q_{r2} : Caudal de recirculación sobre el reactor de fangos activos.

Únicamente recalcar que en este caso la alimentación al reactor de fangos activados tiene lugar de forma discontinua, debido a que la bomba que lanza el efluente desde el fondo del filtro percolador está gobernada por una sonda de nivel. En cualquier caso la regulación indicada en esta corriente se puede ajustar lo más fielmente posible al caudal de alimentación de influente.

Microfiltración.

Estas pruebas se han llevado a cabo mediante un sistema de filtración de vacío a escala de laboratorio. Este sistema consta de un kitasatos de vidrio, soporte de filtro, vaso de muestra, pinza de filtración y bomba de vacío (referencia N86KN.18 fabricada por KFN). Como medio filtrante se ha utilizado disco de acetato de celulosa con un paso de 0,45 micras (referencia AC-045-47-BL fabricado por ALBET).

Carbón activo granular.

Las pruebas de adsorción han tenido lugar en un equipo Jar Test de 5 unidades con agitadores de paletas metálicas y de velocidad variable. Los reactores utilizados han sido vasos de vidrio de 500 mL (figura 1.1.7).

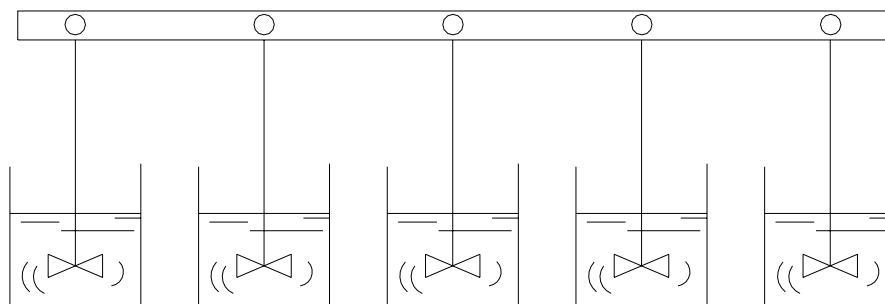


Figura 1.1.7 Esquema del instrumental utilizado en las pruebas de adsorción con CAG.

Las experiencias se han ejecutado con un carbón activo granular (CAG) de concha de coco, (Auxicarb 40 dust-free, fabricado por EuroCarb Products Ltd) (tabla 1.1.3).

	Valor
Origen	Concha de coco
Área superficial ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	900-1.050
Capacidad de adsorción de I_2 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	900
Dureza (*)	>99
Contenido en cenizas (%)	1,5-2,0
Contenido en humedad (%)	3-6
Densidad aparente ($\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	0,50-0,53
Valor pH	8-9
Capacidad adsorción CCl_4 (%)	>35
Capacidad de adsorción benceno (%)	>28
Distribución tamaño grano (entre mallas de 1,7-0,6 mm; %)	>95
(*) Dureza según test ASTM D-3802; parámetro adimensional en el rango 30-99.	

Tabla 1.1.3 Características físicas y químicas del CAG utilizado.

1.1.b.2 Control y análisis

A continuación, se enumeran las metodologías de determinación de los diversos parámetros que caracterizan los vertidos antes y después de ser sometidos a las etapas de tratamiento, así como de los lodos generados. Asimismo, en determinadas ocasiones la evaluación de algunos parámetros ha servido para controlar de modo indirecto el funcionamiento de los equipos de tratamiento.

- **Conductividad:** Conductímetro modelo 522 fabricado por CRISON.
- **DBO_5 :** BSB-Controller modelo 620T, fabricado por WTW, según método 5210 B (APHA, AWWA y WEF, 1998).
- **DQO:** Kit de reactivos Cat 21259.25, COD Reactor y espectrofotómetro DR/2000, fabricados por HACH, según método 5220 D (APHA, AWWA y WEF, 1998).
- **Oxígeno disuelto:** Oxímetro de la marca WTW, modelo Oxi 330i/set.
- **pH:** MicropH-2001, fabricado por CRISON. Sonda instalada en la balsa de homogeneización de la empresa textil colaboradora.

- **Producción de lodos:** Mediante filtración en papel Whatman 41 de un volumen de muestra y posterior pesada en balanza analítica del residuo obtenido tras 2 horas en estufa a 105 °C.
- **Sedimentabilidad o cantidad volumétrica de lodos:** V_{30} o V_{60} % v/v, en cono Imhoff.
- **Sólidos en suspensión totales (SST):** Mediante filtración en papel Whatman 41 de un volumen de muestra y posterior pesada en balanza analítica del residuo obtenido tras 2 horas en estufa a 105 °C.
- **Sólidos en suspensión volátiles (SSV):** Mediante pesada en balanza analítica del residuo obtenido en la muestra resultante del proceso para la obtención de SST, tras 2 horas en estufa a 550 °C.
- **Temperatura:** Sonda termométrica, HI 9063, fabricado por HANNA Instruments.
- **Velocidad de consumo de oxígeno específica (SOUR, “specific oxygen uptake rate”):** Medida de la evolución del oxígeno disuelto frente al tiempo en una muestra de fango biológico procedente del reactor de fangos activos. La pendiente de dicha recta proporciona la velocidad de consumo de oxígeno (**OUR**). Luego se normaliza según la concentración de fango activo presente en el reactor expresada ésta como SSV o, menos frecuentemente, como SST.

1.1.c Metodología

A continuación se describe el procedimiento experimental llevado a cabo para cada una de las alternativas de tratamiento (figura 1.1.8):

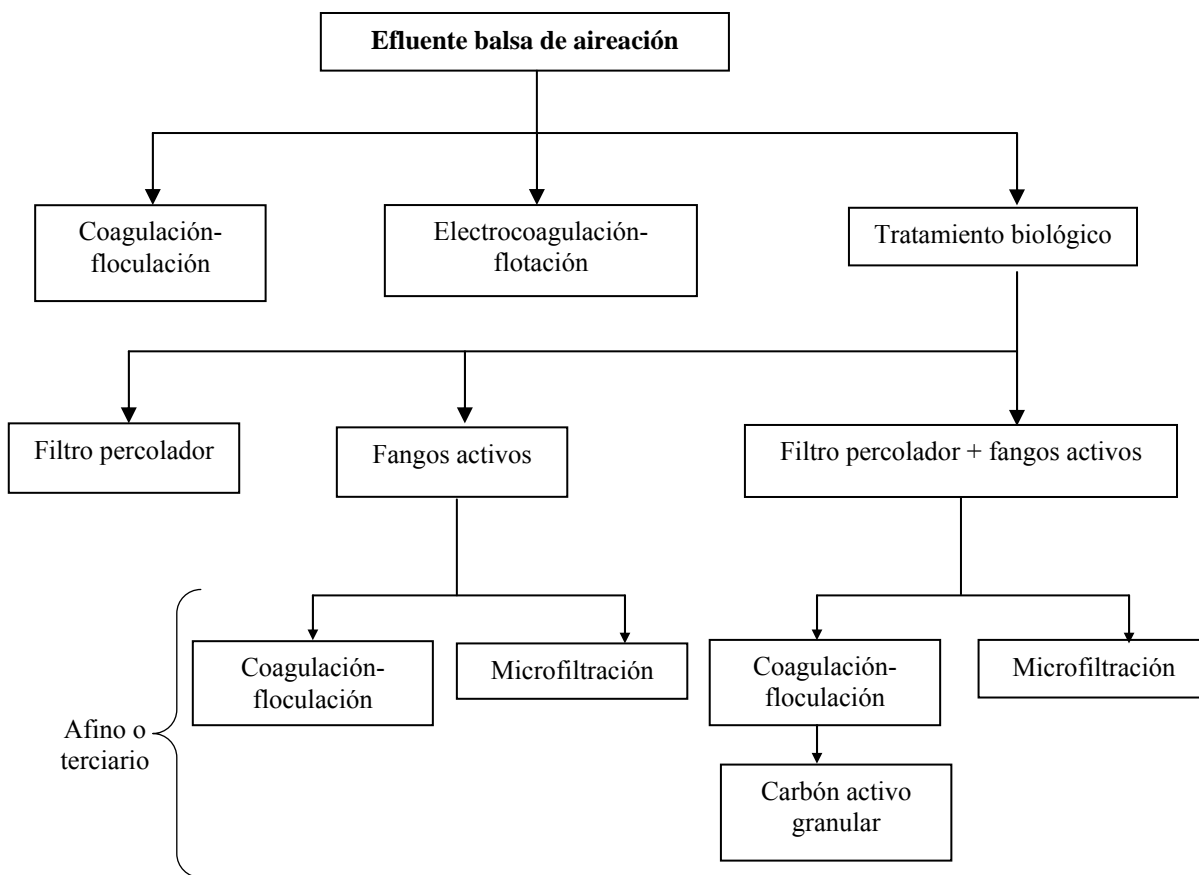


Figura 1.1.8 Esquema de la secuencia de tratamientos del efluente procedente de la balsa de aireación.

Coagulación-floculación

Las pruebas se han concebido con la finalidad de observar el efecto de diversos coagulantes sobre la calidad del efluente tratado, así como su repercusión en los costes de reactivos y lodos generados. Asimismo esta evaluación ha permitido conocer la competitividad de esta tecnología frente a las otras utilizadas.

Las muestras ensayadas fueron tomadas de la balsa de aireación en el periodo 21/05/2001/-18/06/2001 y llevadas al laboratorio. Los coagulantes utilizados son: $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ (calidad industrial de Orts Simó, S.A.), $FeCl_3 \cdot 18H_2O$ (PRS de Panreac) y $FeSO_4 \cdot 18H_2O$ (CODEX de Panreac). La concentración de trabajo utilizada ha sido de 100

mg·L⁻¹ de hierro o aluminio. El reactor se ha mantenido en agitación rápida (120 rpm) durante unos 5 minutos. Luego, en algunos casos se ha adicionado NaOH (calidad industrial de Orts Simó, S.A.) en busca de un pH óptimo de trabajo, según el coagulante, manteniendo la agitación durante 2 minutos más. En otros casos se ha mantenido el ensayo sin la adición de agente alcalino. Posteriormente se ha adicionado floculante aniónico (Referencia 285 de Drew Chemical) a una concentración de 1 mg·L⁻¹ con una disolución preparada el mismo día al 0,1 % (p/v). Tras una agitación lenta (40 rpm), para permitir la mezcla, se ha completado la reacción durante 5 minutos.

Después de dejar sedimentar las muestras durante 30 minutos en el cono Imhoff se ha tomado una muestra del sobrenadante. Por otra parte, el resto del volumen se ha filtrado en papel Whatman 41 (20-25 micras) con la finalidad de evaluar la producción de fangos, llevando el filtro junto a los sólidos retenidos a una temperatura de 105 °C para su posterior pesada.

Electrocoagulación-flotación.

El uso de esta tecnología se presenta como una alternativa frente a los tratamientos de coagulación-floculación y biológicos. Su viabilidad frente a estos depende de la calidad del efluente obtenido, de la producción de fangos y de los costes de explotación en los que se incluye la energía eléctrica adicional utilizada en la celda electrolítica y el desgaste de electrodos.

Los ensayos se han realizado *in situ*, alimentando el equipo de forma continua con efluente procedente de la balsa de aireación en el periodo 08/05/2001-13/06/01. En cada una de las pruebas el equipo se ha acondicionado a una intensidad y tiempo de retención. Con estas variables fijadas el sistema ha trabajado durante 4-5 horas, hasta alcanzar el estado estacionario, momento en el que se ha procedido a la recogida de muestras en diferentes puntos.

Se pueden establecer 3 grupos de ensayos en función de la intensidad eléctrica seleccionada. Así se han realizado pruebas a 100, 150 y 200 A. La segunda de las variables

de estudio ha sido el caudal de trabajo o tiempo de retención sobre la celda electrolítica. Las pruebas a 100 A han tenido lugar con un tiempo de retención alto, 108 minutos, mientras que las desarrolladas a 200 A han tenido un tiempo de retención de 60 minutos. El diseño de estas experiencias ha buscado unos parámetros de funcionamiento muy opuestos, en lo que a calidad del efluente esperada y costes de explotación se refiere. Como condiciones intermedias, las pruebas desarrolladas aplicando 150 A han tenido lugar con tiempos de retención de 54 y 108 minutos.

Se tomaron muestras a la entrada del equipo y a la salida del filtro prensa con el fin de evaluar el rendimiento de depuración. En el laboratorio se realizaron determinaciones de la muestra en su totalidad y de la fracción soluble, entendida esta como la fracción sobrenadante tras dejar decantar la misma. Por otra parte se tomó muestra del efluente recogido a la entrada de la cuba de decantación para la evaluación de la producción de fangos. Para ello se tomó una fracción y se filtró en papel Whatman 41 (20-25 micras), llevándose éste con la carga sólida a la estufa a una temperatura de 105 °C.

Tratamientos biológicos.

Estas pruebas soportan el peso más importante de las alternativas estudiadas. Se establecen 3 opciones que compiten con las tecnologías de coagulación floculación y electrocoagulación-flotación. En estos casos el objetivo primordial es evaluar el grado de calidad máximo que se puede conseguir en cada una de las opciones, –fangos activos, filtro percolador o filtro percolador seguido de fangos activos–, en el tratamiento del vertido procedente de la balsa de aireación. También se han evaluado los costes asociados a la explotación, en base a los datos de producción de fangos y aireación necesaria, principalmente.

- Filtro percolador.

Las experiencias se han realizado *in situ* con el efluente de la balsa de aireación alimentando de modo continuo el filtro percolador. La puesta en marcha del sistema

comenzó el 21/10/2001 manteniéndose en periodo de aclimatación durante un mes aproximadamente.

Se realizaron 2 ensayos en dos periodos de tiempo diferentes. El primero (ensayo 1, alta carga) tuvo lugar desde el 09/11/2001 al 20/11/2001, y el segundo (ensayo 2, baja carga) desde el 08/01/2002 al 08/02/2002; variando entre ellos la carga volúmica, siendo 3 veces superior en el primer caso.

Debido a las notables carencias de fósforo en el efluente a tratar se ha optado por dosificar este nutriente con la finalidad de eliminar este factor como causa de posibles deficiencias en el tratamiento. Se ha utilizado fosfato trisódico, $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$, (calidad industrial de PQS Abrenntag, S.A.) en una dosis aproximada de $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, ajustando a pH neutro con H_2SO_4 . Esta dosis es considerablemente holgada, ya que es suficiente para mantener el equilibrio de un efluente con $2.000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de DBO_5 .

La adición de nitrógeno no ha sido necesaria, ya que atendiendo al valor de este parámetro presente en la balsa de homogeneización, próximo a los $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, y a la relación óptima recomendada de $\text{DBO}_5:\text{N}/100:5$ se puede afirmar que es una cantidad suficiente para un efluente con una carga en DBO_5 de $2000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

La toma de muestras se ha efectuado de forma periódica, cada 2-3 días, analizándose diversos parámetros analíticos referentes a la calidad del efluente, unos con mayor frecuencia que otros. Las muestras fueron tomadas junto a la entrada del embudo colector que alimenta el brazo distribuidor y junto a la salida inferior comandada por la sonda de nivel de la cámara de sedimentación. Con la finalidad de no distorsionar la calidad del efluente de salida, la cámara de sedimentación del fondo del reactor ha sido limpiada de los fangos depositados cada 7 días aproximadamente (no dejando que la altura superara los 3 cm) y siempre después de la toma de muestras.

Asimismo, se han realizado algunas medidas sobre la superficie líquida de la base del filtro, tales como temperatura, oxígeno disuelto y pH. Aunque las medidas no han requerido de un muestreo en sí, estas corresponden al líquido de recirculación.

- Fangos activos.

Las experiencias en este caso también se han llevado a cabo *in situ*, con el efluente de la balsa de aireación alimentando de modo continuo el reactor. Estas experiencias se han desarrollado de modo simultáneo a las del filtro percolador, siendo el influente el mismo para ambos sistemas. El desarrollo de las pruebas se ha efectuado, al igual que el caso del filtro percolador, con dos valores diferentes de carga orgánica de alimentación. Los periodos de los ensayos han sido los mismos que en el caso anterior, con un mes de puesta en marcha hasta la estabilización del sistema.

Al igual que en el caso del filtro percolador se ha realizado la dosificación de de fósforo en una cantidad de $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Adicionalmente ha sido necesario incorporar una pequeña cantidad de antiespumante orgánico (Pmatex NS fabricado por Pymag, S.A.) con una dosis de $11 \text{ }\mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$.

Los muestreos se han efectuado de manera periódica cada 2-3 días. Las muestras tomadas en estas experiencias corresponden a la entrada al reactor, siendo las mismas que las mencionadas para los ensayos 1 y 2 sobre el filtro percolador, y del efluente procedente del decantador.

Además de estas muestras cuya comparación ha permitido evaluar la calidad del tratamiento, se han tomado muestras del interior del reactor para la evaluación de la sedimentabilidad del fango y de los parámetros internos de control y funcionamiento del reactor (pH, temperatura, oxígeno disuelto, SOUR y concentración de SSV). Asimismo se han realizado medidas de oxígeno disuelto sobre el sobrenadante ubicado en el interior del decantador con la finalidad de vigilar la aparición de procesos anaerobios cuyos gases pudieran distorsionar la decantación natural de los fangos.

Tratamiento de afino.

El efluente resultante de la etapa de tratamiento biológico por fangos activos según las condiciones del ensayo 2 (baja carga) sigue diversos procesos denominados de afino.

Estas pruebas se han realizado con la finalidad de observar el comportamiento del efluente procedente del tratamiento biológico ante un futuro tratamiento mediante ósmosis inversa para el reciclaje del efluente. Este tipo de tratamiento de afino mediante técnicas de microfiltración compite con las técnicas convencionales de coagulación-floculación. Se trata, por tanto, de establecer cuál de las dos técnicas proporciona la mejor calidad en el efluente al menor coste.

– Coagulación-floculación

En esta etapa del tratamiento se trata de estudiar el comportamiento de un único producto coagulante y observar el efecto de dosis variables sin modificar el pH resultante.

Las muestras de ensayo fueron tomadas a la salida del decantador del piloto de fangos activos en el periodo 31/01/2002-05/02/2002, es decir, durante el ensayo 2, y llevadas al laboratorio. Como coagulante se ha utilizado $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (calidad industrial de por Orts Simó, S.A.). Las concentraciones ensayadas han sido: 0, 10, 25, 50 y 100 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de Al. Dado que el pH se ha mantenido en un rango 6,5-6,9 no se ha procedido a la adición de agente alcalinizante. Los tiempos de reacción, la adición de floculante y los muestreos de efluente y sólidos se realizaron de igual forma a lo descrito en el caso de los ensayos para el efluente procedente de la balsa de aireación.

– Microfiltración.

Las pruebas han sido realizadas en el laboratorio con muestras tomadas en fecha 05/02/02.

Las condiciones del ensayo han sido:

- Superficie de filtración: $1,7 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$
- Flujo máximo: $65 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$

- Fuerza impulsora: presión relativa de vacío, -0,8 bar.

Tras filtrar 100 mL de muestra durante el ensayo se tomaron los últimos 25 mL filtrados como muestra para evaluar la calidad del efluente.

- Filtro percolador + fangos activos.

Este ensayo (ensayo 3) se ha realizado conectando las dos etapas de tratamiento, de modo que el efluente procedente del filtro percolador ha sido tratado posteriormente en la etapa de fangos activados. En otros aspectos se ha conservado la independencia de ambas operaciones: se ha mantenido la recirculación interna del efluente en el filtro percolador y se ha mantenido la recirculación de fangos desde el decantador hacia el reactor de fangos activados.

Esta experiencia ha tenido lugar en el periodo 09/02/02-12/03/02, como continuación inmediata de los ensayos anteriores. Las pruebas se han desarrollado *in situ*, a pie de la balsa de alimentación que alimenta el equipo piloto.

La dosificación de fósforo ha tenido lugar sobre el filtro percolador con una dosis de $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. La dosificación de antiespumante realizada sobre el reactor de fangos activos ha sido de $8 \mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$.

Los muestreos efectuados se han llevado a cabo de modo similar a los dos ensayos anteriores, si bien la frecuencia ha sido más intensa durante las dos últimas semanas (cada 2-3 días), en las que el sistema ha alcanzado su nuevo estado estacionario.

Tratamiento de afino

En este caso también tienen lugar algunas pruebas de postratamiento con el efluente obtenido en esta etapa del tratamiento biológico (filtro percolador + fangos activos).

– Coagulación-floculación + carbón activo granular.

El planteamiento y condiciones de las pruebas son similares a las establecidas en las pruebas de coagulación-floculación correspondientes a la secuencia de tratamiento de fangos activos, ya que el objetivo en este caso es evaluar si el tratamiento biológico en dos etapas repercute de alguna manera en la dosis óptima de reactivo coagulante o en la calidad final del efluente.

Las muestras de ensayo en este caso fueron tomadas a la salida del decantador en el periodo 08/03/2002-12/03/2002 y llevadas al laboratorio donde han recibido el mismo tratamiento que el mencionado para el caso del efluente procedente de la etapa de tratamiento con fangos activos.

El sobrenadante obtenido en la etapa de coagulación-floculación ha sido llevado a una prueba de adsorción estática (o de equilibrio) sobre CAG. Esta etapa es una más de las que supone el pretratamiento previo a la entrada del efluente en un sistema de ósmosis inversa. El objetivo de los ensayos en este caso consiste en evaluar la respuesta técnica del CAG frente a los contaminantes residuales en el efluente tratado. Con esos resultados se ha podido realizar una estimación de los costes asociados al agotamiento del CAG.

Se han preparado varias mezclas con cantidades crecientes de CAG (0,0–0,40 %) en 250 mL de muestra filtrada previamente en papel Whatman 41 (20-25 micras). Tras 24 h de tratamiento a una temperatura de 20-22 °C se han filtrado los sobrenadantes sobre papel Whatman 40 (8 micras) para su recogida y posterior evaluación del tratamiento.

– Microfiltración.

Las pruebas han sido realizadas en el laboratorio con muestras tomadas en fecha 08/03/02. Las condiciones de muestreo son similares a las establecidas en las pruebas de microfiltración de la secuencia de fangos activos.

Se toma muestra de los últimos 25 mL filtrados tras pasar 100 mL de muestra.

1.2 RESULTADOS

1.2.1 Coagulación-floculación.

A continuación se ofrecen los resultados obtenidos en el tratamiento del efluente con diferentes coagulantes y diferentes valores de pH (tabla 1.2.1).

Muestra	Condiciones de reacción		Resultados				
	NaOH (ml) ¹	pH	DQO (mg·L ⁻¹)	Rdto. (%)	μ (mS·cm ⁻¹)	Color cualitativo	V ₃₀ (% v/v)
Inicial	-	6,6	3.175	-	2,67	Gris	-
Al ₂ (SO ₄) ₃	-	5,6	991	69	2,79	Claro	35
Al ₂ (SO ₄) ₃	1,5	6,8	933	71	3,21	Claro	18
FeCl ₃	-	5,9	1.035	67	2,9	Gris	15
FeCl ₃	2,5	8,8	892	72	3,43	Turbia.	14
FeSO ₄	-	6,8	978	69	2,82	Naranja-gris	20
FeSO ₄	5	10,5	1.186	62	3,78	Naranja ligero	25

1: NaOH procedente de una disolución al 5 % (v/v) de un stock 50 % p/p.

Tabla 1.2.1 Resultados de las pruebas de coagulación-floculación con diferentes coagulantes y condiciones, sobre el efluente procedente de la balsa de aireación.

De los resultados obtenidos se deduce que no existen diferencias apreciables en el rendimiento de depuración por el empleo de coagulantes diferentes, manteniéndose en torno a 62-72 % de eliminación de DQO.

En cuanto a la influencia del pH, no hay una especial incidencia en el rendimiento exceptuando el caso del FeCl_3 , donde hay una ligera mejora cuando se trabaja a un pH más elevado.

Respecto al color final del efluente tratado, solo el aluminio es capaz de eliminarlo, obteniéndose un vertido claro con independencia del pH de trabajo.

La conductividad, como en cualquier tratamiento físico-químico, se incrementa con la adición de los coagulantes en porcentajes que oscila entre un 5 y 25 %, especialmente a pH elevado.

La facilidad de sedimentación y capacidad de compactación de los lodos generados es significativamente mayor cuando se sube el pH en el caso del aluminio. El uso de hierro no hace modificar este parámetro de forma apreciable. Comparativamente, el FeCl_3 es más eficaz, en este sentido, ya que no depende del pH, si bien el aluminio obtiene valores similares cuando se añade NaOH.

La producción de lodos se encuentra en torno a $1,2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de SST, independientemente del agente coagulante utilizado.

1.2.2. Electrocoagulación-flotación.

Los resultados de los ensayos de electrocoagulación-flotación se presentan en función de las 2 variables seleccionadas como críticas para el rendimiento de depuración del sistema, la intensidad aplicada y el tiempo de retención (tabla 1.2.2).

Condiciones de operación			Características efluente					
			Entrada		Salida			
I (A)	E (V)	t _r (min)	DQO (mg·L ⁻¹)	DQOs (mg·L ⁻¹)	DQO (mg·L ⁻¹)	Rto. DQO (%)	Rto.DQOs (%)	SST (mg·L ⁻¹)
100	2,7	108	2.400	914	524	78	42	4,6
150	4,1	108	2.380	922	557	76	39	3,9
150	4,2	54	2.400	914	486	79	47	3,3
200	3,3	60	3.300	2.700	1.100	66	59	3,1

Tabla 1.2.2 Resultados de las pruebas de electrocoagulación-flotación con diferentes coagulantes y condiciones sobre el efluente procedente de la balsa de aireación.

Los rendimientos de eliminación de DQO son bastante similares, en torno al 65-80 % respecto de la DQO y en torno a 40-60 % respecto de la DQOs. No se puede extraer una dependencia entre estos rendimientos y la intensidad aplicada o el tiempo de retención, no siendo parámetros críticos en el rango de trabajo escogido. Esto viene a significar que existen otras variables, posiblemente asociadas a la naturaleza del influente, que tienen un peso más importante en el resultado del proceso.

La conductividad del efluente disminuye ligeramente tras el tratamiento pasando de 2,4-2,7 mS·cm⁻¹ a 2,1-2,5 mS·cm⁻¹.

La producción de fangos llega a valores sumamente elevados. Sin existir una clara correlación con la intensidad aplicada, el valor de SST oscila en torno a los 3,3-4,6 g·L⁻¹. De esta masa se puede considerar que 0,9 g·L⁻¹ corresponden a los sólidos presentes en el influente, siendo el resto mayoritariamente el hidróxido de aluminio formado por la disolución de los ánodos.

Por otro lado, la temperatura del efluente durante el tratamiento sufre un incremento considerable pasando de los 35-40 °C iniciales a los 48-52 °C a la salida. Este parámetro condiciona la aplicación de potenciales relativamente bajos en torno a los 2.7-4,2 V, que además sufren un descenso de unos 0,5 V cuando se alcanza el estado estacionario. Como consecuencia de este descenso de potencial se produciría una minimización de los fenómenos de electrooxidación, si los hubiere.

1.2.3 Tratamiento biológico.

1.2.3.a Biológico 1 etapa: filtro percolador.

- **Condiciones operativas**

Los dos ensayos realizados para evaluar el rendimiento de la técnica se llevaron a cabo en una condiciones operativas similares, variando únicamente el caudal de alimentación Q_a ($m^3 \cdot h^{-1}$) y con ello la carga volúmica ($Kg \text{ DQO} \cdot m^{-3} \cdot d^{-1}$), siendo aproximadamente 3 veces superior en el ensayo 1 respecto al ensayo 2. De esta forma se ha podido evaluar la posible influencia de la carga contaminante del influente en el rendimiento del sistema.

Otros parámetros de funcionamiento como la relación Q_r/Q_a , Q_a y la velocidad del distribuidor permiten obtener el valor SK, el cual nos indica si se está produciendo un mojado y lavado adecuado del material plástico del lecho. Valores en el rango 2-500 para plantas de gran tamaño aseguran este efecto. Valores por debajo de 2 deberían indicar una velocidad de giro del distribuidor elevada. Sin embargo, visualmente se aprecia un lavado adecuado del material, ya que la capa de biofilm es pequeña y los huecos se encuentran libres.

La temperatura ambiental es baja y similar en ambos ensayos, moviéndose en un rango estrecho entre el día y la noche. Sin embargo, dado que la temperatura del influente procedente de la balsa es considerablemente alta, este parámetro no se muestra como un obstáculo sobre la cinética de oxidación microbiana.

A continuación se incluyen las condiciones operativas para cada una de las pruebas ejecutadas (tabla 1.2.3).

FILTRO PERCOLADOR					
Parámetro		Ensayo 1 09/11/01-20/12/01		Ensayo 2 08/01/02-08/02/02	
		Valor	Desviación estándar	Valor	Desviación estándar
Hidráulicos y cargas	Caudal alimentación (Qa)(m ³ ·d ⁻¹)	3,2	0,6	1,0	0,5
	Carga hidráulica (m ³ ·m ⁻² ·d ⁻¹)	1,9	0,3	0,6	0,3
	Caudal de recirculación (Qr) (m ³ ·d ⁻¹)	15,9	1,40	18,4	3,6
	Relación Qr/Qa	5,6	1,1	21,3	8,2
	Caudal de entrada total (Qa+Qr) (m ³ ·d ⁻¹)	18,9	1,7	19,4	3,8
	Carga hidráulica total (m ³ ·m ⁻² ·d ⁻¹) ¹	11,7	1,1	12,0	2,3
	Velocidad distribuidor alimentación (rpm)	21	9	16	7
	SK (mm·paso ⁻¹) ²	0,25	0,19	0,32	0,18
	DQO alimentación (mg·L ⁻¹) ¹	2.200	400	2.000	51
	Carga volúmica (KgDQO·m ⁻³ ·d ⁻¹) ²	3,4	0,6	1,0	0,7
Ambiente	T ^a ambiente mínima (°C) ³	3,3	2,3	3,8	2,1
	T ^a ambiente máxima (°C) ³	12,7	4,0	15,3	3,1
	Precipitaciones (mm) ³	119	-	5	-
Interno	T ^a líquido recirculación (°C)	14,8	4,3	13,5	2,3
	pH líquido recirculación	7,7	0,7	8,1	0,7

(1) Referido a la mezcla influente y recirculación; (2) ecuación 9.11 del Anexo; (3) datos proporcionados por el INM relativos a la estación de Onteniente.

Tabla 1.2.3 Descripción de los parámetros de funcionamiento de los ensayos 1 y 2 de tratamiento biológico realizados mediante filtro percolador.

- **Rendimientos de depuración.**

El resultado más interesante hace referencia al rendimiento de eliminación de materia orgánica (tabla 1.2.4). En términos de DQO las dos pruebas son muy parecidas, 43 % y 48 %, independientemente de la carga volúmica (KgDQO·m⁻³·d⁻¹), con valores 3,4 y 1,0, respectivamente.

	Parámetro	Ensayo 1 09/11/02-20/12/02		Ensayo 2 08/01/02-08/02/02	
		Valor	Desviación estándar	Valor	Desviación estándar
Entrada	Carga volúmica (Kg DQO·m ⁻³ ·d ⁻¹)	3,4	0,6	1,0	0,7
	DQO (mg·L ⁻¹)	3.800	700	3.800	700
	DBO ₅ (mg·L ⁻¹)	1.300	150	1.700	210
	DBO ₅ /DQO	0,38	-	0,42	-
	SST (mg·L ⁻¹)	1.300	-	1.000	-
Salida	DQO (mg·L ⁻¹)	2.100	500	2.000	50
	DBO ₅ (mg·L ⁻¹)	900	-	760	-
	DBO ₅ /DQO	0,46	-	0,37	-
	SST (mg·L ⁻¹)	795	-	280	50
Rendimiento eliminación	DQO (%)	43	15	48	9
	DBO ₅ (%)	57	-	55	-
	SST (%)	39	-	72	-

Tabla 1.2.4 Resultados de los ensayos mediante tratamiento biológico con filtro percolador.

En cuanto a DBO₅ los rendimientos son más similares, en ambos casos en torno al 56 %.

Tras el tratamiento no se observa disminución significativa de la biodegradabilidad del efluente (DBO₅/DQO), lo que indica una presencia importante de compuestos de cinética de oxidación lenta y grandes posibilidades de degradación biológica en etapas subsiguientes del tratamiento.

La eliminación de sólidos en suspensión es considerablemente superior en el ensayo 2, con un 72 % frente al 39 % del ensayo 1, lo que indica una mayor tasa de mineralización del efluente en condiciones de baja carga de alimentación.

Se entiende que este sistema, tal y como está planteado, sin la colocación de una etapa de decantación adecuada, da lugar a la ausencia de generación de fangos, puesto que los sólidos sedimentables son evacuados con el efluente.

1.2.3.b Biológico 1 etapa: fangos activos

1.2.3.b.1 Fangos activos

- **Condiciones operativas**

Las condiciones operativas para la realización de los ensayos han sido las habituales para el empleo de esta tecnología, variando dos parámetros: la carga volúmica ($\text{KgDQO}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$) mediante la manipulación del Q_a ($\text{m}^3\cdot\text{d}^{-1}$), como ya se hizo con el sistema de filtro percolador, y el tiempo de retención celular, mediante la variación del caudal de purga de lodos. Estas variaciones han repercutido en otros parámetros de funcionamiento, –carga másica, relación F/M, velocidad y carga de alimentación de SST en el decantador–, como se observa en la tabla 1.2.5.

REACTOR BIOLÓGICO FANGOS ACTIVOS					
Parámetros		Ensayo 1		Ensayo 2	
		09/11/01-20/12/01		08/01/02-08/02/02	
		Valor	Desviación estándar	Valor	Desviación estándar
Hidráulicos y cargas	Caudal alimentación (Qa)(m ³ ·d ⁻¹)	2,9	0,9	0,9	0,4
	Tiempo de retención (h)	26,8	11,8	81,4	21,5
	Caudal de recirculación (Qr) (m ³ ·d ⁻¹)	3,9	1,3	6,4	4,4
	Relación Qr/Qa	1,9	1,2	8,3	6,1
	F/M (KgDQO·KgSSV ⁻¹ ·d ⁻¹) ¹	1,7	0,7	0,6	0,4
	Carga volúmica (Kg DQO·m ⁻³ ·d ⁻¹)	3,9	1,5	1,3	0,8
	Carga másica (Kg DQO·Kg SSV ⁻¹ ·d ⁻¹) ²	1,1	0,6	0,3	0,1
	Caudal de purga de lodos (L·d ⁻¹)	180	110	50	17
Tiempo de retención celular (d) ³	7	3	26	22	
Ambientales	T ^a ambiente mínima (°C) ⁴	3,3	2,3	3,8	2,1
	T ^a ambiente máxima (°C) ⁴	12,7	4,0	15,3	3,1
	Precipitaciones (mm) ⁴	119	-	5	-
Interno	pH	7,2	0,3	7,2	0,4
	T ^a (°C)	18,7	3,4	16,5	2,2
	O ₂ (mg·L ⁻¹)	5,0	4,2	5,4	3,3
	SST (mg·L ⁻¹)	2.700	1.300	3.000	1.100
	SSV/SST (%)	89	4	90	3
	SOUR (mgO ₂ ·gSSV ⁻¹ ·h ⁻¹)	15	8	14	8

(1) Ecuación 9.3 del Anexo; (2) ecuación 9.4 del Anexo; (3) ecuación 9.2 del Anexo teniendo en cuenta la salida de SSV del decantador; (4) datos proporcionados por el INM relativos a la estación de Onteniente.

Tabla 1.2.5 Descripción de los parámetros de funcionamiento del reactor de fangos activos y del decantador en los ensayos de tratamiento biológico realizados mediante fangos activos.

DECANTADOR					
Parámetros		Ensayo 1		Ensayo 2	
		09/11/01-20/12/01		08/01/02-08/02/02	
		Valor	Desviación estándar	Valor	Desviación estándar
Hidráulicos y cargas	Velocidad decantación ($\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$)	0,4	0,1	0,12	0,05
	Carga de sólidos ($\text{Kg SST}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$)	1,6	0,6	2,3	1,5
Interno	O_2 decantador ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	1,4	1,4	1,1	0,9

Tabla 1.2.5 (Continuación) Descripción de los parámetros de funcionamiento del reactor de fangos activos y del decantador en los ensayos de tratamiento biológico realizados mediante fangos activos.

- **Rendimientos de depuración**

En la tabla 1.2.6 aparecen los resultados obtenidos para las dos pruebas realizadas:

	Parámetro	Ensayo 1 09/11/02-20/12/02		Ensayo 2 08/01/02-08/02/02	
		Valor	Desviación estándar	Valor	Desviación estándar
Entrada	DQO ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	3.800	700	3.800	700
	DBO ₅ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	1.300	150	1.700	210
	DBO ₅ /DQO	0,38	-	0,42	-
	SST ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	1.300	-	1.000	-
Salida	DQO ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	1.700	600	900	200
	DBO ₅ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	687	-	640	-
	DBO ₅ /DQO	0,40	-	0,76	-
	SST ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	320	-	420	190
Rendimiento eliminación	DQO (%)	55	15	73	11
	DBO ₅ (%)	47	-	62	
	SST (%)	75	-	58	15
Sedimentabilidad fangos	SVI ($\text{mL}\cdot\text{g SST}^{-1}$)	109	72	75	3
Producción fangos	Producción ($\text{g SST}\cdot\text{L efluente tratado}^{-1}$)	0,25	0,22	0,18	0,07
	Producción ($\text{g SST}\cdot\text{g DQO eliminada}^{-1}$)	0,13	0,09	0,07	0,04

Tabla 1.2.6 Resultados de los ensayos mediante tratamiento biológico con fangos activos.

Los rendimientos obtenidos se sitúan, para el ensayo 1 y 2 respectivamente, en 55 y 73 % en términos de DQO, 12 y 25 puntos por encima de los resultados obtenidos en el filtro percolador con el mismo caudal de alimentación.

A diferencia del filtro percolador, aquí si influye en el rendimiento la carga volúmica de entrada, siendo éste 18 puntos más elevado en el ensayo 2, de baja carga.

Es de destacar que cuando la carga volúmica es menor (ensayo 2) la biodegradabilidad del efluente en términos de DBO_5/DQO aumenta después del tratamiento. Este hecho puede ser fruto de una oxidación parcial de compuestos persistentes, los cuales quedan transformados en especies más fácilmente degradables.

A alta carga (ensayo 1) este comportamiento también se produce aunque con menor intensidad, ya que la biodegradabilidad después del tratamiento se mantiene prácticamente constante. Este fenómeno indica que con tratamientos de oxidación posteriores o con condiciones operativas más agresivas (tiempos de retención más prolongados o mayor concentración de sólidos en los fangos, que no hagan disminuir la relación F/M a valores inferiores a $0,3 \text{ Kg DQO} \cdot \text{Kg SSV}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$) se podría llegar a conseguir una mejor calidad en el vertido.

El rendimiento de eliminación de SST en el efluente es ligeramente inferior en el ensayo 2, 58 % frente al 75 % del ensayo 1. Este hecho puede deberse a las mayores fluctuaciones de carga de sólidos al decantador en el ensayo 2, ya que la naturaleza del fango es similar o mejor a la vista del mejor índice de sedimentabilidad del fango (SVI). Los valores de OD en el decantador descartan la posibilidad de formación de gases debido a fenómenos anóxicos o anaerobios que propicien un empeoramiento del SVI.

La producción de fangos queda ligeramente reducida en el ensayo 2, en torno a un 28 % en términos de volumen de efluente tratado y un 46 % en términos de masa de DQO eliminada.

1.2.3.b.2 Tratamiento de afino

1.2.3.b.2.1 Coagulación-floculación.

El efluente a tratar requiere de un mínimo de $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de coagulante para obtener un sobrenadante claro.

Con esta dosis una etapa de coagulación-floculación posterior a los fangos activos permite incrementar la calidad del vertido en un 71 % en DQO, o un 81 % en DBO₅, además de eliminar los restos de color que permanecían en el efluente (tabla 1.2.7).

Parámetro	Inicial		Final		Rto. eliminación (%)	
	Valor	Desviación estándar	Valor	Desviación estándar	Valor	Desviación estándar
DQO (mg·L ⁻¹)	900	200	260	160	71	7
DBO ₅ (mg·L ⁻¹)	640	-	120	85	81	-
μ (mS/cm ⁻¹)	2,63	-	2,83	-	-	-
Color	Débil	-	Ausencia	-	-	-
Lodos	-	-	-	-	0,8	0,1

Tabla 1.2.7 Resultados de los ensayos por coagulación-floculación del efluente procedente de la etapa de tratamiento biológico de una etapa, mediante fangos activos en el ensayo 2 (baja carga).

Esta mejora tiene como contrapartida la producción de 0,8 g·L⁻¹ de lodos y un incremento de un 7 % en la salinidad final.

1.2.3.b.2.2 Microfiltración.

Los resultados de este ensayo se resumen en los siguientes puntos:

- La DQO del permeado se encuentra en el rango 290 ± 130 mg·L⁻¹, lo que supone un rendimiento de eliminación del 67 ± 13 %.
- La producción de lodos en este caso queda reducida a los sólidos contenidos en el influente, unos $0,4 \pm 0,2$ g·L⁻¹. Este hecho es debido a que no se produce la adición de reactivos.

1.2.3.c Biológico 2 etapas: filtro percolador + fangos activos

1.2.3.c.1 Filtro percolador + fangos activos.

- **Condiciones operativas**

El hecho de plantear un sistema secuencial filtro percolador-fangos activos condiciona las características del efluente de entrada al sistema de fangos activos, siendo dependiente del rendimiento obtenido por el filtro percolador.

Las condiciones operativas para el filtro percolador son equivalentes a las establecidas en las experiencias con filtro percolador (ensayo 2, baja carga) como alternativa única de tratamiento (sección: **1.2.3.a Biológico 1 etapa: filtro percolador**)

En la tabla 1.2.8 aparecen las condiciones de trabajo tanto para el filtro percolador como para el sistema de fangos activos.

FILTRO PERCOLADOR			
Parámetro		Ensayo 3	
		09/02/02-12/03/02	
		Valor	Desviación estándar
Hidráulicos y cargas	Caudal alimentación (Qa)(m ³ ·d ⁻¹)	1,1	0,3
	Carga hidráulica (m ³ ·m ⁻² ·d ⁻¹)	0,6	0,3
	Caudal de recirculación (Qr) (m ³ ·d ⁻¹)	17,2	1,6
	Relación Qr/Qa	18,0	5,0
	Caudal de entrada total (Qa+Qr) (m ³ ·d ⁻¹)	18,2	1,6
	Carga hidráulica total (m ³ ·m ⁻² ·d ⁻¹) ¹	11,3	1,0
	Velocidad distribuidor alimentación (rpm)	19	10
	SK (mm·paso ⁻¹) ²	0,25	0,14
	DQO alimentación (mg·L ⁻¹) ¹	2.100	500
	Carga volúmica (KgDQO·m ⁻³ ·d ⁻¹)	1,5	0,7
Ambiental	T ^a ambiente mínima (°C) ³	4,7	3,0
	T ^a ambiente máxima (°C) ³	17,1	4,6
	Precipitaciones (mm) ³	24	-
Interno	T ^a líquido recirculación (°C)	15,5	3,4
	pH líquido recirculación	7,3	0,5

(1) Referido a la mezcla influente y recirculación; (2) ecuación 9.11 del Anexo; de la balsa de aireación.
(3) datos proporcionados por el INM relativos a la estación de Onteniente.

Tabla 1.2.8 Descripción de los parámetros de funcionamiento del filtro percolador del ensayo 3 de tratamiento biológico realizados mediante filtro percolador y fangos activos.

REACTOR BIOLÓGICO FANGOS ACTIVOS			
Parámetros		Ensayo 3	
		09/02/02-12/03/02	
		Valor	Desviación estándar
Hidráulicos y cargas	Caudal alimentación (Qa)(m ³ ·d ⁻¹)	1,1	0,3
	Tiempo de retención (h)	68,0	17,7
	Caudal de recirculación (Qr) (m ³ ·d ⁻¹)	8,1	3,6
	Relación Qr/Qa	8,7	4,7
	F/M (KgDQO·KgSSV ⁻¹ ·d ⁻¹) ¹	0,31	0,1
	Carga volúmica (Kg DQO·m ⁻³ ·d ⁻¹)	0,72	0,3
	Carga másica (Kg DQO·Kg SSV ⁻¹ ·d ⁻¹) ²	0,19	0,1
	Caudal de purga de lodos (L·d ⁻¹)	60	34
	Tiempo de retención celular (d) ³	43	16
Interno	pH	6,9	0,2
	T ^a (°C)	15,1	3,7
	O ₂ (mg·L ⁻¹)	6,8	1,9
	SST (mg·L ⁻¹)	2.800	300
	SSV/SST (%)	93	3
	SOUR (mgO ₂ ·gSSV ⁻¹ ·h ⁻¹)	5,0	1,8

(1) Ecuación 9.3 del anexo; (2) ecuación 9.4 del Anexo; (3) ecuación 9.2 del Anexo teniendo en cuenta la salida de SSV del decantador.

Tabla 1.2.8 (Continuación) Descripción de los parámetros de funcionamiento del filtro percolador del ensayo 3 de tratamiento biológico realizados mediante filtro percolador y fangos activos.

DECANTADOR			
Parámetros		Ensayo 3	
		09/11/02-20/12/02	
		Valor	Desviación estándar
Hidráulicos y cargas	Velocidad decantación ($\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$)	0,15	0,02
	Carga de sólidos ($\text{Kg SST}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$)	2,7	1,5
Interior	O_2 decantador ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	3,0	2,7

Tabla 1.2.8 (Continuación) Descripción de los parámetros de funcionamiento del filtro percolador del ensayo 3 de tratamiento biológico realizados mediante filtro percolador y fangos activos.

Estas condiciones de trabajo se relacionan con las utilizadas en ensayos anteriores según los siguientes puntos:

- La carga hidráulica al sistema es similar a la del ensayo 2.
- El caudal de recirculación sobre el filtro percolador y por tanto la relación de circulación se mantiene similar a la del ensayo 2.
- La carga volúmica sobre el filtro percolador es un 43 % mayor que la del ensayo 2, debido a la mayor carga contaminante del influente durante el periodo de ensayo.
- La dosificación de nutrientes se realiza únicamente sobre el filtro percolador.
- El tiempo de retención sobre el reactor de fangos activos es similar al utilizado en el ensayo 2.
- La relación alimento-microorganismos (F/M) sobre el reactor de fangos activos es alrededor del 50 % inferior respecto de la del ensayo 2, debido al tratamiento efectuado por el filtro percolador.
- El caudal de recirculación de fangos es similar al del ensayo 2.

- La temperatura de alimentación al reactor de fangos activos es considerablemente inferior a la del ensayo 2, aunque la temperatura en el reactor es sólo 1 °C inferior en el ensayo 3 respecto del ensayo 2, debido esto a las frías temperaturas ambientales. Así, se puede afirmar que las condiciones ambientales para la cinética microbiana son similares, exceptuando lógicamente la carga contaminante alimentada.
- Las condiciones de funcionamiento del decantador son similares a las del ensayo 2, tanto en lo que se refiere a velocidad ascensional como carga de sólidos.
- El nivel de SOUR en el ensayo 3 es 3 veces inferior al de los ensayos 1 y 2. este hecho puede ser achacable a la menor disponibilidad de alimento en el reactor.
- La biodegradabilidad del influente del reactor de fangos activos es notablemente superior en el ensayo 3 respecto la del ensayo 2, debido al pretratamiento efectuado por el filtro percolador.

- **Rendimientos de depuración.**

En la tabla 1.2.9 aparecen los resultados obtenidos, tanto para el filtro percolador como para la etapa posterior de fangos activos, así como para el conjunto de las dos etapas.

	FILTRO PERCOLADOR (ensayo 3)		
	Parámetro	Valor	Desviación estándar
Entrada	DQO ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	4.600	1.500
	DBO ₅ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	920	110
	DBO ₅ /DQO	0,17	-
	SST ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	1.600	1.200
Salida	DQO ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	2.000	400
	DBO ₅ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	1.200	500
	DBO ₅ /DQO	0,52	0,30
	SST ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	820	290
Rendimiento parcial eliminación	DQO (%)	53	10
	DBO ₅ (%)	-	-
	SST (%)	49	22

Tabla 1.2.9 Resultados de los ensayos mediante tratamiento biológico con filtro percolador y fangos activos.

	REACTOR BIOLÓGICO FANGOS ACTIVOS (ensayo 3)		
	Parámetro	Valor	Desviación estándar
Entrada	DQO (mg·L ⁻¹)	2.000	400
	DBO ₅ (mg·L ⁻¹)	1.200	500
	DBO ₅ /DQO	0,52	0,30
	SST (mg·L ⁻¹)	820	290
Salida	DQO (mg·L ⁻¹)	550	180
	DBO ₅ (mg·L ⁻¹)	380	110
	DBO ₅ /DQO	0,7	-
	SST efluente (mg·L ⁻¹)	100	37
Rendimiento parcial eliminación	DQO (%)	72	11
	DBO ₅ (%)	68	10
	SST (%)	87	4
Sedimentabilidad fangos	SVI (mL·g SST ⁻¹)	95	22
Producción fangos	Producción de lodos (g SST·L efluente tratado ⁻¹)	0,12	0,05
	Producción de lodos (g SST·g DQO eliminada ⁻¹)	0,09	0,03

Tabla 1.2.9 (Continuación) Resultados de los ensayos mediante tratamiento biológico con filtro percolador y fangos activos.

FILTRO PERCOLADOR Y REACTOR BIOLÓGICO FANGOS ACTIVOS			
	Parámetro	Valor	Desviación estándar
Rendimiento total eliminación	DQO (%)	84	6
	DBO ₅ (%)	59	12
	SST (%)	93	4
Producción fangos	Producción de lodos (g SST·L efluente tratado ⁻¹)	0,12	0,05
	Producción de lodos (g SST·g DQO eliminada ⁻¹)	0,03	0,01

Tabla 1.2.9 (Continuación) Resultados de los ensayos mediante tratamiento biológico con filtro percolador y fangos activos.

Del análisis de los resultados se pueden extraer las siguientes observaciones:

- El filtro percolador permite obtener rendimientos de eliminación de DQO en torno al 50 %, incrementando además la biodegradabilidad del efluente hasta alcanzar una relación $DBO_5/DQO = 0,52$. Estos resultados concuerdan con los del ensayo 2, realizado en condiciones similares (sección: **1.2.3.a Biológico 1 etapa: filtro percolador**).
- La aplicación de un sistema de fangos activos posterior al filtro percolador permite mejorar los rendimientos de depuración globales hasta alcanzar un 84 % de reducción en DQO y un 59 % en DBO_5 . Este rendimiento es ligeramente superior al obtenido empleando los fangos activos como tratamiento biológico único (sección: **1.2.3.b.1 Fangos activos**).
- Respecto a los SST, el doble sistema filtro percolador + fangos activos permite obtener un rendimiento del 93 %, significativamente superior a cualquiera de los ensayos con fangos activos en una única etapa.
- Por último, la producción de lodos es significativamente baja con valores cercanos a $0,12 \text{ g SST}\cdot\text{L efluente tratado}^{-1}$ y $0,03 \text{ g SST}\cdot\text{g DQO eliminada}^{-1}$. El primero de los valores es inferior a cualquiera de los obtenidos en los otros ensayos con fangos activos. El segundo se corresponde a la totalidad de DQO eliminada del sistema, lo que pone en evidencia la elevada tasa de mineralización conseguida con esta secuencia de tratamiento. En este contexto hay que puntualizar que la asignación total de lodos a la etapa de fangos activos es una buena aproximación, teniendo en cuenta que el efluente del filtro percolador no tiene ocasión de sedimentar previamente a su entrada a la etapa de fangos activos.

1.2.3.c.2 Tratamiento de afino

1.2.3.c.2.1 Coagulación-floculación + carbón activo.

Coagulación-floculación

En este caso son necesarios $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de coagulante para obtener un sobrenadante claro.

Con esta dosis, el tratamiento de coagulación-floculación posterior al tratamiento biológico en 2 etapas (ensayo 3) da lugar a un rendimiento de eliminación de materia orgánica del $81 \pm 9 \%$ medido como DQO, además de eliminar los restos de color que permanecían en el efluente (tabla 1.2.10).

Parámetro	Inicial		Final		Rto. Eliminación (%)	
	Valor	Desviación estándar	Valor	Desviación estándar	Valor	Desviación estándar
DQO ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	550	180	110	20	81	9
μ ($\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$)	2,3	0,1	2,6	0,1	-	-
Color	Débil	-	Ausencia	-	-	-
Lodos	-	-	-	-	0,44	-

Tabla 1.2.10 Resultados de los ensayos por coagulación-floculación del efluente procedente de la etapa de tratamiento biológico de una etapa, mediante fangos activos en el ensayo 2.

Esta mejora tiene como contrapartida la producción de $0,44 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de lodos y un incremento de un 10 % en la salinidad final.

Adsorción sobre carbón activo.

El efluente obtenido tras el proceso de floculación-coagulación ha seguido un proceso de adsorción estática con diferentes dosis de CAG.

El valor de DQO residual tras alcanzar el equilibrio a cada una de las dosis deja un umbral final de $75 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, por debajo del cual no es posible bajar (figura 1.2.1).

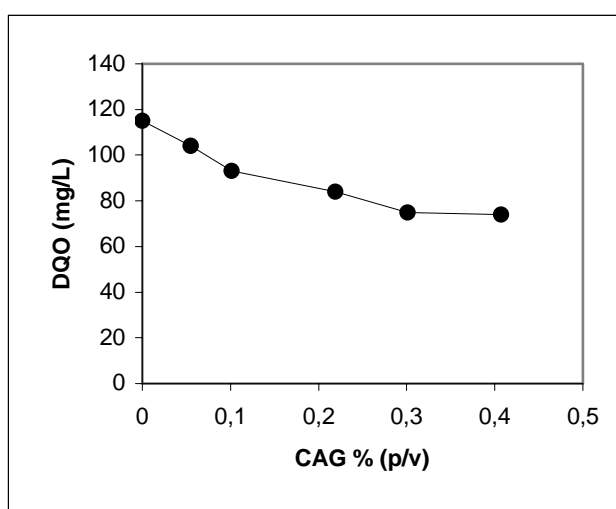


Figura 1.2.1 Resultados de los ensayos de adsorción estática realizados sobre el efluente procedente del tratamiento por coagulación-floculación tratado a su vez según el tratamiento biológico en dos etapas (ensayo 3).

Atendiendo al resultado de la transformación de datos para la obtención de la isoterma de Freundlich se observa que la capacidad de adsorción es considerablemente dependiente del valor de DQO en el influente. Así, para concentraciones de DQO cercanas a $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, la capacidad se encuentra en torno a los $200\text{-}250 \text{ mg DQO}\cdot\text{g CAG}^{-1}$, mientras que a concentraciones de influente menores, cercanas a $80 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, el nivel de saturación se alcanza con $50 \text{ mg DQO}\cdot\text{g CAG}^{-1}$ (figura 1.2.2).

Por tanto 1 litro de efluente con $110 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de DQO requiere 0,14 g de CAG para adsorber $35 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Como aproximación se puede suponer que el CAG agotado habrá

aumentado en torno a un 15 % su masa, como consecuencia del proceso de adsorción, con lo que se genera una cantidad de residuo seco de $0,16 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

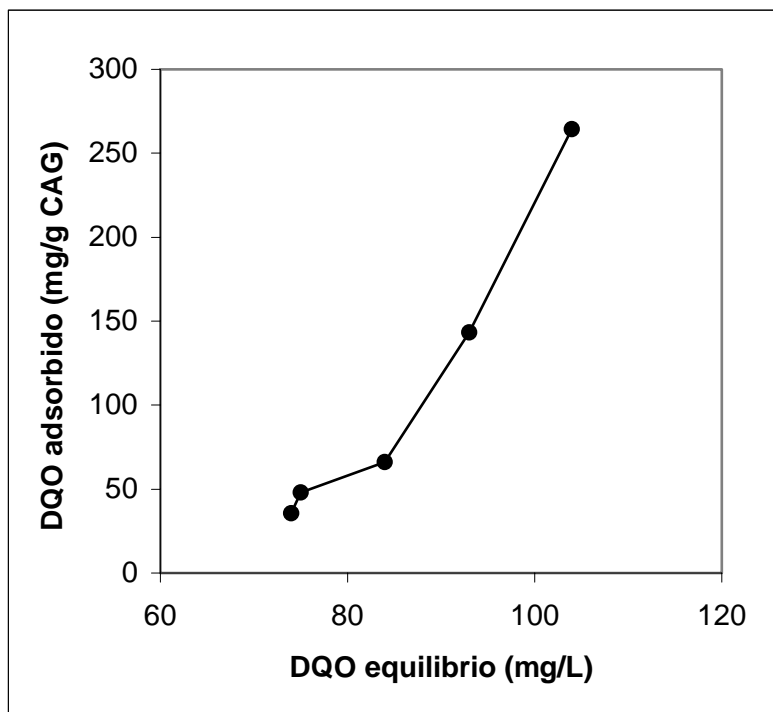


Figura 1.2.2 Evolución de la relación DQO adsorbido/masa CAG frente a la DQO de entrada obtenida tras los ensayos de adsorción estática realizados sobre el efluente procedente del tratamiento por coagulación floculación tratado a su vez según el tratamiento biológico en dos etapas (ensayo 3).

1.2.3.c.2.2 Microfiltración.

Los resultados del ensayo se resumen en los siguientes puntos:

- La DQO del permeado se encuentra en el rango $186 \pm 30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, lo que supone un rendimiento de eliminación del $65 \pm 7 \%$.
- La producción de lodos en este caso queda reducida a los sólidos contenidos en el influente, unos $0,1 \pm 0,04 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. Este hecho es debido a que no se produce la adición de reactivos.

1.2.3.d Resumen rendimientos de depuración de las diferentes alternativas

A continuación se incluyen en forma de tabla todos los resultados en lo que se refiere a eliminación de materia orgánica según el parámetro DQO, el más representativo para inferir los diferentes rendimientos de depuración (tabla 1.2.11). Junto al rendimiento se incluye la cantidad de residuo generado en cada tratamiento.

Secuencia		DQOi (mg·L ⁻¹)	DQOf (mg·L ⁻¹)	Rto. Elimi. (%)	Residuo (g·L ⁻¹) ¹	
Coagulación-floculación		3.200	900	72	1,2 (4,0)	
Electrocoagulación-flotación		2.900	1.000	66	3,3-4,6 (11,0-15,3)	
Tratamientos biológicos	Filtro percolador alta carga	3.800	2.100	45	-⁽²⁾	
	Filtro percolador baja carga	3.800	2.000	47	-⁽²⁾	
	Fangos activos alta carga	3.800	1.700	55	0,25 (0,83)	
	Fangos activos + coagulación- floculación	Fangos activos baja carga	3.800	900	76	0,18 (0,60)
		Coagulación floculación	900	260	71	0,80 (2,6)
		TOTAL	3.800	260	93	0,98 (3,2)
	Fangos activos + microfiltración	Fangos activos baja carga	3.800	900	76	0,18 (0,60)
		Microfiltración	900	290	68	0,4 (1,3)
		TOTAL	3.800	290	92	0,58 (1,9)
	Filtro percolador+ fangos activos+ coagulación- floculación+ adsorción CAG	Filtro percolador y fangos activos baja carga	4.600	550	88	0,12 (0,40)
		Coagulación-floculación	550	110	80	0,44 (1,47)
		Total parcial	4.600	110	98	0,56 (1,87)
		Adsorción CAG	110	75	31	0,16 (0,32)
		TOTAL	4.600	75	98	0,72 (2,19)
	Filtro percolador+ fangos activos+ microfiltración	Filtro percolador y fangos activos baja carga	4.600	550	88	0,12 (0,40)
		Microfiltración	550	186	66	0,10 (0,33)
TOTAL		4.600	186	96	0,22 (0,77)	
<p>(1) Expresado como residuo seco y entre paréntesis con 70 % de humedad. Residuos de CAG agotado expresado como residuo seco, y entre paréntesis con 50 % de humedad.</p> <p>(2) El diseño de los ensayos no contempla separación de sólidos sedimentables, por tanto no existe producción de fangos.</p>						

Tabla 1.2.11 Resumen de los rendimientos de depuración para cada una de las secuencias de tratamiento.

1.3 ESTUDIO COMPARATIVO DE COSTES

1.3.a Premisas generales

Este estudio es una estimación de los costes de explotación asociados a los diferentes tratamientos que entran en la comparación. Los costes de inversión no se tienen en cuenta, ya que su estimación es más compleja y la dependencia con el tamaño de la instalación es mucho mayor que en el caso de los costes de explotación, si bien es, lógicamente, un factor determinante en la toma de decisiones y por ello se harán comentarios al respecto donde su incidencia sea clave.

Por otra parte, los conceptos incluidos en los costes de explotación hacen referencia a los consumibles, la energía y la gestión de residuos, dejando de lado los costes de personal y mantenimiento, ya que al igual que los costes de inversión dependen del tamaño de la instalación y no tienen una base sólida sobre la que sustentar las estimaciones.

La estimación del consumo de energía asociada a los desplazamientos de agua se realiza a través de la expresión siguiente:

$$W = \frac{\rho \cdot g \cdot Q \cdot H}{0,65} = \frac{Q \cdot H \cdot 10000}{0,65}$$

donde:

W: Potencia consumida, watos.

Q: caudal, $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.

H: Altura útil, m.

ρ : densidad del líquido, tratándose de agua, se toma $1000 \text{ Kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

g: aceleración debida a la gravedad, se toma como aproximación, $10 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$.

El factor 0,65 hace referencia al rendimiento medio total del conjunto motor-bomba.

En cuanto a la gestión de lodos y carbón activo agotado, se entiende que estos lodos van a ser retirados como residuos peligrosos. El precio estimado de $0,18 \text{ €}\cdot\text{Kg}^{-1}$ se refiere a un precio medio de gestión en la Comunidad Valenciana. Sin embargo, las variaciones con respecto a otras zonas de España pueden ser considerables y más si tomamos en cuenta zonas como Cataluña donde los precios pueden rondar $1 \text{ €}\cdot\text{Kg}^{-1}$ para este tipo de residuos.

En este estudio se va a establecer una comparativa entre las secuencias experimentales de mayor interés: coagulación-floculación, electrocoagulación-flotación, tratamiento biológico en 1 etapa por fangos activos y tratamiento biológico en dos etapas. El estudio sobre el tratamiento mediante filtro percolador es descartado por su falta de rendimiento técnico en cuanto a la eliminación de materia orgánica se refiere.

Por otra parte, dentro de algunas secuencias se establecen los costes de las etapas de postratamiento, así como de las diferentes alternativas planteadas en cada caso.

La principal premisa aplicable a todas las alternativas de tratamiento se relaciona con el caudal de la planta, estimado en $1.000 \text{ m}^3\cdot\text{d}^{-1}$ o $42 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ durante 24 horas al día.

En los esquemas donde se trabaja en secuencia, las purgas que van a la línea de fangos no son restadas como caudal de alimentación de las etapas de tratamiento posteriores. Es una buena aproximación suponer que tras la deshidratación final la mayor parte del filtrado es retornado de nuevo a cabecera. En cualquier caso estos volúmenes de purga son poco significativos a efectos de la estimación de costes.

1.3.b Resultados estudio

- **Coagulación-floculación.**

A raíz de los resultados experimentales obtenidos el estudio se realiza con las siguientes premisas (Tabla 1.3.1):

- DQO eliminada: $2,3 \text{ Kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

- Coagulante: Sulfato de aluminio 9 % (p/v) en Al_2O_3 a una dosis de $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de Al.
- pH: 6,8. Adición de agente alcalino: NaOH 50 % (p/v) a una dosis de $0,15 \text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$.
- Floculante aniónico a una concentración de $1,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.
- Floculante catiónico para el acondicionamiento de los lodos. Concentración común de uso $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ sobre una corriente decantada del 15 % respecto del efluente inicial, lo que equivale a $6,3 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$.
- Generación de lodos: $1,2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ expresados como SST.
- Humedad de los lodos producidos: 70 %.
- Agitación reactor coagulación y floculación: $6 \text{ w}\cdot\text{m}^{-3}$ reactor. Se estima suficiente tiempos de retención de 30 minutos, lo que supone disponer de 2 reactores de 21 m^3 .
- Desplazamiento del influente teniendo en cuenta una altura de bombeo de 5 m.c.a y unas pérdidas de carga de 10 m.c.a.
- Bombeo de la línea de fangos a 6 bar hacia filtro prensa.

COAGULACIÓN-FLOCULACIÓN						
Concepto	Desglose	Consumo / producción	Unidades	Coste unitario (€por Kg, L o Kwh)	Coste (€d⁻¹)	Coste (€m⁻³)
Reactivos	Coagulante, Al₂(SO₄)₃ 9 % en Al₂O₃	93	L h ⁻¹	0,17	379	0,379
	Hidróxido sódico, 50 % (p/v)	6,3	L·h ⁻¹	0,22	33	0,033
	Floculante aniónico	0,063	Kg·h ⁻¹	2,63	4	0,004
	Floculante catiónico	0,063	Kg·h ⁻¹	2,63	4	0,004
Gestión Residuos	Lodos	168	Kg·h ⁻¹	0,18	726	0,726
Energía	Desplazamiento efluente	2,7	Kwh·h ⁻¹	0,10	6,5	0,006
	Agitación y mezcla	0,3	Kwh·h ⁻¹	0,10	0,7	0,001
	Bombeo fango a deshidratación.	1,6	Kwh·h ⁻¹	0,10	3,8	0,004
TOTAL					1.157	1,16
TOTAL: €Kg DQO eliminada⁻¹						0,50

Tabla 1.3.1 Valoración de los costes de explotación de la tecnología de coagulación-floculación en función de los distintos conceptos implicados en el tratamiento del efluente procedente de la balsa de homogeneización-aireación.

- **Electrocoagulación-flotación.**

Debido a la independencia de los resultados respecto de las condiciones de ensayo las premisas necesarias para el estudio económico corresponden a valores intermedios de intensidad (150 A) y mínimo tiempo de retención (54 minutos), todo ello con objeto de minimizar los costes asociados.

Así, los datos de base son (tabla 1.3.2):

- DQO eliminada: $1,9 \text{ Kg}\cdot\text{m}^{-3}$.
- Densidad de corriente eléctrica: $38 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ (equivalente a 150 A de los ensayos)
- Retención: 0,9 horas.
- Factor de escala: 420. Aplicable al cálculo del volumen de reactor, y superficie de electrodos necesaria para mantener la densidad de corriente y el tiempo de retención a los valores de los ensayos.
- Volumen total cuba de reacción: 38 m^3 .
- Superficie efectiva de electrodo: 1.659 m^2 .
- Rendimiento de oxidación de los ánodos de aluminio: 90 %.
- Tasa disolución de ánodos o dosificación de Al: $0,45 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.
- Diferencia de potencial aplicada: 4,1 V
- Generación promedio de lodos: $4,0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ expresados como SST.
- Humedad de los lodos producidos: 70 %.
- Desplazamiento del influente teniendo en cuenta una altura de bombeo de 5 m.c.a y unas pérdidas de carga de 10 m.c.a.
- Bombeo de la línea de fangos a 6 bar hacia filtro prensa.

ELECTROCOAGULACIÓN						
Concepto	Desglose	Consumo / producción	Unidades	Coste unitario (€por Kg o Kwh)	Coste (€d⁻¹)	Coste (€m⁻³)
Reactivos	Anodos ¹	21,2	Kg·h ⁻¹	3,60	1.832	1,832
Gestión residuos	Lodos	560	Kg·h ⁻¹	0,18	2.419	2,419
Energía	Consumo eléctrico del rectificador	189	Kwh·h ⁻¹	0,10	619	0,619
	Desplazamiento del influente	2,7	Kwh·h ⁻¹	0,10	6,5	0,006
	Bombeo hacia el filtro prensa	1,6	Kwh·h ⁻¹	0,10	3,8	0,004
TOTAL					4.880	4,88
TOTAL: €Kg DQO eliminada⁻¹						2,57
(1) El precio de los ánodos de aluminio es variable, depende mucho del estado del mercado. El coste por Kg es un valor medio de venta de aluminio 6063 manufacturado.						

Tabla 1.3.2 Valoración de los costes de explotación de la tecnología de electrocoagulación-flotación en función de los distintos conceptos implicados en el tratamiento del efluente procedente de la balsa de homogeneización-aireación.

- **Biológico 1 etapa: fangos activos**

Fangos activos

De los resultados obtenidos entre el ensayo 1 (alta carga) y 2 (baja carga), parece evidente que inicialmente la mayor diferencia entre una instalación real funcionando en las condiciones planteadas se ubica en el volumen del reactor, unas 3 veces superior en el segundo caso, lo que implica una diferencia importante en el coste de inversión y unas expectativas mejores para los costes de explotación.

A nivel de costes de explotación algunos conceptos también se ven afectados por estas diferencias, es por ello que se ha optado por analizar ambos supuestos de funcionamiento (tabla 1.3.3):

Premisas:

- DQO eliminada: ensayo 1: $2,1 \text{ Kg}\cdot\text{m}^{-3}$; ensayo 2: $2,9 \text{ Kg}\cdot\text{m}^{-3}$
- A la vista de los valores del influente en $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de DBO_5 : 1.500, NKT: 94 y fósforo total: 0,54; y atendiendo a la relación de equilibrio 100:5:1, las necesidades mínimas de fósforo se cifran en $15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, algo inferior a la dosis utilizada en los ensayos. Se contabilizará el uso de bifosfato sódico (8 % en P).
- Antiespumante: Según la dosis de funcionamiento en los ensayos, $0,013 \text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$.
- Floculante catiónico para el acondicionamiento de los lodos purgados desde el decantador. Concentración común de uso $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ sobre la corriente de purga del sedimentador, estimable a un 5 % del caudal de alimentación, lo que supone $2,1 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$.
- Generación de lodos: ensayo 1: $0,25 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; ensayo 2: $0,18 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ expresados como SST.
- Humedad de los lodos producidos: 70 %.
- Gestión de lodos como residuo peligroso. En este caso el supuesto podría no ser cierto, ya que en muchas situaciones no sólo se pueden tratar como residuos no

peligrosos sino que son utilizados como fertilizantes. En definitiva, con el supuesto tomado posiblemente se esté dando un sobrecoste, ya que la gestión del residuos peligroso puede ser unas 6 veces superior al de un residuo no peligroso.

- Aireación:
 - Valores OUR: tomando como referencia para el ensayo 1 el valor del parámetro $SOUR = 15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ y un nivel concentración de fangos de $2,43 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de SSV, el valor del parámetro OUR es $36,5 \text{ mg O}_2\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$. En el caso del ensayo 2 $SOUR = 14$ y $SSV = 2,7 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, por tanto $OUR = 37,8 \text{ mg O}_2\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$.
 - Volumen reactor:
 - Ensayo 1: 1125 m^3 .
 - Ensayo 1: 3419 m^3 .
 - El nivel de transferencia de oxígeno a la fase acuosa se estima en un 20 %.
 - Factor de conversión: $1\text{Nm}^3 \text{ aire} = 0,29 \text{ Kg O}_2$.
 - Consumo energético: 25 w por $\text{m}^3\cdot\text{h}$ aire insuflado a 5 m.c.a.
- Desplazamiento del influente teniendo en cuenta una altura de bombeo de 8 m.c.a y unas pérdidas de carga de 10 m.c.a.
- Desplazamiento recirculación de fangos. Como estimación se puede suponer que se recircula en torno al 100 % del caudal de alimentación a una altura de 6 m.c.a.
- Bombeo de la línea de fangos a 2 bar hacia la centrífuga.
- Trabajo de la centrífuga $24 \text{ h}\cdot\text{d}^{-1}$. En este coste quedarán también incluidos los asociados a la deshidratación de otras purgas de lodos que procedan de etapas posteriores de tratamiento.

FANGOS ACTIVOS ALTA CARGA						
Concepto	Desglose	Consumo / produc. Ensayo 1	Unidades	Coste unitario (€por Kg o Kwh)	Coste (€d⁻¹)	Coste (€m⁻³)
Reactivos	Fósforo	7,9	Kg·h ⁻¹	0,51	97	0,097
	Antiespumante	0,5	Kg·h ⁻¹	3,22	39	0,039
	Floculante catiónico	0,021	Kg·h ⁻¹	2,63	1,3	0,001
Gestión residuos	Lodos	35	Kg·h ⁻¹	0,18	151	0,151
Energía	Aireación	17,7	Kwh·h ⁻¹	0,10	43	0,042
	Desplazamiento del influyente alimentación	3,2	Kwh·h ⁻¹	0,10	7,7	0,008
	Desplazamiento recirculación	1,1	Kwh·h ⁻¹	0,10	2,6	0,003
	Bombeo hacia la centrífuga	0,2	Kwh·h ⁻¹	0,10	0,5	0,001
	Centrífuga	2,2	Kwh·h ⁻¹	0,10	5,3	0,005
TOTAL					346	0,35
TOTAL: €Kg DQO eliminada⁻¹						0,16

Tabla 1.3.3 Valoración de los costes de explotación de la tecnología de fangos activos (en referencia a los ensayos realizados a alta carga y baja carga) en función de los distintos conceptos implicados en el tratamiento del efluente procedente de la balsa de homogeneización-aireación.

FANGOS ACTIVOS BAJA CARGA						
Concepto	Desglose	Consumo / produc. Ensayo 1	Unidades	Coste unitario (€por Kg o Kwh)	Coste (€d⁻¹)	Coste (€m⁻³)
Reactivos	Fósforo	7,9	Kg·h ⁻¹	0,51	38	0,097
	Antiespumante	0,5	Kg·h ⁻¹	3,22	39	0,039
	Floculante catiónico	0,021	Kg·h ⁻¹	2,63	1,3	0,001
Gestión residuos	Lodos	25	Kg·h ⁻¹	0,18	108	0,108
Energía	Aireación	55,7	Kwh·h ⁻¹	0,10	134	0,134
	Desplazamiento del influyente alimentación	3,2	Kwh·h ⁻¹	0,10	7,7	0,008
	Desplazamiento recirculación	1,1	Kwh·h ⁻¹	0,10	2,6	0,003
	Bombeo hacia la centrífuga	0,2	Kwh·h ⁻¹	0,10	0,5	0,001
	Centrífuga	2,2	Kwh·h ⁻¹	0,10	5,3	0,005
TOTAL					394	0,39
TOTAL: €Kg DQO eliminada⁻¹						0,14

Tabla 1.3.3 (Continuación) Valoración de los costes de explotación de la tecnología de fangos activos (en referencia a los ensayos realizados a alta carga y baja carga) en función de los distintos conceptos implicados en el tratamiento del efluente procedente de la balsa de homogeneización-aireación.

Coagulación-floculación.

Recordemos que esta etapa se corresponde al tratamiento del efluente obtenido a la salida del tratamiento con fangos activos según las condiciones del ensayo 2 (baja carga).

Premisas (tabla 1.3.4):

- DQO eliminada: $0,64 \text{ Kg}\cdot\text{m}^{-3}$.
- Coagulante: Sulfato de aluminio 9 % (p/v) en Al_2O_3 a una dosis de $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de Al.
- pH: 6,8. No se requiere la adición de agente alcalinizante.
- Floculante aniónico a una concentración de $1,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.
- Floculante catiónico para el acondicionamiento de los lodos. Concentración común de uso $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ sobre una corriente decantada del 15 % respecto del efluente inicial, lo que equivale a $6,3 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$.
- Humedad de los lodos producidos: 70 %.
- Generación de lodos: $0,8 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ expresados como SST.
- Agitación reactor coagulación y floculación: $6 \text{ w}\cdot\text{m}^{-3}$ reactor. Se estima suficiente tiempos de retención de 30 minutos, lo que supone disponer de 2 reactores de 21 m^3 o similar.
- Desplazamiento del influente teniendo en cuenta una altura de bombeo de 5 m.c.a y unas pérdidas de carga de 10 m.c.a.
- Bombeo de la línea de fangos hacia la centrífuga a 2 bar.
- El trabajo de la centrífuga ya está incluido en la etapa de tratamiento biológico.

FANGOS ACTIVOS BAJA CARGA: POSTRATAMIENTO COAGULACIÓN FLOCULACIÓN						
Concepto	Desglose	Consumo / producción	Unidades	Coste unitario (€por Kg, L o Kwh)	Coste (€d⁻¹)	Coste (€m⁻³)
Reactivos	Coagulante, Al₂(SO₄)₃ 9 % en Al₂O₃	93	L/h	0,17	379	0,379
	Hidróxido sódico, 50 % (p/v)	0	L/h	0,22	0	0,000
	Floculante aniónico	0,063	Kg/h	2,63	4	0,004
	Floculante catiónico	0,063	Kg/h	2,63	4	0,004
Gestión Residuos	Lodos	112	Kg/h	0,18	483	0,484
Energía	Desplazamiento efluente	2,7	Kwh·h ⁻¹	0,10	6,5	0,006
	Agitación y mezcla	0,3	Kwh·h ⁻¹	0,10	0,7	0,001
	Bombeo fango a centrífuga	0,5	Kwh·h ⁻¹	0,10	1,3	0,001
TOTAL					879	0,88
TOTAL: €Kg DQO eliminada⁻¹						1,37

Tabla 1.3.4 Valoración de los costes de explotación de la tecnología de coagulación-floculación en función de los distintos conceptos implicados en el tratamiento del efluente procedente del tratamiento previo mediante fangos activos según las condiciones del ensayo 2.

Microfiltración.

Al igual que en el epígrafe anterior, esta etapa se corresponde al tratamiento del efluente obtenido a la salida del tratamiento con fangos activos según las condiciones del ensayo 2 (baja carga).

Dado que el nivel de la fase experimental con esta tecnología se ha limitado a pruebas a nivel de laboratorio muy básicas, el nivel de supuestos para el funcionamiento real de la planta es elevado y por tanto la evaluación de los costes de explotación se hace más imprecisa todavía. Sin embargo, como aproximación para los fines perseguidos puede ser una importante ayuda.

Las premisas para esta etapa de tratamiento son (tabla 1.3.5):

- DQO eliminada: $0,61 \text{ Kg}\cdot\text{m}^{-3}$.
- Instalación multietapa tipo “feed and bleed” con membranas orgánicas tipo espiral de 8 pulgadas con un paso nominal de 0,3 micras. Consta de 3 etapas de igual superficie con 8 membranas cada una. Cada etapa se compone de dos tubos donde se albergan 4 membranas en cada uno de ellos. La superficie de cada membrana es de $32,5 \text{ m}^2$, lo que supone 260 m^2 por etapa y un total de 780 m^2 .
- Los rendimientos acumulados por etapas son: 45, 70 y 90 %, lo que supone un caudal de permeado total de $37,8 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ y un rechazo de $4,2 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ que es enviado a la línea de fangos.
- El caudal unitario por membrana en la primera etapa se estima en $72 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$, valor un tanto conservador.
- En cada etapa tiene lugar una recirculación de $168 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ a 1 bar, necesaria para minimizar el ensuciamiento de las membranas, lo que supone una relación recirculación/alimentación de 4:1. Así la velocidad de flujo cruzado se mantiene en unos $630 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, valor medio necesario para situaciones con aguas residuales de esta naturaleza.

- Las membranas orgánicas de microfiltración (0,3 micras) pueden tener una vida de 5 años. Transcurrido ese periodo se requiere de un reemplazo de las mismas.
- Mantenimiento de la etapa de pretratamiento se considera despreciable. Se puede tratar de un filtro de arena autolimpiable de funcionamiento continuo alimentado por la propia bomba de alimentación a la instalación de microfiltración con una pérdida de carga estimada de 1 bar.
- Periódicamente se han de llevar a cabo limpiezas de las membranas que restauren la capacidad de filtración de las mismas. Estas limpiezas pueden ser quincenales. La disolución de limpieza se puede preparar en un tanque de 5000 L. La limpieza puede consistir en un ciclo con un oxidante (H_2O_2 , p.ej.) al 1 % (v/v) y otro con detergente al 1 % (v/v). La temperatura de la disolución ha de estar próxima a los 35 °C.
- Polielectrolito catiónico: El rechazo generado viene a ser el 10 % del caudal alimentado. La dosis de reactivo estándar es de $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.
- Producción de lodos: $0,4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ expresados como SST.
- Humedad de los lodos deshidratados: 70 %.
- Desplazamiento del influente a una presión de 4 bar con pérdida de carga en el filtro de arena de 1 bar.
- Desplazamiento de la recirculación de las tres etapas.
- Bombeo del rechazo queda implícito en el desplazamiento de la corriente de alimentación.
- El coste de la centrífuga en la etapa de deshidratación de fangos queda incluido en la etapa de tratamiento biológico.

FANGOS ACTIVOS BAJA CARGA: POSTRATAMIENTO MICROFILTRACIÓN						
Concepto	Desglose	Consumo / producción	Unidades	Coste unitario (€por Kg, membrana o Kwh)	Coste (€d⁻¹)	Coste (€m⁻³)
Reactivos	Limpiador membranas: oxidante	25	Kg/semana	0,30	1,07	0,001
	Limpiador membranas: detergente	25	Kg/semana	0,30	1,07	0,001
	Floculante catiónico	0,042	Kg/h	2,63	2,65	0,003
Membranas	Recambios	4,8	Membranas/año	1800	23,7	0,024
Gestión Residuos	Lodos	56	Kg/h	0,18	242	0,242
Energía	Desplazamiento influente	7,2	Kwh·h ⁻¹	0,10	17	0,017
	Recirculación 3 etapas	21,5	Kwh·h ⁻¹	0,10	52	0,052
TOTAL					339	0,34
TOTAL: €Kg DQO eliminada⁻¹						0,56

Tabla 1.3.5 Valoración de los costes de explotación de la tecnología de microfiltración en función de los distintos conceptos implicados en el tratamiento del efluente procedente de la etapa de fangos activos según las condiciones del ensayo 2.

- **Biológico 2 etapas: filtro percolador y fangos activos. Postratamientos.**

Filtro percolador + fangos activos

Premisas (tabla 1.3.6):

- DQO eliminada: $4,05 \text{ Kg}\cdot\text{m}^{-3}$
- Nutrientes: A la vista de los valores del influente en $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de DBO_5 : 1200, NKT: 94 y fósforo total: 0,54; y atendiendo a la relación de equilibrio 100:5:1, las necesidades mínimas de fósforo se cifran en $12 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, algo inferior a la dosis utilizada en los ensayos. Se contabilizará el uso de bifosfato sódico (8 % en P).
- Antiespumante: Según la dosis de funcionamiento en los ensayos, $0,008 \text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$.
- Floculante catiónico para el acondicionamiento de los lodos. Concentración común de uso $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ sobre la corriente de purga del sedimentador, estimada en un 5 % respecto de la corriente de alimentación, lo que supone unos $2,1 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$.
- Generación de lodos: $0,12 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ expresados como SST.
- Humedad de los lodos producidos: 70 %.
- Gestión de lodos como residuo peligroso. Este supuesto podría no ser cierto, ya que en muchos casos no sólo se pueden tratar como residuos no peligrosos sino que son utilizados como fertilizantes. En definitiva, con el supuesto tomado posiblemente se esté dando un sobrecoste en determinadas situaciones reales, ya que la gestión del residuo peligroso puede ser unas 6 veces superior al de un residuo no peligroso.
- La producción de lodos se asigna principalmente al reactor de fangos activos, debido a que en su mayoría los sólidos generados en el filtro percolador son bombeados junto con el efluente hacia dicho reactor.
- Aireación:
 - Valores OUR: tomando como referencia para el ensayo 3 el valor del parámetro $\text{SOUR} = 5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ y un nivel concentración de fangos de $2,6 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de SSV, el valor del parámetro OUR es $13 \text{ mg O}_2\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$.
 - Volumen reactor: 2.856 m^3 .
 - El nivel de transferencia de oxígeno a la fase acuosa estimado, 20 %.

- Factor de conversión: $1\text{Nm}^3 \text{ aire} = 0,29 \text{ Kg O}_2$.
- Consumo energético: 25 w por $\text{m}^3\cdot\text{h}$ aire insuflado a 5 m.c.a.
- Desplazamiento del influente hacia el filtro percolador teniendo en cuenta una altura de bombeo de 12 m.c.a y unas pérdidas de carga de 10 m.c.a.
- Desplazamiento recirculación en filtro percolador. Como estimación se puede suponer que se recircula en torno al 700 % del caudal de alimentación a una altura de 9 m.c.a.
- Desplazamiento del influente hacia el reactor de fangos activos teniendo en cuenta una altura de bombeo de 8 m.c.a.
- Desplazamiento recirculación en el reactor de fangos activos. Como estimación se puede suponer que se recircula en torno al 100 % del caudal de alimentación a una altura de 8 m.c.a.
- Bombeo de la línea de fangos a 2 bar hacia la centrífuga.
- Trabajo de la centrífuga $24 \text{ h}\cdot\text{d}^{-1}$. En este coste quedarán también incluidos los asociados a la deshidratación de otras purgas de lodos que procedan de etapas posteriores de tratamiento.

FILTRO PERCOLADOR + FANGOS ACTIVOS BAJA CARGA						
Concepto	Desglose	Consumo / producción	Unidades	Coste unitario (€por Kg o Kwh)	Coste (€d⁻¹)	Coste (€m⁻³)
Reactivos	Fósforo	6,3	Kg·h ⁻¹	0,51	77	0,077
	Antiespumante	0,3	Kg·h ⁻¹	3,22	23	0,023
	Floculante catiónico	0,021	Kg/h	2,63	1,3	0,001
Gestión residuos	Lodos	17	Kg·h ⁻¹	0,18	73	0,073
Energía	Aireación	16	Kwh·h ⁻¹	0,10	38	0,038
	Desplazamiento del influente hacia el filtro percolador	4	Kwh·h ⁻¹	0,10	9,6	0,010
	Desplazamiento recirculación filtro percolador	11,3	Kwh·h ⁻¹	0,10	27	0,027
	Desplazamiento del influente hacia el reactor fangos activos	1,4	Kwh·h ⁻¹	0,10	3,6	0,003
	Desplazamiento recirculación fangos activos	1,4	Kwh·h ⁻¹	0,10	3,6	0,003
	Bombeo hacia la centrífuga	0,2	Kwh·h ⁻¹	0,10	0,5	0,000
	Centrífuga	2,2	Kwh·h ⁻¹	0,10	5,3	0,005
TOTAL					263	0,26
TOTAL: €Kg DQO eliminada⁻¹						0,06

Tabla 1.3.6 Valoración de los costes de explotación de la tecnología de filtro percolador y fangos activos en función de los distintos conceptos implicados en el tratamiento del efluente procedente de la balsa de homogeneización-aireación según las condiciones del ensayo 3.

Coagulación-floculación.

Premisas (tabla 1.3.7):

- DQO eliminada: $0,45 \text{ Kg}\cdot\text{m}^{-3}$.
- Coagulante: Sulfato de aluminio 9 % (p/v) en Al_2O_3 a una dosis de $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de Al.
- pH: 6,8. No se requiere la adición de agente alcalinizante.
- Floculante aniónico a una concentración de $1,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.
- Floculante catiónico para el acondicionamiento de los lodos. Concentración común de uso $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ sobre una corriente decantada del 15 % respecto del efluente inicial.
- Lodos producidos: $0,44 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ expresados como SST.
- Humedad de los lodos producidos: 70 %.
- Agitación reactor coagulación y floculación: $6 \text{ w}\cdot\text{m}^{-3}$ reactor. Se estima suficiente tiempos de retención de 30 minutos, lo que supone disponer de 2 reactores de 21 m^3 o similar.
- Desplazamiento del influente teniendo en cuenta una altura de bombeo de 5 m.c.a y unas pérdidas de carga de 10 m.c.a.
- Bombeo de la línea de fangos hacia la centrífuga a 2 bar.
- El trabajo de la centrífuga ya está incluido en la etapa de tratamiento biológico.

FILTRO PERCOLADOR + FANGOS ACTIVOS BAJA CARGA: POSTRATAMIENTO COAGULACIÓN-FLOCULACIÓN						
Concepto	Desglose	Consumo / producción	Unidades	Coste unitario (€por Kg, L o Kwh)	Coste (€d⁻¹)	Coste (€m⁻³)
Reactivos	Coagulante, Al₂(SO₄)₃ 9 % en Al₂O₃	46,5	L /h	0,17	190	0,190
	Hidróxido sódico, 50 % (p/v)	0	L/h	0,22	0	0,000
	Floculante aniónico	0,063	Kg/h	2,63	3,7	0,004
	Floculante catiónico	0,063	Kg/h	2,63	3,7	0,004
Gestión Residuos	Lodos	61,6	Kg/h	0,18	266	0,266
Energía	Desplazamiento efluente	2,7	Kwh·h ⁻¹	0,10	6,5	0,006
	Agitación y mezcla	0,3	Kwh·h ⁻¹	0,10	0,7	0,001
	Bombeo fango a deshidratación.	0,5	Kwh·h ⁻¹	0,10	1,2	0,001
TOTAL					472	0,47
TOTAL: €Kg DQO eliminada⁻¹						1,07

Tabla 1.3.7 Valoración de los costes de explotación de la tecnología de coagulación-floculación en función de los distintos conceptos implicados en el tratamiento del efluente procedente de la etapa de tratamiento mediante filtro percolador y fangos activos según las condiciones del ensayo 3.

Adsorción estática con CAG.

Premisas (tabla 1.3.8):

- DQO eliminada: $0,035 \text{ Kg}\cdot\text{m}^{-3}$.
- Capacidad de adsorción del CAG en términos de DQO: 15 % en peso. Dato tomado de interpolar en la isoterma de Freundlich obtenida (figura 4.2), un valor medio de DQO del influente de $110 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. El efluente contiene $75 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, ello implica que se han adsorbido $35 \text{ mg}\cdot\text{g CAG}^{-1}$, lo que supone una necesidad de $0,233 \text{ g CAG}\cdot\text{L}^{-1}$.
- Humedad del CAG agotado: 50 %.
- El CAG agotado o saturado se convierte en un residuo peligroso que ha de ser gestionado. También existe la posibilidad de que el proveedor lo retome para su reactivación térmica, lo que podría ayudar a abaratar los costes.
- Desplazamiento del influente por las columnas de CAG a 10 m.c.a, y 10 m.c.a de pérdidas de carga provocadas por el lecho filtrante.

FILTRO PERCOLADOR + FANGOS ACTIVOS BAJA CARGA: POSTRATAMIENTO ADSORCIÓN CAG						
Concepto	Desglose	Consumo / producción	Unidades	Coste unitario (€por Kg o Kwh)	Coste (€d⁻¹)	Coste (€m⁻³)
Reactivos	CAG nuevo	9,8	Kg/h	1,5	470	0,470
Gestión Residuos	CAG agotado	21,8	Kg/h	0,18	94	0,094
Energía	Desplazamiento efluente	5,3	Kwh·h ⁻¹	0,10	12,7	0,013
TOTAL					577	0,58
TOTAL: €Kg DQO eliminada⁻¹						16,49

Tabla 1.3.8 Valoración de los costes de explotación de la tecnología de adsorción con CAG tras una etapa de coagulación-floculación en función de los distintos conceptos implicados en el tratamiento del efluente procedente la etapa de tratamiento con filtro percolador y fangos activos según las condiciones del ensayo 3.

Microfiltración.

Las premisas para esta etapa de tratamiento son las mismas que en el caso de la secuencia “biológico 1 etapa: fangos activos. Postratamientos”, con las siguientes salvedades (tabla 1.3.9):

- DQO eliminada: 0,364 Kg·m⁻³.
- Producción de lodos: 0,1 g·L⁻¹ expresados como SST.

FILTRO PERCOLADOR + FANGOS ACTIVOS BAJA CARGA: POSTRATAMIENTO MICROFILTRACIÓN						
Concepto	Desglose	Consumo / producción	Unidades	Coste unitario (€por Kg, membrana o Kwh)	Coste (€d⁻¹)	Coste (€m⁻³)
Reactivos	Limpiador membranas: oxidante	25	Kg/semana	0,30	1,07	0,001
	Limpiador membranas: detergente	25	Kg/semana	0,30	1,07	0,001
	Floculante catiónico	0,042	Kg/h	2,63	2,6	0,003
Membranas	Recambios	4,8	Membranas/año	1800	23	0,024
Gestión Residuos	Lodos	14	Kg/h	0,18	60	0,060
Energía	Desplazamiento influente	7,2	Kwh·h ⁻¹	0,10	17	0,017
	Recirculación 3 etapas	21,6	Kwh·h ⁻¹	0,10	52	0,052
TOTAL					158	0,16
TOTAL: €Kg DQO eliminada⁻¹						0,43

Tabla 1.3.9 Valoración de los costes de explotación de la tecnología de microfiltración en función de los distintos conceptos implicados en el tratamiento del efluente procedente de la etapa de tratamiento mediante filtro percolador y fangos activos según las condiciones del ensayo 3.

1.3.c Resumen de la comparativa

A continuación se reflejan las diferentes estimaciones de costes agrupadas por secuencias y etapas (tabla 1.3.10):

Secuencia		€d ⁻¹	€m ⁻³	€Kg DQO ⁻¹	DQOel (%)	
Coagulación-floculación		1.157	1,16	0,50	72	
Electrocoagulación-flotación		4.880	4,88	2,57	66	
Tratamientos biológicos	Fangos activos alta carga	346	0,35	0,16	55	
	Fangos activos + coagulación-floculación	Fangos activos baja carga	394	0,39	0,14	76
		Coagulación floculación	879	0,88	1,37	71
		TOTAL	1.273	1,27	0,36	93
	Fangos activos + microfiltración	Fangos activos baja carga	394	0,39	0,14	76
		Microfiltración	339	0,34	0,56	68
		TOTAL	733	0,73	0,21	92
	Filtro percolador+ fangos activos+ coagulación-floculación+ adsorción CAG	Filtro percolador y fangos activos baja carga	263	0,26	0,06	88
		Coagulación floculación	472	0,47	1,07	80
		Total parcial	735	0,74	0,16	98
		Adsorción CAG	577	0,58	16,49	31
		TOTAL	1.312	1,31	0,29	98
	Filtro percolador+ fangos activos+ microfiltración	Filtro percolador y fangos activos baja carga	263	0,26	0,06	88
		Microfiltración	158	0,16	0,43	66
		TOTAL	421	0,42	0,10	96

Tabla 1.3.10 Resumen de los costes de explotación asociados a cada una de las secuencias de tratamiento y etapas de ensayo. Se añaden los rendimientos de eliminación de las etapas individuales y de las secuencias recogidas en la tabla 1.2.11.

- **Consideración de los residuos como no peligrosos.**

Como se ha comentado con anterioridad, esta comparativa económica resulta de la adopción de una premisa clave; la retirada de residuos para su gestión como residuos peligrosos. Si adoptamos la premisa contraria, es decir, la retirada de residuos como residuos no peligrosos a un precio de $0,03 \text{ €}\cdot\text{kg}^{-1}$, obviamente este apartado se ve reducido notablemente.

En algunos municipios de la Comunidad Valenciana está comúnmente aceptado catalogar los lodos procedentes de tratamientos biológicos como no peligrosos después de realizado el test de clasificación. Por otra parte, los lodos procedentes de tratamientos físico-químicos en los que predomina el hidróxido del metal utilizado como coagulante también son considerados como residuos no peligrosos en diversos sectores industriales, especialmente en el tratamiento de superficies metálicas.

Estos ejemplos justifican esta premisa; siendo el valor real dependiente de factores relacionados con la localización concreta de la industria a tratar en cada caso.

A continuación se muestra a modo de tabla resumen el efecto de cambiar esta premisa (tabla 1.3.11):

Secuencia		€d ⁻¹	€m ⁻³	€Kg DQO ⁻¹	DQOel (%)	
Coagulación floculación		553	0,55	0,24	72	
Electrocoagulación-flotación		2.864	2,9	1,51	66	
Tratamientos biológicos	Fangos activos alta carga	220	0,22	0,10	55	
	Fangos activos + coagulación-floculación	Fangos activos baja carga	304	0,30	0,10	76
		Coagulación floculación	476	0,48	0,74	71
		TOTAL	780	0,78	0,22	93
	Fangos activos + microfiltración	Fangos activos baja carga	304	0,30	0,10	76
		Microfiltración	138	0,14	0,23	68
		TOTAL	442	0,44	0,13	92
	Filtro percolador+ fangos activos+ coagulación-floculación+ adsorción CAG	Filtro percolador y fangos activos baja carga	201	0,20	0,05	88
		Coagulación floculación	250	0,25	0,57	80
		Total parcial	451	0,45	0,10	98
		Adsorción CAG	499	0,50	14,25	31
		TOTAL	950	0,95	0,21	98
	Filtro percolador+ fangos activos+ microfiltración	Filtro percolador y fangos activos baja carga	201	0,20	0,05	88
		Microfiltración	108	0,11	0,30	66
		TOTAL	309	0,31	0,07	96

Tabla 1.3.11 Resumen de los costes de explotación asociados a cada una de las secuencias de tratamiento y etapas de ensayo, tomando en cuenta la retirada de lodos para su gestión como residuos no peligrosos. Se añaden los rendimientos de eliminación de las etapas individuales y de las secuencias recogidas en la tabla 1.2.11.

En todos los casos estudiados la reducción del coste total del tratamiento al considerar los residuos como no peligrosos es superior al 25 %. Sin embargo, la posición relativa de cada tratamiento se mantiene igual.

1.4 DISCUSIÓN

- **Coagulación-floculación.**

Los resultados obtenidos mediante esta tecnología encajan perfectamente con los datos bibliográficos disponibles que hacen referencia al tratamiento de este tipo de efluentes (Crespi M y Huertas J A, 1985; Juhera, J, 1993; Crespi M, 1999). Un rendimiento de eliminación de materia orgánica (DQO) del 72 % es un valor aceptable para alcanzar el límite de vertido a red de alcantarillado ($1.500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ aprox.), pero no el de cauce público donde el valor permitido se reduce habitualmente hasta los $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ aproximadamente. Tampoco se alcanza la calidad necesaria para llevar el efluente a una etapa de ósmosis inversa y conseguir su reciclaje, ya que el nivel de ensuciamiento previsible de las membranas supondría unos costes de mantenimiento excesivos. Se trata de una tecnología que se limita a la eliminación de material en suspensión y coloidal, pero no materia orgánica soluble.

Por otra parte, es reseñable que las dosis de reactivo coagulante utilizadas son muy inferiores a las empleadas en otras instalaciones donde se consumen hasta $1.500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de Fe en forma de FeCl_3 o $750 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ en forma de FeSO_4 (Crespi M, 1999). Sin embargo, y a pesar de este dato a favor, la producción de lodos es elevada ($1,2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) respecto a la obtenida por medio de sistemas de tratamiento biológico ($0,12\text{-}0,25 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$). Este hecho es importante, ya que la gestión de estos lodos representa el 62 % del coste del tratamiento (considerados como residuo peligrosos), más incluso que el consumo del reactivo coagulante que supone el 32 %. Si la gestión de los lodos es conforme a la de un residuo no peligroso el coste asociado representaría el 21 %, mientras que el del reactivo coagulante representaría el 68 %.

- **Electrocoagulación-flotación.**

Los rendimientos de eliminación de materia orgánica (DQO) no alcanzan si quiera los obtenidos mediante técnicas de coagulación-floculación, quedando en un 66 %. Por tanto,

todos los fenómenos de electrooxidación y flotación generados en las reacciones sobre los electrodos no introducen mejoras en la calidad del efluente tratado en estas experiencias. Estos resultados son similares a los obtenidos por otros autores en experiencias con efluentes sintéticos que contienen diferentes tintes (Crespi M y Gutiérrez M C, 1995), con rendimientos de eliminación en el rango 47-79 %, según la naturaleza del tinte utilizado. En otro estudio con efluentes industriales los rendimientos oscilan en el rango 44-73 % (Lin S H y Peng C F, 1994).

Los elevados valores de conductividad y temperatura del efluente han dado lugar a una baja resistencia eléctrica. Este hecho ha condicionado el empleo de bajos potenciales en el desarrollo experimental, minimizando de esta forma la reacción de electro-oxidación. Esto justifica parcialmente los mediocres rendimientos de depuración obtenidos.

A este hecho hay que añadir la elevada producción de fangos, cuyos valores, son 3 y hasta 4 veces superiores a los del tratamiento por coagulación-floculación, lo que repercute en que el coste global del tratamiento sea también 4 veces superior. En comparación con la etapa de coagulación-floculación se aprecia un sobre consumo de coagulante. Con los electrodos se dosifica cerca de $0,45 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de Al frente a los $0,1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de Al adicionados con el coagulante líquido. Comparando el coste del Al en electrodo y en reactivos de coagulación, el primero resulta ser de $0,0036 \text{ €}\cdot\text{g}^{-1}$ Al, mientras que el segundo es de $0,0029 \text{ €}\cdot\text{g}^{-1}$ Al, lo que supone un sobrecoste de 24 %. Por tanto se acentúa todavía más el desperdicio de reactivo.

En este caso la gestión de los lodos como residuos peligrosos representa el 49 % del coste de explotación, mientras que el consumo de ánodos representa un 37 % y el gasto energético de los electrodos es casi un 13 %, siendo insignificante el gasto energético por desplazamiento del efluente. Estos porcentajes mantienen una relación de equilibrio bastante similar a la del proceso de coagulación-floculación. Si suponemos que los lodos son gestionados como residuos no peligrosos su gestión representa el 14 % del coste del proceso, mientras que los ánodos y el consumo eléctrico del rectificador representan el 64 % y 22 %, respectivamente.

Una posible mejora para disminuir la dosificación de Al es tratar de disminuir la intensidad, manteniendo la diferencia de potencial. Par ello se ha de aumentar la resistencia eléctrica del circuito, bien separando las placas de electrodos o bien colocando una resistencia eléctrica fuera de la cuba de reacción. La primera de las opciones supone un incremento del tamaño del reactor y la segunda un problema añadido al sistema eléctrico de la máquina.

La ventaja asociada al uso de la técnica de electrocoagulación-flotación frente al de la coagulación-floculación de cara al reciclaje por ósmosis inversa es el efecto que ejerce sobre la conductividad y la temperatura del efluente. El descenso de conductividad observado es del 12 % mientras que en la etapa de coagulación-floculación el aporte de salinidad representa un aumento del 5 %. Esta diferencia del 17 % aportaría un claro ahorro en la inversión o explotación de la planta de ósmosis inversa. A este hecho hay que añadir el aumento de la temperatura en 8-12 °C, en contra del enfriamiento que tendría lugar en las balsas de coagulación-floculación. La energía utilizada en este calentamiento podría ser parcialmente aprovechada (sin llegar a la temperatura límite de la membrana, ubicada en torno a los 35 °C) teniendo en cuenta que una membrana de ósmosis proporciona un incremento del 2-3 % en el flujo por cada °C, lo que implicaría un menor coste de inversión en membranas o una menor presión de trabajo.

- **Filtro percolador.**

El rendimiento de eliminación de materia orgánica (DQO) obtenido con el filtro percolador en cualquiera de las condiciones de estudio hace inviable su aplicación como etapa principal de tratamiento. Un 45-47 % de eliminación es muy poco para plantear etapas de afino previas a una ósmosis. Sin embargo, si se cambia el enfoque y se tiene en cuenta que el coste de esta etapa de tratamiento recae únicamente sobre el desplazamiento del efluente y sobre la adición de fósforo como nutriente, el rendimiento obtenido puede ser interesante para abaratar procesos posteriores. Se puede considerar por tanto que se trata de una etapa de pretratamiento económico en lo que a costes de explotación se refiere.

Otra cuestión es la valoración técnica del rendimiento conseguido. Atendiendo a los parámetros hidráulicos de trabajo planteados y a la clasificación establecida en la bibliografía (no confundir con la denominación utilizada en los ensayos realizados), el filtro empleado es de baja carga según la carga hidráulica ($1-4 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ teóricos y $1,9-0,6 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ en las pruebas realizadas) y de media-alta carga según carga volúmica ($0,24-4,0 \text{ Kg DBO}_5 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ teóricos y $1,2-0,38 \text{ Kg DBO}_5 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$), así los rendimientos obtenidos están cercanos al límite inferior del rango 50-95 %, establecido por otros autores (Crespi M, 1999). Quizá, el hecho de estar en ambos ensayos a elevada carga volúmica explique que no se observen diferencias más significativas en los rendimientos de depuración.

- **Fangos activos + coagulación-floculación.**

La etapa biológica da lugar a una eliminación de DQO del 55 y 76 %, en condiciones de alta (ensayo 1) y baja carga (ensayo2) de alimentación, respectivamente, con tiempos de edad celular elevados. En otros trabajos realizados en el terreno de las aguas residuales del sector textil se consiguen tasas de eliminación de DQO del 60-80 % con cargas máxicas o tasas de utilización específica de sustrato que se encuentran en el rango $0,2-1,2 \text{ Kg DQO} \cdot \text{Kg SSV}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$, respectivamente (Crespi M y Huertas J A, 1985; Crespi M, Valldeperas J y Sánchez J, 1986). Este dato es similar al obtenido en los ensayos realizados con $0,3$ y $1,1 \text{ Kg DQO} \cdot \text{Kg SSV}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$, respectivamente.

El mayor tiempo de edad celular del ensayo 2 (baja carga) respecto del ensayo 1 (alta carga), junto el mayor tiempo de retención hidráulico, ha permitido conseguir una mayor tasa de mineralización, lo que ha repercutido en una mayor calidad del efluente, y una menor producción de fangos que gestionar. Así se han obtenido tasas de lodos de $0,13$ y $0,07 \text{ g} \cdot \text{SST} \cdot \text{g DQO}^{-1}$ eliminada o $0,4-0,17 \text{ g} \cdot \text{SST} \cdot \text{g DBO}_5^{-1}$ eliminada, para el ensayo 1 (alta carga) y 2 (baja carga), respectivamente. Estos datos son considerablemente inferiores a los $0,8-1,0 \text{ g SST/g DBO}_5$ eliminada para una edad celular de 7 días y $0,65-0,7 \text{ g SST/g DBO}_5$ eliminada para una edad celular de 20-30 días en un sistema de fangos activos municipal sin tratamiento primario (WEF, 1992).

A nivel de costes los parámetros de funcionamiento utilizados en el ensayo 2 (baja carga) implican un mayor coste de inversión, debido al considerable mayor volumen del reactor biológico. Los costes de explotación también son ligeramente superiores, en torno a un 14 %, debido principalmente al aumento en las necesidades de aireación. Este concepto representa el 12 % en condiciones del ensayo 1 (alta carga) y el 34 % en condiciones del ensayo 2 (baja carga). Por el contrario la gestión de los lodos generados como residuos peligrosos representa un 44 % en el primer caso y un 27 % en el segundo. Otro factor importante es el relacionado con la adición de nutrientes en forma de fósforo y la adición de antiespumante, donde ambos reactivos suponen el 39 y 34 % del coste, según ensayos 1 (alta carga) y 2 (baja carga), respectivamente.

Si los lodos son gestionados como no peligrosos los porcentajes anteriores cambian por completo. Las necesidades de aireación representan el 19 y 44 %, para el ensayo 1 (alta carga) y 2 (baja carga), respectivamente; el peso de la gestión de los lodos supone el 11 y 6 %, y el de la adición de fósforo y antiespumante, sorprendentemente, el 62 y 45 %, respectivamente.

Desde otro punto de vista y normalizando según el grado de depuración obtenido, el coste final es de 0,16 y 0,14 €·Kg DQO eliminada, en el ensayo 1 (alta carga) y 2 (baja carga), respectivamente, suponiendo que los residuos son gestionados como peligrosos. En el supuesto de que los residuos sean no peligrosos estos indicadores cambian a 0,10 y 0,10 €·Kg DQO eliminada, respectivamente. Por tanto este indicador sólo muestra una mayor eficiencia en las condiciones del ensayo 2 (baja carga) cuando se supone una gestión de lodos como residuo peligroso.

El sistema de afino de coagulación-floculación aplicado al efluente procedente del tratamiento en baja carga, permite aumentar de un 76 % a un 93 % el rendimiento de depuración, rebajando el valor de DQO final hasta 260 m·L⁻¹.

A pesar de estos resultados, y sin perder de vista que el objetivo final es reciclar el agua, la calidad obtenida no es suficiente para alimentar una ósmosis con unas tasas de

ensuciamiento que mantenga los costes de explotación (por limpiezas químicas) en unos niveles lógicos.

De esta etapa de coagulación-floculación cabe decir que la producción de lodos es muy inferior a la misma etapa tratando directamente el efluente de la balsa de homogeneización. Esto es debido simplemente a la menor presencia de sólidos en suspensión, ya que la dosis necesaria de agente coagulante es la misma.

El coste global de explotación de la secuencia fangos activos (baja carga)-coagulación-floculación es un 10 % mayor respecto al tratamiento directo por coagulación-floculación ($1,27 \text{ €}\cdot\text{m}^{-3}$ frente a $1,16 \text{ €}\cdot\text{m}^{-3}$), y el coste total teniendo en cuenta los rendimientos de depuración es un 28 % menor ($0,36 \text{ €}\cdot\text{Kg DQO}^{-1}$ frente a $0,50 \text{ €}\cdot\text{m}^{-3}$), todo ello suponiendo la gestión de lodos como residuos peligrosos. En caso contrario, con lodos gestionados como residuos no peligrosos, la secuencia fangos activos + coagulación-floculación tiene un coste global un 41 % superior al tratamiento directo mediante coagulación-floculación ($0,78 \text{ €}\cdot\text{m}^{-3}$ frente a $0,55 \text{ €}\cdot\text{m}^{-3}$). El coste teniendo en cuenta rendimientos de depuración es entonces un 10 % inferior en la secuencia fangos activos + coagulación floculación.

Estos argumentos económicos justifican la disposición aparentemente anómala de plantas de tratamiento ampliadas en las que existe un tratamiento físico-químico y se coloca un tratamiento biológico que le antecede (Queralt R y Martínez E, 1998 (2); Crespi M, 1999).

- **Fangos activos + microfiltración.**

El planteamiento alternativo de realizar una etapa de afino mediante microfiltración frente a coagulación-floculación está en auge en muchos procesos de depuración (Ionics, 1999; Rott U y Minke R, 1999). En este caso se pone de manifiesto la ventaja de no adicionar reactivos coagulantes, con lo que se consigue mantener el nivel de lodos producidos a los generados únicamente por los sólidos presentes en el efluente y así abaratar significativamente el coste de explotación. Ni siquiera el uso de reactivos de limpieza de las membranas ni el propio recambio de las mismas representan costes lo

suficientemente elevados como para alcanzar el coste ocasionado por el tratamiento físico-químico. Sigue siendo la gestión de los lodos en esta etapa la parcela que aporta el coste mayoritario del tratamiento con un 71 % del coste global si dicha gestión se realiza como residuo peligroso. El desplazamiento del agua supone el 20 %, debido a la importante tasa de recirculación de los rechazos sobre cada uno de los módulos de filtración. Si el residuo es tratado como residuo no peligroso entonces el peso de la gestión es del 29 %, mientras que el desplazamiento del efluente y su recirculación suponen el 68 % del coste total.

En cuanto a la calidad del agua obtenida, es similar al caso de emplear coagulación-floculación como sistema de afino (68 % de mejora en microfiltración frente a 71% en coagulación-floculación). Por lo tanto, las posibilidades de un tratamiento posterior con fines a reciclaje, atendiendo a este criterio, son similares en ambos casos.

En cuanto al coste normalizado respecto a la eliminación de DQO, esta tecnología representa un coste de 0,56 €·Kg DQO⁻¹ frente a 1,37 €·DQO⁻¹ de la coagulación-floculación, suponiendo la gestión de lodos como residuo peligroso. Si los lodos son gestionados como residuos no peligrosos estos valores cambian a 0,23 y 0,74 €·Kg DQO⁻¹, respectivamente.

Teniendo en cuenta las dos etapas de tratamiento, la secuencia fangos activos + microfiltración es notablemente más económica, 0,21 €·Kg DQO⁻¹ frente a los de la secuencia fangos activos + coagulación-floculación, 0,36 €·Kg DQO⁻¹, un 42 % inferior, suponiendo la gestión de lodos como residuo peligroso. Si la gestión de los lodos es como residuo no peligroso, los valores cambian pero se mantienen las diferencias, 0,13 y 0,22 €·Kg DQO⁻¹, respectivamente.

- **Filtro percolador + fangos activos + coagulación-floculación + carbón activo.**

- Filtro percolador + fangos activos.

El uso de la secuencia filtro percolador + fangos activos en baja carga proporciona un rendimiento de eliminación de DQO del 88 %, 12 puntos superior al tratamiento directo

mediante fangos activos, con un valor en la salida de $550 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Esta mejora de rendimiento es conforme a lo dicho en otros trabajos sobre aguas municipales y textiles (WEF, 1992; WEF, 2000; Crespi M, 1999).

En este caso, los costes de explotación, independientemente del tipo de gestión llevada a cabo sobre los lodos, son un 33 % inferior al tratamiento directo con fangos activos, debido principalmente a la menor necesidad de energía en la fase de aireación. Esta necesidad disminuye como consecuencia de la aireación natural que tiene lugar en el filtro percolador, lo que disminuye la carga de alimentación de la etapa de fangos activos (F/M) a $0,3 \text{ Kg DQO}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$, un 50 % inferior respecto del caso de emplear fangos activos como pretratamiento único.

Por otra parte, la mayor tasa de mineralización conseguida en el conjunto de las dos etapas, conduce a una producción de fangos un 33 % inferior en términos de $\text{g SST}\cdot\text{L}^{-1}$ o un 57 % en términos de $\text{g SST}\cdot\text{g DQO eliminada}^{-1}$. Este dato es conforme con el elevado tiempo de retención celular sobre el reactor de fangos activos, 43 días.

La calidad del efluente en cuanto a SST es también elevada, con un rendimiento de eliminación del 93 % frente al 58 % de la etapa directa con fangos activos, y con un valor a la salida de tan solo $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Este hecho facilita y abarata considerablemente los costes de afino de las etapas posteriores.

Sin embargo, los costes de inversión son sin duda considerablemente mayores, dado que se trata de incorporar una etapa previa con filtro percolador. El ahorro introducido en los costes de explotación es inicialmente de 131 o 103 $\text{€}\cdot\text{d}^{-1}$ (según se considere como peligrosos o no peligrosos, respectivamente, los lodos generados), lo que supone un ahorro anual de 37.000-48.000 €. Si este ahorro compensa o no, depende obviamente, del coste de inversión final del filtro percolador, y éste a su vez es muy variable en función de los materiales que lo componen y del tamaño final que se le quiera dar.

– Tratamiento de afino.

La etapa de coagulación floculación empleada como sistema de afino también sufre una disminución de costes de un 22 % respecto a la misma etapa tras el tratamiento con fangos activos sin filtro percolador, independientemente del tipo de gestión de los lodos generados. Este descenso es consecuencia de la menor necesidad de coagulante y a la menor producción de fangos.

Teniendo en cuenta esta etapa de afino en ambas secuencias de tratamiento biológico (fangos activos y filtro percolador + fangos activos) y considerando la gestión de los lodos como residuo peligroso, el ahorro introducido por el uso del filtro percolador es de $538 \text{ €}\cdot\text{d}^{-1}$ o $196.000 \text{ €}\cdot\text{año}^{-1}$, lo que amortizaría rápidamente (1-2 años) el coste de inversión del mismo. En el caso de suponer la gestión de los lodos como residuo no peligroso el ahorro es inferior, $329 \text{ €}\cdot\text{d}^{-1}$ o $120.000 \text{ €}\cdot\text{año}^{-1}$

La etapa de adsorción con CAG situada a la salida del proceso de coagulación-floculación introduce una capacidad de eliminación de DQO de tan sólo el 31 %. Este hecho, unido al elevado coste de adquisición del CAG, hace que el coste de esta etapa sea demasiado elevado, representando el 44 y 52 % de la secuencia completa de tratamiento considerando los residuos generados como peligrosos y no peligrosos, respectivamente. El coste normalizado por rendimiento de depuración de esta etapa es también muy alto, 16,5 y 14,3 $\text{€}\cdot\text{g DQO eliminada}^{-1}$ según se considere la gestión del CAG agotado como residuo peligroso o no peligroso.

Con miras a la etapa de reciclaje, caso de ser necesaria una etapa de afino para la eliminación de materia orgánica a niveles inferiores a los $110 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de DQO habría que pensar en alternativas que pudieran resultar más económicas que la adsorción sobre CAG. El abanico de alternativas se extiende sobre el ramo de las tecnologías de oxidación: ozono, peróxido de hidrógeno, cloro, permanganato, etc.

Por otra parte, si no se incorpora una etapa de afino posterior a la coagulación-floculación podrían no cumplirse los límites que exige la administración cuando se realiza el vertido a cauce público ($DQO < 100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ aprox.).

- **Filtro percolador + fangos activos + microfiltración.**

La aplicación de una etapa de afino por microfiltración como alternativa a la aplicación de coagulación-floculación induce una ligera pérdida en calidad del efluente final, con un valor de DQO de salida de $186 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

Sin embargo, este tratamiento incorpora un abaratamiento del proceso, como consecuencia de la no adición de reactivos. Es por ello que el coste final de esta secuencia es un 42 o 31 % inferior a la secuencia filtro percolador + fangos activos + coagulación-floculación considerando la gestión de los lodos como residuos peligrosos y no peligrosos respectivamente. Este hecho redunda favorablemente en lo referente a la inversión del filtro percolador.

De la misma manera, comparando el coste de explotación de esta línea de tratamiento con la secuencia fangos activos + microfiltración, se observa que se introduce un ahorro de 312 o $133 \text{ €}\cdot\text{d}^{-1}$ según se traten los lodos como peligrosos o no peligrosos, lo que supone un global de 113.000 o $48.000 \text{ €}\cdot\text{año}^{-1}$, respectivamente. Así, la inversión del filtro percolador también se vería amortizada en un plazo de tiempo breve (1-3 años).

Dada la peor calidad del efluente, cualquier etapa de afino posterior, por oxidación o por adsorción, o en su defecto el mantenimiento de las membranas de ósmosis inversa, verán incrementados cualitativamente sus costes comparativamente a la secuencia filtro percolador + fangos activos + coagulación-floculación.

- **Otras opciones.**

Además de las alternativas planteadas existen otras opciones que podrían ser de aplicación real en la industria. No se ha hablado de la combinación filtro percolador +

coagulación-floculación comentada por otros autores (Crespi M, 1999); o de filtro percolador + fangos activos con recirculación de fangos sobre el filtro percolador o sobre la balsa de homogeneización (WEF, 2000); ni de mejoras aplicables sobre la balsa de aireación, tales como aumento de aireación y conversión en reactor de fangos activos o la colocación de rellenos plásticos sumergidos y consiguiente aumento de la carga microbiana presente. Éstas y otras variantes son en esencia, modificaciones o mejoras de las secuencias establecidas que pueden afectar más o menos significativamente en un mejor aprovechamiento de las instalaciones presentes. Su aplicación final depende de su influencia en los costes de inversión, así como de otros condicionantes intrínsecos a la propia empresa: ubicación geográfica y climatología, falta de espacio, disponibilidad para el mantenimiento y limpieza, etc.

1.5 CONCLUSIONES

- Desde el punto de vista de la reciclabilidad del efluente tratado, la secuencia de tratamiento más adecuada es: filtro percolador + fangos activos + coagulación-floculación. Los parámetros de diseño que han definido esta secuencia son:
 - Filtro percolador:
 - Carga volúmica: $1,5 \text{ Kg DQO} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$.
 - Carga hidráulica: $0,6 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$.
 - Fangos activos:
 - Carga de alimentación F/M: $0,3 \text{ Kg DQO} \cdot \text{Kg SSV}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$.
 - Tiempo de retención hidráulico: 68 h.
 - Tiempo de retención celular: 43 d.
 - Decantador de los fangos activos:
 - Velocidad decantación: $0,15 \text{ m} \cdot \text{h}^{-1}$.
 - Carga de sólidos: $2,7 \text{ Kg SST} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$.
 - Coagulación floculación:
 - Tipo y dosis de coagulante: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ a $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ en Al.
 - Ajuste de pH: innecesario.

El filtro percolador como pretratamiento a los fangos activos permite reducir los costes de explotación un 33 % y mejorar la reciclabilidad del agua tratada, reduciendo un 39 % la carga orgánica del vertido final, expresada como DQO ($900 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ en fangos activos frente a $550 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ en filtro percolador + fangos activos).

La coagulación-floculación posterior a los fangos activos es un adecuado sistema de afino, reduciendo la carga contaminante un 80 %, con un valor final de DQO de $110 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Esto supone un sobrecoste de $0,47 \text{ €} \cdot \text{m}^{-3}$ respecto a la secuencia filtro percolador + fangos activos, cuyo coste es de $0,26 \text{ €} \cdot \text{m}^{-3}$, considerando la gestión de los lodos como residuos peligrosos. Si se supone una gestión como residuos no peligrosos

el sobrecoste de la etapa de coagulación-floculación es de $0,25 \text{ €}\cdot\text{m}^{-3}$ frente a los $0,20 \text{ €}\cdot\text{m}^{-3}$ de la secuencia filtro percolador + fangos activos.

La microfiltración como sistema de afino podría sustituir a la coagulación-floculación, por costes de explotación, aunque proporciona unos rendimientos de depuración ligeramente inferiores.

La secuencia filtro percolador + fangos activos + coagulación-floculación permite obtener un efluente con calidad suficiente para ser vertido en la mayoría de cauces públicos y podría ser alimentado directamente a un sistema de ósmosis inversa para el reciclaje final hacia las etapas del proceso productivo que lo requieran. Todo ello a un coste de $735 \text{ €}\cdot\text{d}^{-1}$, $0,74 \text{ €}\cdot\text{m}^{-3}$ y $0,16 \text{ €}\cdot\text{Kg DQO eliminada}^{-1}$ si la gestión de los residuos se realiza como residuos peligrosos. En el caso de llevarse a cabo la gestión como residuos no peligrosos el coste sería de $451 \text{ €}\cdot\text{d}^{-1}$, $0,45 \text{ €}\cdot\text{m}^{-3}$ y $0,10 \text{ €}\cdot\text{Kg DQO eliminada}^{-1}$.

La incorporación de una etapa de adsorción con carbón activo a la secuencia filtro percolador + fangos activos + coagulación floculación reduce hasta los $75 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ la carga orgánica (DQO), con un rendimiento de un 31 %. Esto es para permitir el vertido a cualquier cauce público. Sin embargo, se trata de una tecnología con un elevado coste de explotación, cuya implantación es cuestionable y dependiente del ahorro que generara en el mantenimiento del sistema de ósmosis inversa como reciclaje final.

- La secuencia filtro percolador + fangos activos + microfiltración es la única que presenta unos costes de explotación inferiores a la secuencia anterior. Sin embargo la calidad del efluente es ligeramente inferior (DQO: $186 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), no permitiendo el vertido en cauce público y encareciendo el mantenimiento de la etapa de reciclaje posterior de ósmosis inversa.

El resto de secuencias ensayadas presenta una viabilidad técnica y económica inferior a las ya comentadas. A continuación se detallan las conclusiones de cada una de ellas:

- La secuencia fangos activos + coagulación-floculación no alcanza rendimientos de depuración tan altos como la misma secuencia con filtro percolador en cabeza de tratamiento. Asimismo los costes de explotación son mayores, hasta tal punto que la inversión del filtro percolador quedaría amortizada en 1-3 años.
- La secuencia fangos activos + microfiltración alcanza un rendimiento de depuración ligeramente inferior a la secuencia fangos activos + coagulación-floculación. Los parámetros referentes a la materia orgánica quedan considerablemente por encima de los permitidos para verter en cauce público y previsiblemente requiere de una etapa de afino por adsorción u oxidación previamente a la alimentación a una etapa de ósmosis inversa. También en este caso, los costes de explotación disminuyen si se coloca el filtro percolador, amortizando la inversión del mismo en un plazo breve.
- La secuencia fangos activos a alta carga, ofrece rendimientos de depuración bajos, requiriéndose de etapas de afino posteriores caras y que previsiblemente no compensarían el ahorro en inversión inicial.
- Un proceso de coagulación-floculación directo da lugar a rendimientos de depuración inferiores a los sistemas biológicos e insuficientes para un vertido a cauce público. Además, presenta unos costes de explotación elevados, debido a la alta producción de lodos, que hacen inviable económicamente la colocación de una unidad de tratamiento biológico posterior.
- La electrocoagulación-flotación da lugar a rendimientos de depuración similares al tratamiento de coagulación-floculación pero con unos costes de explotación más elevados, debido al elevado consumo de ánodos y a la alta tasa de producción de lodos. Actualmente no puede competir con los sistemas tradicionales de depuración biológica.

CAPÍTULO II. VERTIDOS DEL SECTOR TENSIOACTIVOS

2.1 DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1.a Características generales de los efluentes de ensayo

Las muestras de ensayo han sido sintéticas, preparándose disoluciones con un único tensioactivo: aniónico, catiónico o no iónico, con objeto de evaluar el comportamiento de cada una de ellos frente a un tratamiento mediante electrocoagulación. La concentración elegida, en torno a $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ representa un vertido industrial estándar del sector de formulación de tensioactivos.

Los tensioactivos utilizados para la obtención de los efluentes sintéticos han sido los siguientes:

- Aniónico: Dodecil sulfato sódico (SDS), más conocido como lauril sulfato sódico en forma sólida (CODEX de Guinama S.L.), de peso molecular $288,4 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ y con una pureza del 96,62 %.
- Catiónico: Cloruro de alquil-dimetilbencil amonio (CIB), más conocido como cloruro de benzalconio (CODEX de Guinama S.L.) en forma líquida, con 50,48 % p/v de materia activa, y con un peso molecular promedio de $350,4 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. La síntesis de este producto no se traduce en una sola molécula sino en una distribución según la longitud de la cadena carbonada. Este producto distribuye la composición de su cadena carbonada del siguiente modo: C-12: 68 %, C-14: 29 % y C-16: 3 %.
- No iónico: Nonilfenol etoxilato (NFE) (JSM Chemical, SA, por cortesía de Químicas Oro, S.A.) en forma líquida, con un 99 % mínimo de producto activo, 9,5 moles de óxido de etileno y un HLB (balance hidrófilo-lipófilo) de 13,1. Este producto también se presenta como una distribución de peso molecular medio $637 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Los efluentes han sido preparados con agua de red parcialmente descalcificada procedente de Alcoy.

Para llevar a cabo las experiencias ha sido necesario adicionar $0,05 \text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$ de antiespumante basado en silicona (referencia 310 envasado y comercializado por Sidasa, S.A.) con objeto de minimizar la formación de espumas por la turbulencia generada en los procesos de electrocoagulación y coagulación-floculación convencionales.

Por otra parte, al estudiar la variable conductividad en las experiencias de electrocoagulación se ha adicionado una cantidad de NaCl ($0,7 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) que ha permitido pasar de los aproximadamente $0,5\text{-}0,6 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ del efluente original a $2 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$, lo que supone simular un efluente de origen industrial en otras condiciones de salinidad.

Las características de los efluentes preparados para las pruebas de electrocoagulación (previas a la adición de NaCl) y coagulación-floculación se indican en la tabla 2.1.1:

Parámetros	Tipo de efluente		
	Aniónico	Catiónico	No iónico
Tensioactivo ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	150-160 ³	157-220	198-210
DQO inicial ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) ¹	280-310	430-450	485-500
Conductividad ($\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$) ²	0,5-0,6	0,5-0,6	0,5-0,6
T ^a (°C)	18-20	18-20	18-20
pH	7,5-7,7	7,8-8,0	7,3-7,6

(1) Con adición de antiespumante; (2) Sin la adición de NaCl; (3) fracción soluble tras descontar la fracción de tensioactivo precipitada con la cal del agua.

Tabla 2.1.1 Características de los efluentes que contienen tensioactivos.

Una característica destacable del efluente con tensioactivo aniónico es la dureza que presenta el agua. Esta propiedad determina el grado de tensioactivo soluble presente en el efluente. De los $200\text{-}210 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ iniciales se observa que al filtrar la muestra sobre papel de filtro Whatman 41 (filtro rápido 20-25 micras) se obtiene un valor de $150\text{-}160 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

Los ensayos de adsorción con carbón activo, como tecnología convencional a comparar, se han realizado con efluentes de naturaleza similar, con concentraciones de tensioactivo en torno a los $300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, obviando la adición de antiespumante y NaCl.

2.1.b Equipamiento utilizado

2.1.b.1 Ensayos

- **Electrocoagulación.**

El equipo de electrocoagulación utilizado en estas experiencias ha sido prácticamente el mismo que el descrito para el tratamiento del vertido textil (sección: **1.1.b.1 Ensayos**). A los elementos ya comentados anteriormente hay que añadir el filtro de carbón activo (figura 2.1.1). Este filtro consta de una columna de CAG aplicable para posibles tratamientos de afino. El carbón contenido en su interior es de características similares al Auxicarb 40 dust-free, usado en otras experiencias de adsorción estáticas (sección: **1.1.b.1 Ensayos**). Este filtro se halla a continuación del filtro prensa y es utilizado para dar un tratamiento de afino al efluente ya filtrado y separado de los flóculos de aluminio. La columna tiene 100 L de capacidad en CAG, $0,11 \text{ m}^2$ de sección y 1,5 m de columna total.

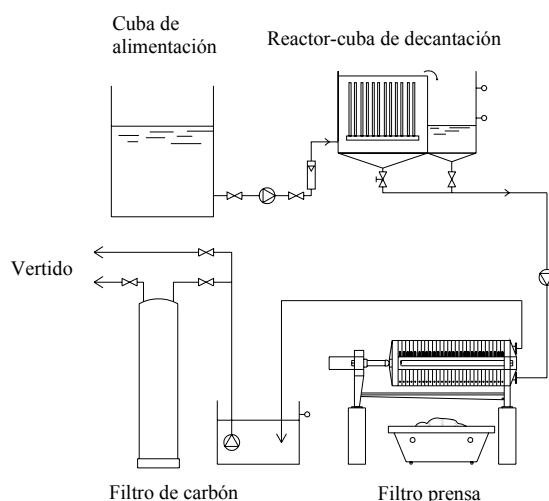


Figura 2.1.1 Componentes utilizados en el equipo de electrocoagulación y adsorción por carbón activo.

- **Coagulación-floculación.**

El instrumental utilizado para estas pruebas ha sido el siguiente: vasos de vidrio de 2 L de capacidad y agitador mecánico-eléctrico de velocidad variable con varilla de PTFE en forma de ancla.

- **Carbón activo.**

Las pruebas de adsorción estáticas han tenido lugar en un equipo Jar Test de 5 unidades con agitadores de paletas sincronizados de velocidad variable. Los reactores utilizados han sido vasos de vidrio de 500 mL (figura 2.1.2).

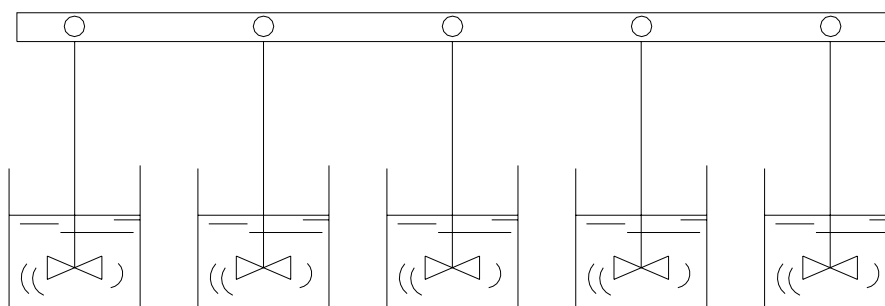


Figura 2.1.2 Esquema del instrumental utilizado en las pruebas de adsorción con CAG.

2.1.b.2 Control y análisis

A continuación se enumeran las metodologías de determinación de los diversos parámetros que caracterizan los vertidos antes y después de ser sometidos a las etapas de tratamiento, así como de los lodos generados. Asimismo, en determinadas ocasiones la evaluación de algunos parámetros ha servido para controlar de modo indirecto el funcionamiento de los equipos de tratamiento.

- **Conductividad:** Conductímetro modelo 522 fabricado por CRISON.

- **Consumo energético en la celda electrolítica:** Mediante medida integrada de los valores de intensidad y diferencia de potencial leídos en el cuadro eléctrico del equipo de electrocoagulación.
- **DQO:** Kit de reactivos Cat 21259.25, COD Reactor y espectrofotómetro DR/2000, fabricados por HACH, según método 5220 D (APHA, AWWA y WEF, 1998).
- **pH:** pHmetro Crison G22.
- **Sólidos en suspensión totales (SST):** Mediante filtración en papel Whatman 41 de un volumen de muestra y posterior pesada en balanza analítica del residuo obtenido tras 2 horas en estufa a 105 °C.
- **Temperatura:** Termómetro de mercurio.
- **Tensioactivo aniónico:** Como sustancia activa al azul de metileno, según método 5540 C (APHA, AWWA y WEF, 1998).
- **Tensioactivo catiónico:** Como sustancia activa al azul de bromofenol (Merck).
- **Tensioactivo no iónico:** Como sustancia activa al tiocianato de cobalto tras extracción en acetato de etilo por sublimación según método de sublimación 5540 B y de reacción 5540 D (APHA, AWWA y WEF, 1998).

2.1.c Metodología

Cada uno de los tres tipos de vertidos preparados ha seguido la misma secuencia de pruebas experimentales (figura 2.1.3).

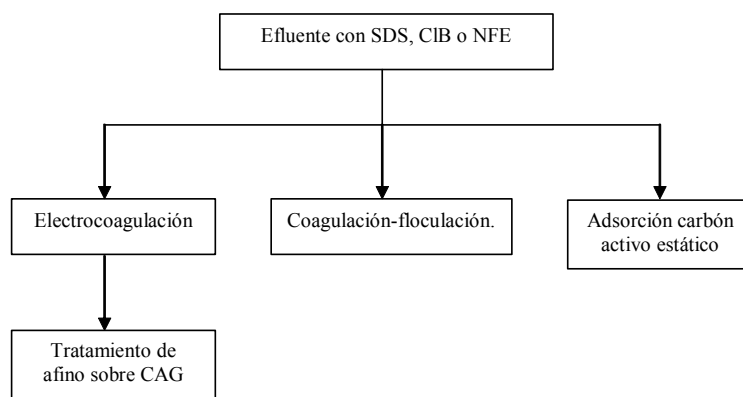


Figura 2.1.3 Secuencia de etapas de tratamiento desarrolladas para cada uno de las muestras con tensioactivos.

- **Electrocoagulación.**

El uso de esta tecnología se establece como una alternativa a las clásicas tecnologías de coagulación-floculación y adsorción sobre carbón activo granular. Debido a los diferentes fenómenos químico-físicos que se establecen en la celda electrolítica se ha considerado como una técnica candidata a la eliminación de tensioactivos.

Como continuación inmediata al tratamiento de electrocoagulación el efluente ha sido llevado a la columna de CAG.

Las variables que han establecido el número de pruebas experimentales han sido: la naturaleza del tensioactivo, la intensidad de corriente y la salinidad del medio (tabla 2.1.2).

El criterio de selección de los valores para cada una de las variables ha sido el siguiente:

- **Naturaleza del tensioactivo:** Se escogieron las tres grandes familias de tensioactivos desde el punto de vista químico: aniónico, catiónico y no iónico.
- **Intensidad de corriente:** Teniendo en cuenta las características del equipamiento a utilizar se escogieron tres valores de intensidad que abarcaran un rango de densidades de corriente suficientemente amplio para poder definir a posteriori la influencia del parámetro en cuestión. Las densidades de corriente resultantes de las intensidades escogidas son valores habituales en otras aplicaciones de esta tecnología.
- **Salinidad:** Los valores seleccionados complementan diversas condiciones posibles en un vertido de origen industrial. Dos valores son suficientes para definir la influencia de la conductividad, y por tanto poder decidir a escala real la necesidad de adicionar una sal en casos de muy baja conductividad con la finalidad de mejorar el rendimiento del sistema.

Variable	Valores escogidos
Naturaleza del tensioactivo	Aniónico Catiónico No iónico
Intensidad de corriente (A) / densidad (A·m ⁻²)	50 / 12,6 100 / 25,3 200 / 50,6
Salinidad (mS·cm ⁻¹)	0,6 2,0

Tabla 2.1.2 Variables utilizadas en la planificación de las experiencias de electrocoagulación.

A partir de las variables de trabajo seleccionadas se ha definido una primera secuencia de experiencias por cargas. El objetivo ha sido obtener para cada efluente problema los valores óptimos de intensidad, salinidad y tiempo de retención.

En el caso de obtener rendimientos óptimos de depuración se realiza un ensayo en continuo, siendo objetivos de este ensayo simular las condiciones habituales de trabajo en la industria y evaluar la cantidad y filtrabilidad de los lodos generados. Atendiendo a este criterio se ha realizado la prueba en continuo únicamente para el caso del efluente con tensioactivos aniónicos.

Por último, sobre el efluente tratado se han realizado pruebas de afino, haciéndolo pasar sobre el filtro de CAG a una velocidad de 50 m·h⁻¹. Las pruebas, así realizadas han permitido conocer la participación y el peso de cada etapa en la eliminación de los contaminantes, lo que ha ayudado a establecer la viabilidad del proceso frente a las tecnologías convencionales.

En la figura 2.1.4 se representa esquemáticamente la secuencia de ensayos.

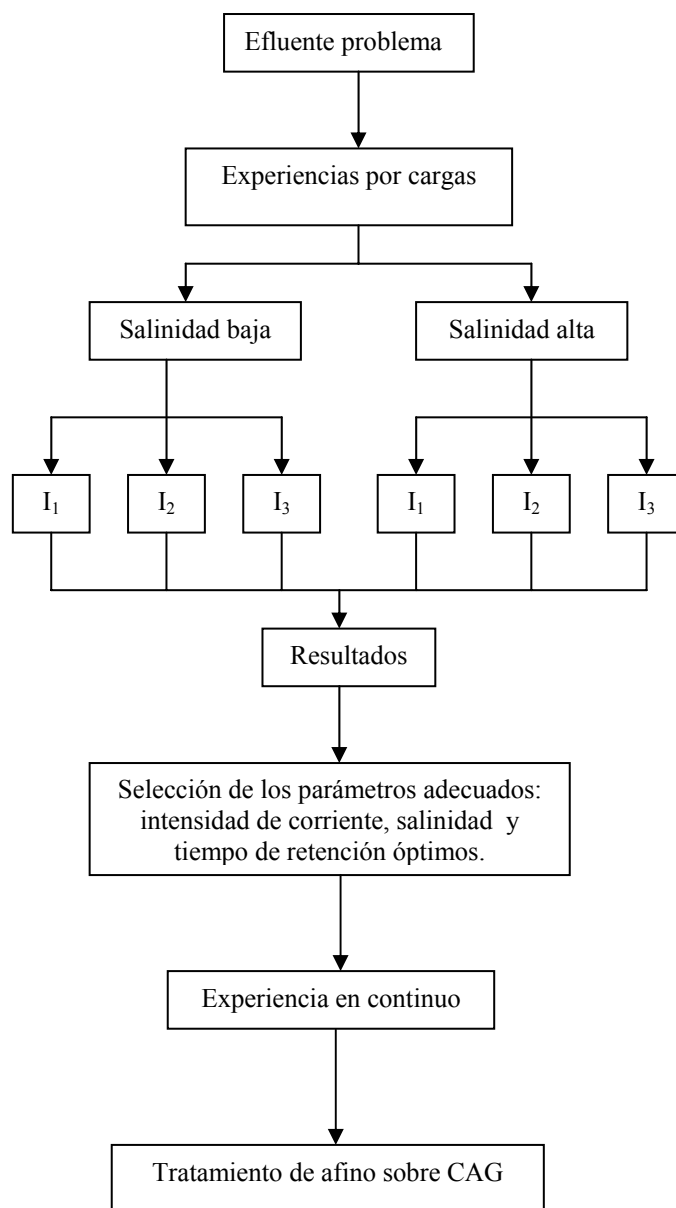


Figura 2.1.4 Esquema con las características generales de la secuencia de experiencias realizadas mediante la técnica de electrocoagulación para cada uno de los efluentes estudiados.

Los muestreos en los ensayos por cargas se han efectuado de forma periódica a intervalos de 10-20 minutos en el interior de la cuba de reacción. Las muestras han sido filtradas posteriormente sobre papel Whatman 41 (20-25 micras) para eliminar los lodos que pudieran haber sido arrastrados.

En las experiencias en continuo los muestreos se reparten por tres puntos del sistema a diferentes intervalos de tiempo una vez alcanzado el estado estacionario: el primer y segundo punto han sido el agua correspondiente a la salida del filtro prensa y filtro de carbón, útiles para la evaluación de la calidad del efluente tratado, y el tercer punto ha sido el rebosadero que dirige los lodos de flotación hacia la cuba de decantación, donde se ha evaluado la producción de lodos.

- **Coagulación-floculación.**

El tratamiento ha consistido en la adición previa del antiespumante a $0,5 \text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$, luego se ha añadido el coagulante, Al^{3+} en forma de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, a una concentración de 100 y 300 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ en Al. Tras cinco minutos de agitación vigorosa (120 rpm) se ha procedido a un ajuste de pH con NaOH, en torno a 8,0, óptimo para la floculación, agitando 2 minutos más. Con posterioridad se ha adicionado polielectrolito aniónico (Drew chemical 285) a una concentración de 2 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Tras una agitación intensa, para permitir la mezcla, se ha pasado a una agitación suave (40 rpm) con objeto de formar los flóculos que luego sedimentan y posteriormente son filtrados y separados.

Los muestreos de la fase acuosa se han llevado a cabo en el efluente sin tratar (tras la adición del antiespumante), y después de la sedimentación de los flóculos.

Para la determinación de lodos se han separado mediante filtración en papel Whatman 41 (20-25 micras) los sólidos obtenidos en el ensayo para realizar su pesada después de un secado en estufa a $105 \text{ }^\circ\text{C}$.

- **Carbón activo (adsorción estática).**

Las experiencias con esta tecnología se han basado en pruebas de equilibrio químico poniendo en contacto carbón activo y el efluente a tratar.

El procedimiento seguido en las experiencias ha consistido en la adición creciente de CAG (0-0,3 g/100 mL) sobre una serie de vasos a los que se ha añadido 150 mL de efluente filtrado a una concentración inicial de tensioactivo en torno a los 300 mg·L⁻¹.

Los efluentes se han mantenido en agitación a una temperatura constante de 20 °C durante 24 horas, asegurando de esta forma que se ha alcanzado el equilibrio. Tras este periodo, las muestras se han filtrado sobre papel Whatman 40 (8 micras) y se ha determinado el contenido en tensioactivo de cada una de ellas. Mediante representación de la isoterma de Freundlich se ha calculado la masa de CAG mínima necesaria (la experiencia realizada no contempla la variable cinética) para tratar un caudal de efluente con una concentración determinada de tensioactivo.

2.2 RESULTADOS

2.2.1 Efluentes con tensioactivos aniónicos

2.2.1.a Electrocoagulación

2.2.1.a.1 Tratamiento por cargas

- **Observaciones preliminares**
 - Las pruebas efectuadas sin adición de NaCl, a conductividad baja, dan lugar a la aparición de limitaciones en el equipo. El equipo utilizado no es capaz de subir por encima de los 12 V el potencial aplicado, por lo tanto cuando la conductividad del efluente es muy baja el equipo responde bajando la intensidad. Ello conlleva una pérdida del control del funcionamiento del ensayo cuando se pretende trabajar a 100 y 200 A, puesto que en un principio la intensidad aplicada es una constante dentro de cada prueba. Cuando se aplica 50 A, el voltaje aplicado ronda los 10 V y se consigue mantener constante. Al aplicar 100 y 200 A inicialmente, se observa la bajada comentada (figura 2.2.1). Cuando se aplica 200 A ni si quiera se alcanza este valor inicial determinado, comenzando en 150 A. Este hecho viene a significar la escasa diferencia que existe realmente entre estos dos últimos tratamientos, lo que se verá claramente al analizar el coste energético. Así, se puede considerar que estos dos ensayos se pueden reducir a una única experiencia realizada a una intensidad promedio de 80 A con un potencial de 11,5 V y con esta consideración se describen los resultados.

Cuando se trabaja a conductividad alta esta circunstancia no tiene lugar y el equipo consigue trabajar cómodamente a las intensidades indicadas. En ese caso los potenciales suministrados para alcanzar las intensidades de 50, 100 y 200 A son 1,7, 2,8 y 5,0 V, respectivamente.

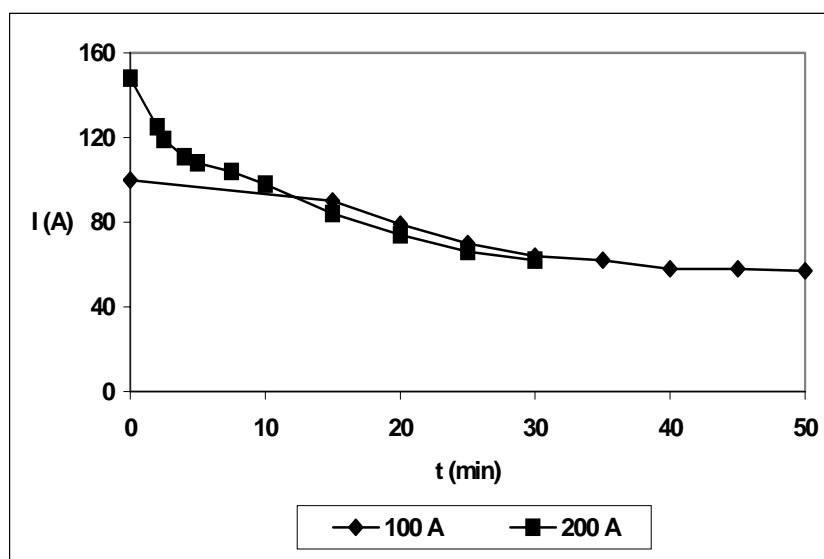


Figura 2.2.1 Variación de la intensidad aplicada frente al tiempo de reacción en las experiencias a 100 y 200 A y $0,6 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$.

- La temperatura del efluente presente en la cuba aumenta en torno a 8-10 °C. Este hecho tiene como consecuencia inmediata una reducción de la resistencia eléctrica y un consiguiente descenso de consumo eléctrico respecto a una situación sin incremento de la temperatura.
- Otra característica destacable es la cantidad de DQO que introduce la pequeña adición de antiespumante al efluente inicial, la cual ronda los $20\text{-}40 \text{ mg O}_2\cdot\text{L}^{-1}$.

• Rendimientos de depuración

La eliminación del tensioactivo de la cuba de reacción se evalúa indirectamente a través de la DQO y directamente a través de su determinación analítica (figuras 2.2.2 y 2.2.3).

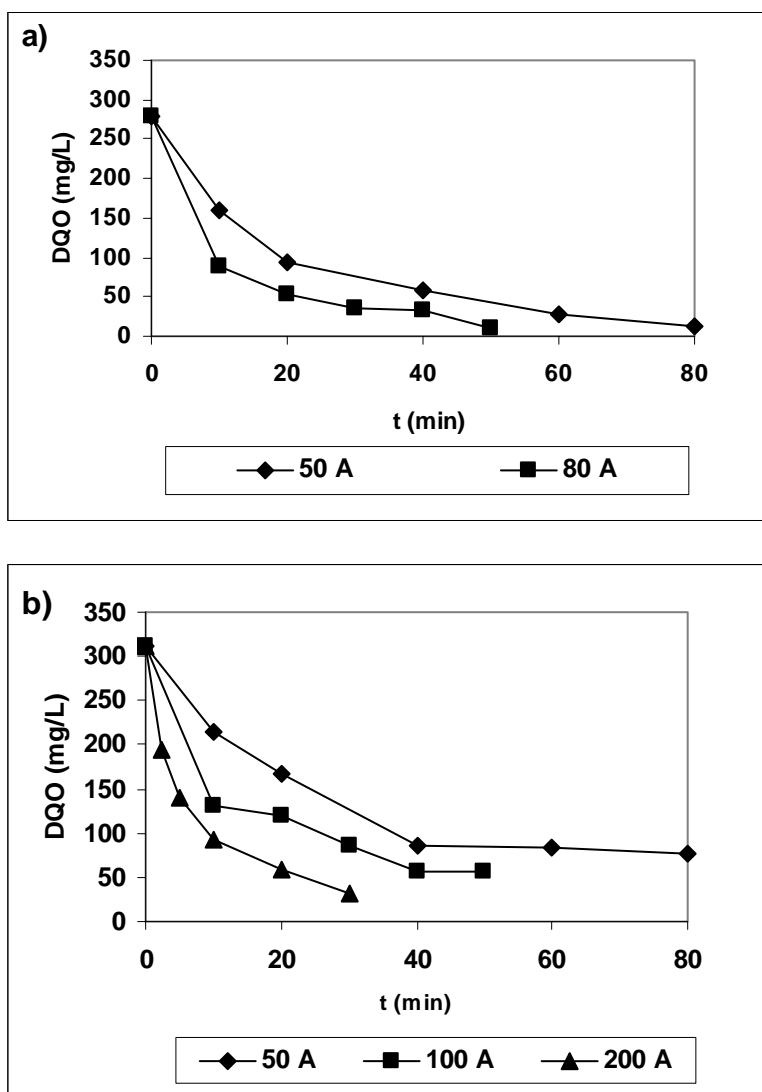


Figura 2.2.2 Valor de la DQO frente al tiempo de reacción al aplicar: a) $0,6 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ y b) $2,1 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Al final de los periodos de cada tratamiento a baja conductividad se consiguen reducciones del 96 % en las pruebas a 50 y 80 A. Del mismo modo, los valores de reducción de SDS se establecen en el rango 88-92 %.

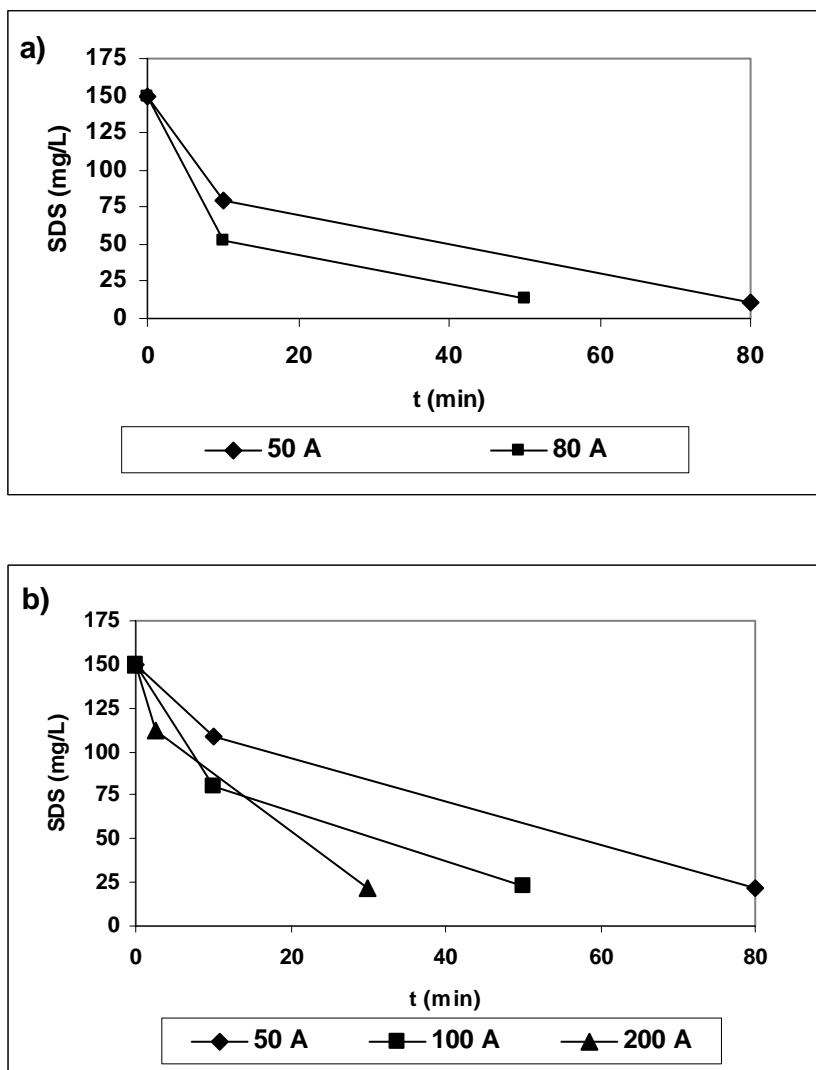


Figura 2.2.3 Evolución de la concentración de SDS frente al tiempo de reacción al aplicar: 50, 100 y 200 A iniciales con a) 0,6 mS·cm⁻¹ y b) 2,1 mS·cm⁻¹.

La eliminación de materia contaminante en las pruebas a alta conductividad se produce de manera eficaz, pero de forma algo más lenta que en las pruebas sin adición de NaCl. Se obtienen eliminaciones del 76 %, 83 % y 90 % al suministrar 50, 100 y 200 A,

respectivamente. La disminución de la concentración de SDS, aunque algo inferior a las experiencias sin adición de NaCl, se mantiene en torno a un 84 % al finalizar las tres pruebas, lo que equivale a una concentración final de 21-23 mg·L⁻¹.

- **Evolución pH y conductividad**

La evolución del pH y de la conductividad se ven reflejadas en las figuras 2.2.4 y 2.2.5. De su análisis se pueden extraer las siguientes afirmaciones:

- El pH mantiene un valor estable entre 7,5 y 8,5 en todos los casos, compensándose la acidificación anódica con la alcalinización catódica, fenómenos producidos en ambos casos principalmente por la electrólisis del agua. Este hecho evita la necesidad de una neutralización posterior al tratamiento, así como riesgos de solubilización del Al(OH)₃ que se genera “in situ” sobre la celda electrolítica y que obligaría a una eliminación en otra etapa de depuración.
- La espectacular bajada de la conductividad desde los 0,6 hasta los 0,2 mS·cm⁻¹ en las tres experiencias a baja conductividad puede atribuirse, entre otras causas, a la evolución del Cl⁻ a Cl₂ o a otras especies iónicas como el ClO⁻, de inferior movilidad ante la presencia de campos eléctricos. Esto repercute en el funcionamiento del equipo, tal y como hemos comentado anteriormente, el cual responde con un aumento del potencial aplicado para mantener la intensidad a un valor constante.
- A salinidad alta el descenso absoluto de conductividad es similar, de aproximadamente 0,4 mS·cm⁻¹. A las tres intensidades de trabajo se observa un valor asintótico en torno a los 1,7 mS·cm⁻¹.

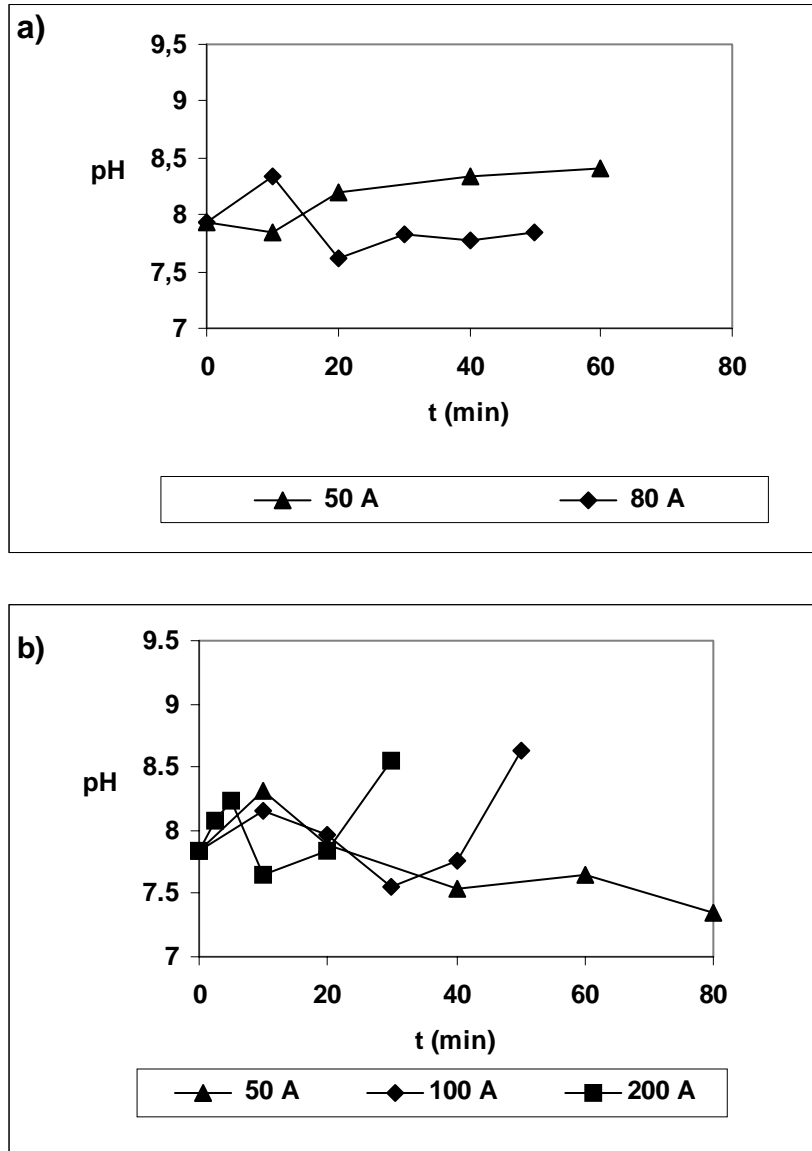


Figura 2.2.4 Evolución del pH del efluente al aplicar: 50, 100 y 200 A iniciales con a) 0,6 mS·cm⁻¹ y b) 2,1 mS·cm⁻¹.

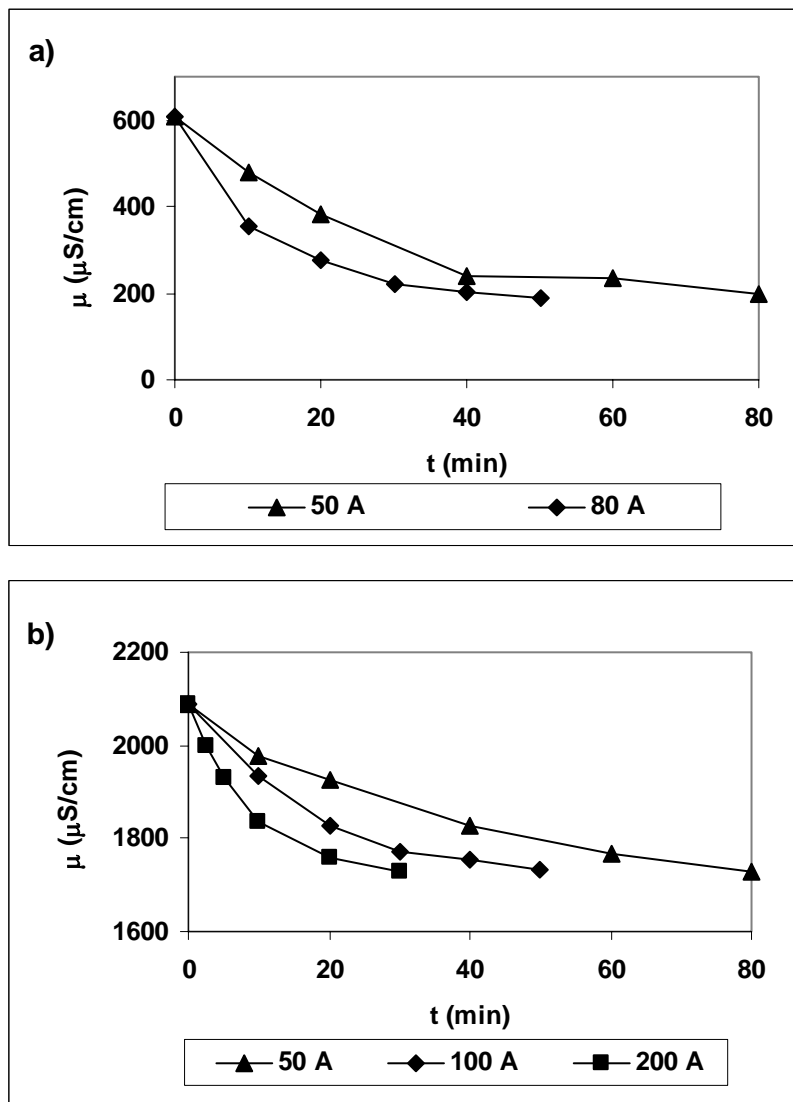


Figura 2.2.5 Evolución de la conductividad del efluente al aplicar: a) $0,6 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ y b) $2,1 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$.

- **Consumo energético**

El producto de la intensidad por el potencial aplicado a lo largo del tiempo de reacción permite calcular la potencia consumida instantánea. La integral de este producto respecto del tiempo permite conocer la energía eléctrica necesaria para mantener los electrodos en funcionamiento (figura 2.2.6).

Existe una considerable diferencia entre las curvas de consumo a baja conductividad en las experiencias a 50 y 80 A, dado el descenso progresivo de intensidad de corriente en el segundo caso. Esa disminución es la que justifica una pendiente de las curvas descendentes. Lógicamente, al disminuir la intensidad, disminuye el producto $I \cdot V$ y por tanto desciende la potencia consumida. Por contra en la curva a 50 A se observa un aumento de la pendiente, asociado al aumento gradual del potencial aplicado como consecuencia del descenso de conductividad acontecido en la cuba de reacción.

En definitiva, el consumo de energía por unidad de tiempo es mucho menor en la prueba a 50 A que en la prueba a 80 A. Por contra el tiempo necesario para alcanzar un grado similar de eliminación de contaminante puede no compensar este efecto. En conjunto y teniendo en cuenta las circunstancias comentadas, el consumo eléctrico total se cifra en 510 y 700 wh en orden creciente de intensidad aplicada.

A alta conductividad el consumo acumulado muestra una tendencia lineal en los tres casos, derivado de la estabilidad del equipo en suministrar la intensidad y potencial a la cuba de reacción. Los valores acumulados se cifran en 100, 200 y 500 wh según se aumenta la intensidad. Por tanto, el aumento de salinidad conduce a reducciones en el consumo eléctrico en torno al 80 % cuando se comparan los valores obtenidos con baja y alta salinidad en pruebas a 50 A.

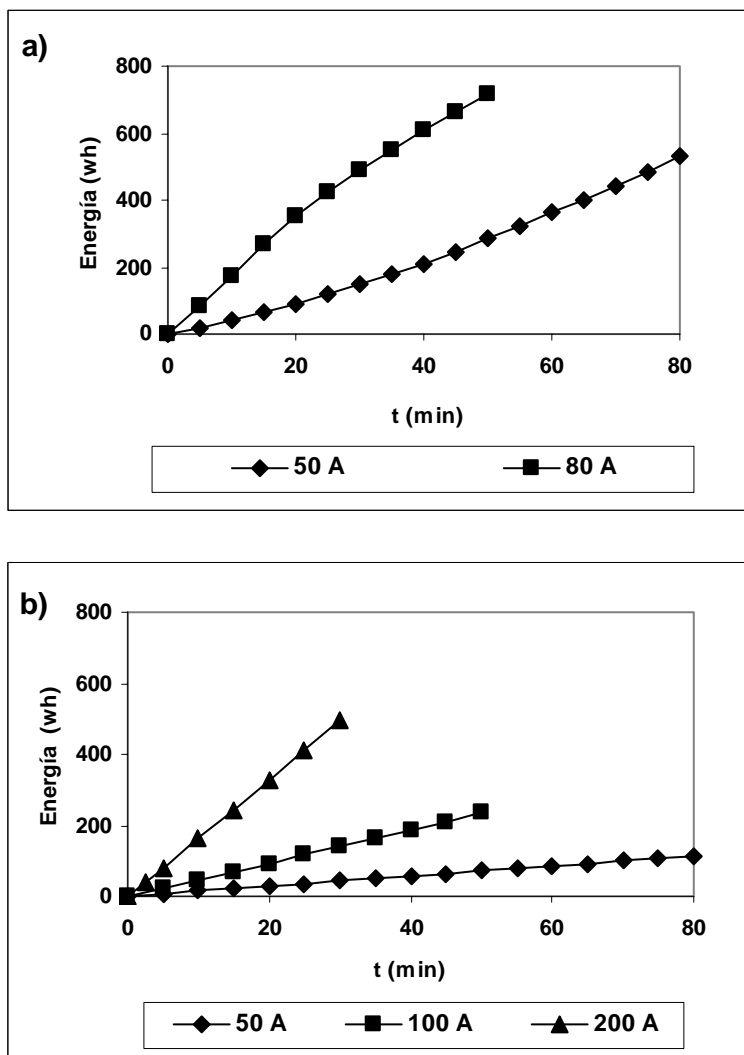


Figura 2.2.6 Consumo energético acumulado asociado al funcionamiento de los electrodos en pruebas con a) 0,6 mS·cm⁻¹ y b) 2,1 mS·cm⁻¹.

- **Condiciones óptimas de trabajo**

A partir de los resultados obtenidos en las pruebas realizadas por cargas las condiciones óptimas de trabajo en cuanto a intensidad, salinidad y tiempo de retención a aplicar en las pruebas en continuo son las siguientes:

- Conductividad: $2 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$.
- Intensidad: 100 A
- Tiempo de retención: 50 minutos, lo que supone un caudal de $110 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ para el equipo de trabajo.

Cuatro factores determinan la elección de una conductividad de $2 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ como valor óptimo de ensayo frente al valor de $0,6 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ (baja conductividad):

- Los rendimientos obtenidos en términos de reducción de DQO y SDS son similares a los ensayos realizados a baja salinidad.
- Reducción drástica del consumo energético debido a la celda electrolítica, aproximadamente un 80 %.
- Permite un mejor control de las condiciones de trabajo en cuanto a Intensidad y potencial aplicados.
- El valor elegido se aproxima de forma más real al de un vertido industrial.

En cuanto a la elección del valor de intensidad se escogen 100 A frente a 200 y 50 A por los siguientes motivos:

- Frente al valor de 200 A se obtiene un rendimiento de eliminación similar, superior al 80 %, tanto en DQO como en SDS, con un coste energético muy inferior en la celda de electrólisis.
- Frente al valor de 50 A, los tiempos de reacción necesarios para obtener rendimientos de depuración similares son menores, aproximadamente la mitad. Esto se compensa por el menor coste energético que supone trabajar a 50 A. Por

tanto, desde el punto de vista de la explotación los costes asociados a las dos condiciones de intensidad darían una ligera ventaja a la opción de 50 A. Sin embargo, desde el punto de vista de la aplicación industrial es mejor trabajar a 100 A ya que el tiempo de retención es la mitad, y por tanto la inversión en el equipo considerablemente inferior.

Respecto al tiempo de reacción los rendimientos obtenidos a 50 minutos con 100 A son del orden del 80 % en DQO y SDS. Extender el tratamiento más allá de este tiempo no supondría una mejora significativa. Esto se puede deducir de la figura 2.2.2 donde se observa que la tendencia de reducción de DQO es asintótica a partir de los 40 minutos.

2.2.1.a.2 Tratamiento en continuo

- **Rendimiento de depuración**

La evolución de la DQO a la salida del filtro prensa da lugar a rendimientos de eliminación en torno a un 67-77 %, una vez alcanzado el estado estacionario (figura 2.2.7). Este valor se acerca al 83 % obtenido en las pruebas por cargas en condiciones similares de intensidad, tiempo de retención y salinidad.

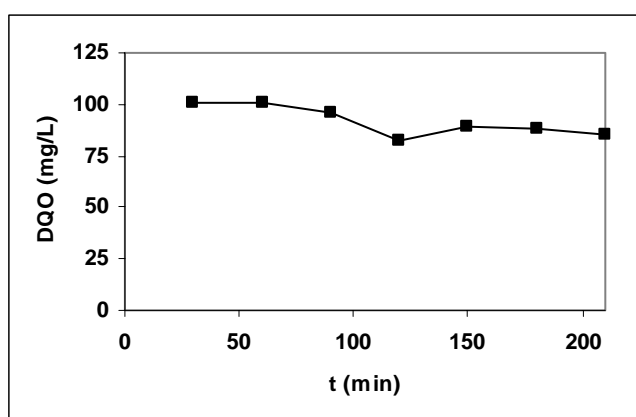


Figura 2.2.7 Medidas de DQO (mg/L) obtenidas a la salida del filtro prensa.

Por tanto se deduce que el filtro prensa tiene un comportamiento correcto, atrapando completamente la cantidad de tensioactivo que permanece en los lodos de flotación.

Los mismos argumentos comentados son válidos para razonar el progreso del parámetro SDS en estas experiencias (figura 2.2.8). A la salida de filtro prensa, se obtienen concentraciones cercanas a 45 mg/L, ligeramente superiores a las que se obtuvieron en las experiencias por cargas, y rendimientos de eliminación en torno al 71 %.

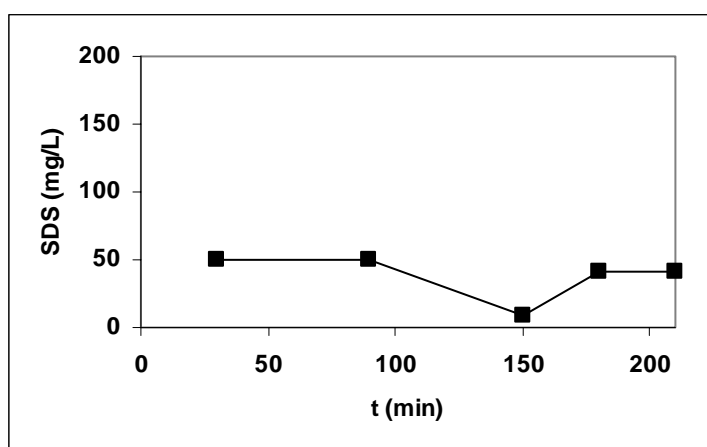


Figura 2.2.8 Medidas de SDS obtenidas a la salida del filtro prensa.

- **Evolución pH y conductividad**

El pH muestra una estabilización importante a la salida del filtro prensa en un valor próximo a 8,0 (figura 2.2.9). En cuanto a la conductividad no se acusa el descenso acaecido en las pruebas por cargas (figura 2.2.10).

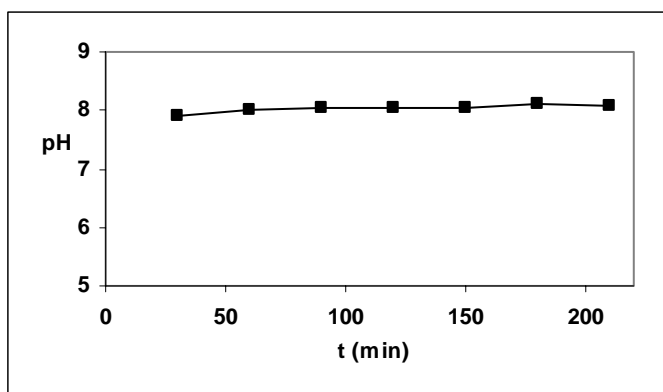


Figura 2.2.9 Medidas de l pH obtenidas a la salida del filtro prensa.

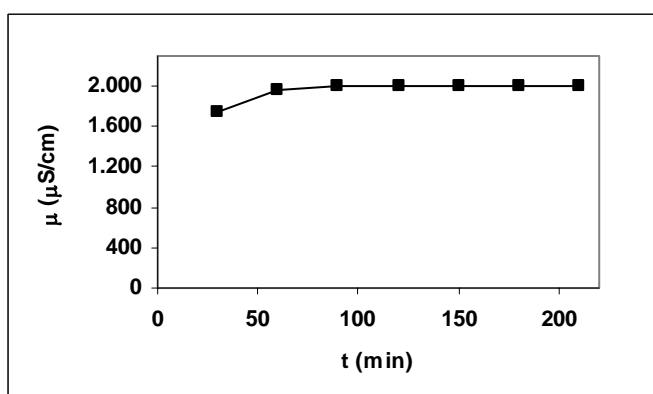


Figura 2.2.10 Medidas de la conductividad obtenidas a la salida del filtro prensa.

- **Producción de lodos**

La cantidad de lodos producidos se ha evaluado mediante la determinación de los sólidos en suspensión, SST (figura 2.2.11).

Por la forma de la curva se observa la presencia de ciclos de subida y bajada en el contenido de lodos debido a la variación en la compactación de los mismos sobre la superficie de la cuba de reacción. La elevada compacidad de los lodos permite una acumulación provisional de los mismos hasta que se rebasa un umbral a partir del cual se produce el rebose de toda la masa. Desde ese momento, (60-90 minutos) se vuelve a

producir la citada acumulación. En definitiva podemos simplificar dando un valor promedio de producción de $1,3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

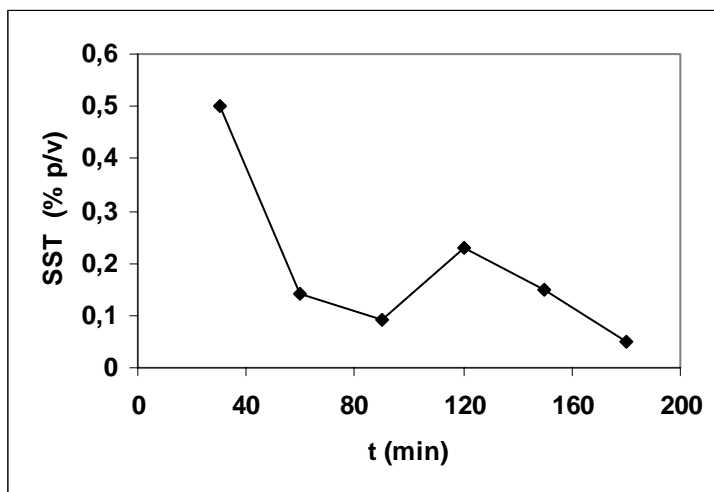


Figura 2.2.11 Sólidos en suspensión (SST) (% p/v) para tratamiento en continuo de SDS.

- **Consumo energético**

El consumo eléctrico asociado al potencial aplicado supone en el estado estacionario un valor de potencia de 250 w ($I:100 \text{ A}$ y $E: 2,5 \text{ V}$) (figura 2.2.12). El descenso progresivo hasta alcanzar un valor constante puede deberse a una disminución de la resistencia eléctrica en la cuba de reacción, consecuencia de un aumento de la temperatura en torno a $5 \text{ }^\circ\text{C}$.

Teniendo en cuenta el caudal que circula en esta experiencia el consumo eléctrico por litro de efluente tratado es de $2,27 \text{ wh/L}$.

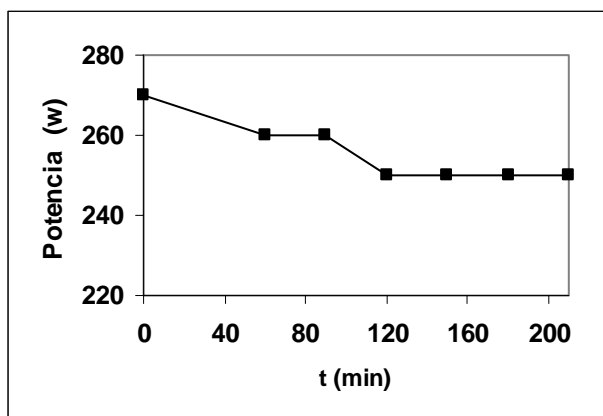


Figura 2.2.12 Progreso de la potencia consumida asociada al funcionamiento de los electrodos.

2.2.1.a.3 Tratamiento de afino

El efluente obtenido a su paso por la columna de CAG da lugar a un efluente totalmente libre de cualquier resto de tensioactivo. Los parámetros de DQO y SDS dan como resultado valores $<1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, lo que pone de manifiesto la elevada afinidad del CAG sobre este tipo de moléculas.

2.2.1.b Coagulación-floculación

- **Rendimiento de depuración**

El grado de eliminación de tensioactivo es muy pobre, en torno a un 25-40 % (tabla 2.2.1). Según la concentración de Al se observa que con $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de metal el rendimiento es ligeramente mayor que con $300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, obteniéndose valores finales de 186 y $215 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de DQO y 82 y $110 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de SDS, respectivamente.

Dosis de Al ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Rto. eliminación (%)	
	DQO	SDS
100	38	43
300	28	24

Tabla 2.2.1 Rendimientos de eliminación de la contaminación mediante tratamiento físico-químico de efluentes con SDS.

- **Producción de lodos**

La producción de lodos, medidos como relación peso/volumen en sólidos en suspensión denota una clara diferencia entre las dos dosis de aluminio empleadas, siendo considerablemente más elevada a dosis altas de coagulante (tabla 2.2.2).

Dosis de Al ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	SST ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
100	0,38
300	0,97

Tabla 2.2.2 Rendimientos de eliminación de la contaminación mediante tratamiento físico-químico de efluentes con SDS.

- **Consumos**

El empleo de este tipo de tratamientos lleva consigo el consumo de una cantidad de reactivos que deben ser tenidos en cuenta a la hora de valorar la relación calidad del tratamiento/coste del mismo (tabla 2.2.3).

Reactivo	100 mg·L ⁻¹ Al	300 mg·L ⁻¹ Al
Sulfato de aluminio (25 g·L ⁻¹ de Al) (mL)	4	12
NaOH (10 % v/v de un stock 50 % p/p) (mL)	4,4	15
Floculante aniónico (mg)	2	2
Antiespumante (silicona) (mL)	0,2	0,2

Tabla 2.2.3 Cuantificación del consumo de reactivos por litro de influente para el tratamiento físico-químico de efluentes con SDS.

2.2.1.c Adsorción con carbón activo

- **Rendimiento de depuración**

En primer lugar, hay que significar una gran eficacia del tratamiento, el cual es capaz de eliminar la totalidad del SDS (figura 2.2.13).

Asimismo, la transformación del resultado da lugar a una representación que proporciona el nivel de saturación del CAG (figura 2.2.14). Se puede decir que este nivel de saturación está en torno al 18-25 % p/p para el orden de magnitud de concentraciones establecido en este ensayo.

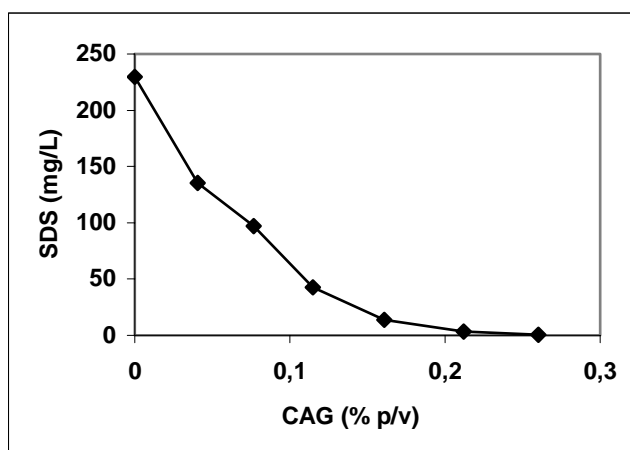


Figura 2.2.13 Progreso de la concentración de SDS frente a la concentración de CAG.

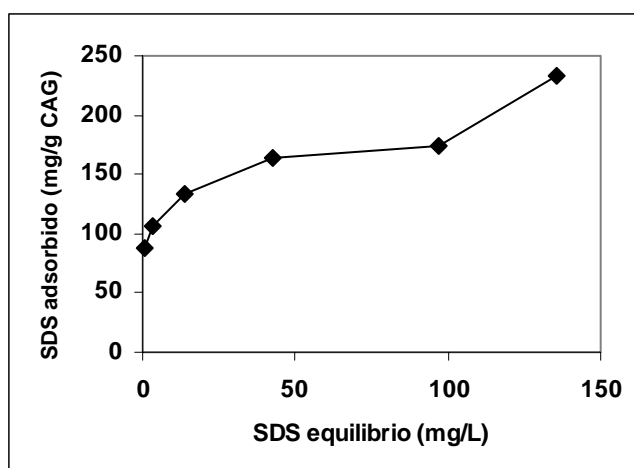


Figura 2.2.14 Evolución de la relación tensioactivo adsorbido/masa CAG frente a la concentración de SDS.

Una transformación adecuada de estos datos permite conseguir una representación lineal, con la cual poder extrapolar la cantidad de CAG necesario para tratar un efluente con este tipo de contaminante (figura 2.2.15).

Una buena aproximación consiste en suponer que los fenómenos de adsorción en condiciones generales de uso (T^a : 20 °C, pH 7-8) pueden explicarse mediante una isoterma de Freundlich.

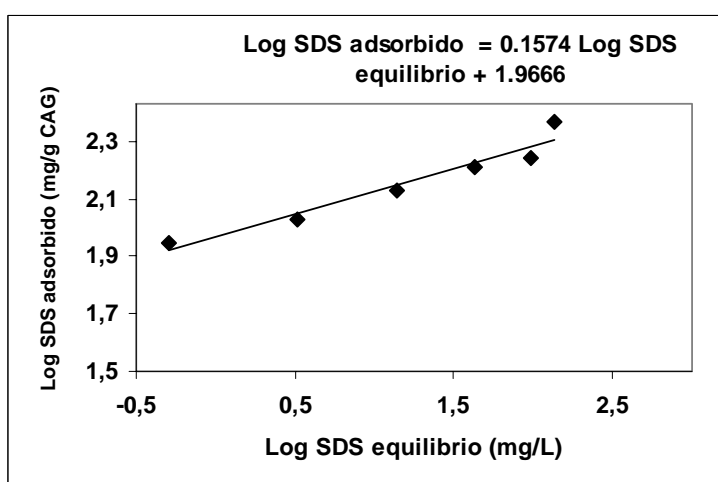


Figura 2.2.15 Isoterma de Freundlich para un efluente de SDS sobre CAG.

La aplicación es válida para el rango de concentraciones de estudio y de ella se obtiene que para un efluente de $0,2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de SDS se requiere un mínimo de $0,93 \text{ g}$ de carbón por litro de efluente a tratar con un CAG de características idénticas al ensayado. Se habla de cantidades mínimas, ya que las experiencias se han efectuado hasta condiciones de equilibrio, dejando de lado consideraciones cinéticas.

- **Producción de lodos**

Teniendo en cuenta la capacidad de adsorción del CAG sobre el SDS y una concentración en el efluente de $0,2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ se estima que 1 g de CAG da lugar a $1,21 \text{ g}$ de CAG agotado seco.

2.2.1.d Resumen de los rendimientos de depuración

A continuación se muestra un resumen con los rendimientos de depuración obtenidos para el caso del efluente con tensioactivos aniónicos según las diferentes tecnologías utilizadas (tabla 2.2.4):

Secuencia		Coste			
		SDSi $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	SDSf $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	Rto. eli. (%)	Residuos ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) ¹
Electrocoagulación + adsorción CAG	Electrocoagulación	157	45	71,3	1,30 (4,33)
	Adsorción CAG	45	<1	99,7	0,3 (0,6) ²
	TOTAL	157	<1	99,3	1,6 (4,93)
Coagulación-floculación + adsorción CAG	Coagulación-floculación	157	76	51,6	0,38 (1,27)
	Adsorción CAG	76	<1	100	0,52 (1,04) ²
	TOTAL	207	1,72	100	0,90 (2,31)
Adsorción CAG		157	<1	99,3	0,92 (1,84)

(1) Se hace referencia a la producción de lodos como SST, entre paréntesis se coloca el dato con un 70 % de humedad. El dato de residuo de CAG agotado aparece como seco y entre paréntesis con 50 % de humedad.
(2) Datos calculados a partir de los resultados de los ensayos de adsorción sobre CAG (sección 2.2.1.c)

Tabla 2.2.4 Resumen de rendimientos de depuración asociados a cada alternativa de tratamiento. Se incluyen la cantidad de residuos que cada tratamiento genera, expresado como residuo seco y húmedo.

2.2.2 Efluentes con tensioactivos catiónicos

2.2.2.a Electrocoagulación

2.2.2.a.1 Tratamiento por cargas

- **Observaciones preliminares**

- La naturaleza catiónica de estos compuestos hace que la dureza del agua no afecte a la solubilidad de los mismos. Esto se comprueba al medir la concentración de ClB antes y después de pasar el efluente por un filtro Whatman 41, la cual se mantiene en torno a 160 mg/L.
- Al igual que en el caso de los tensioactivos aniónicos el equipo no puede trabajar a una intensidad constante predeterminada a valores superiores a 50 A. El efecto producido es el descenso progresivo de la intensidad (figura 2.2.16).
- En las pruebas realizadas los voltajes aplicados son: 10 V a 50 A y 11,7 V a 66 A, de promedio, cuando se trata de pruebas a baja salinidad y 1,6, 2,7 y 5,0 V a 50, 100 y 200 A, respectivamente, a alta salinidad.

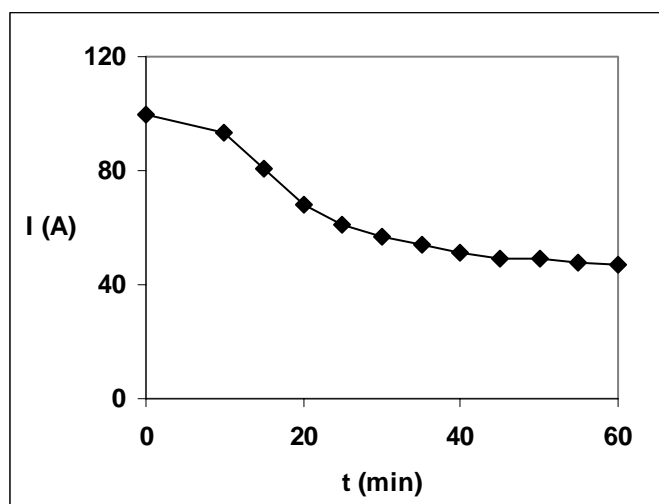


Figura 2.2.16 Variación de la intensidad aplicada frente al tiempo de reacción en la experiencia iniciada a 100 A y $0,6 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$.

- **Rendimientos de depuración**

La eliminación de la materia contaminante en las experiencias a conductividad baja, no se produce de modo satisfactorio (figuras 2.2.17 y 2.2.18). La experiencia realizada a 50 A da lugar a una eliminación de DQO del 42 %, mientras que a 66 A se elimina un 23 %. Este resultado paradójico puede ser explicado mediante fenómenos de pasivación que se producen en la superficie de los electrodos. De hecho la prueba a 50 A se llevó a cabo antes que la de 66 A. La pasivación durante la primera experiencia ha podido conducir a una mayor dificultad en el funcionamiento del proceso en la segunda experiencia.

Los rendimientos de depuración en condiciones de alta salinidad son muy bajos, obteniéndose valores por debajo del 30 %, y sólo a 200 A. Este hecho puede estar relacionado con el descenso de pH que se produce en estos casos. Este descenso de pH favorece la reducción catódica del agua, inhibiendo la posible reducción del tensioactivo en este electrodo.

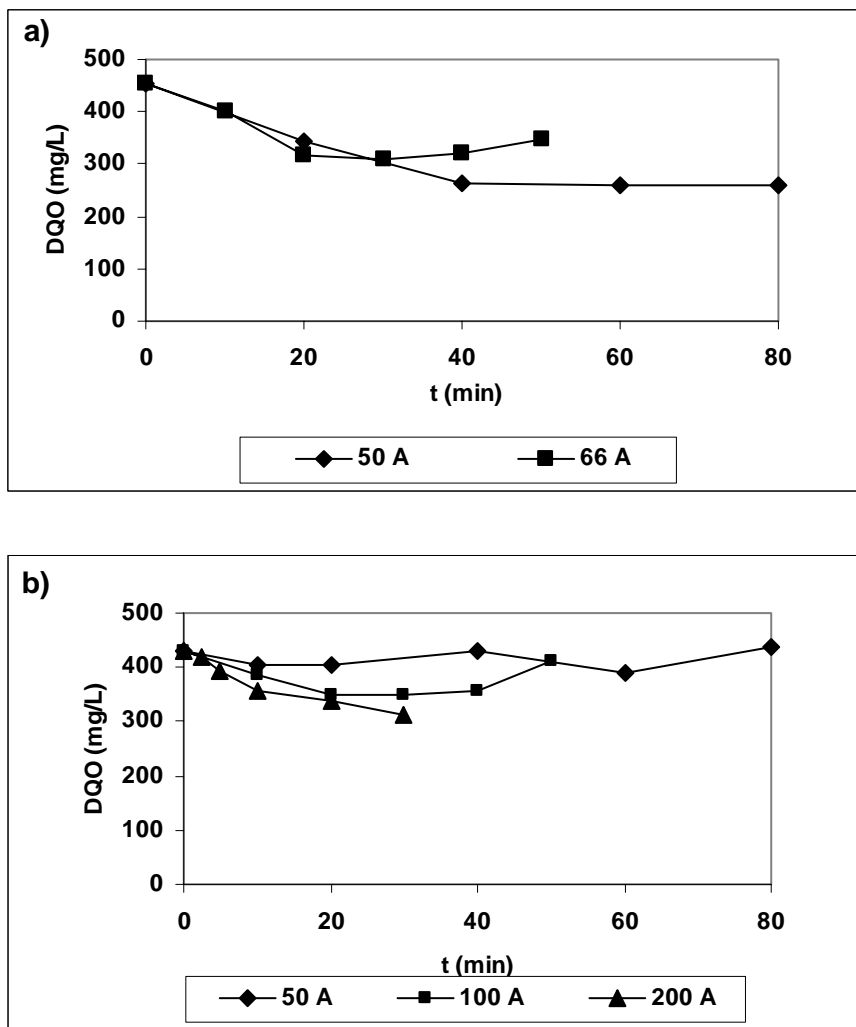


Figura 2.2.17 Valores de DQO frente al tiempo de reacción al aplicar: a) $0,6 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$, b) $2,1 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$.

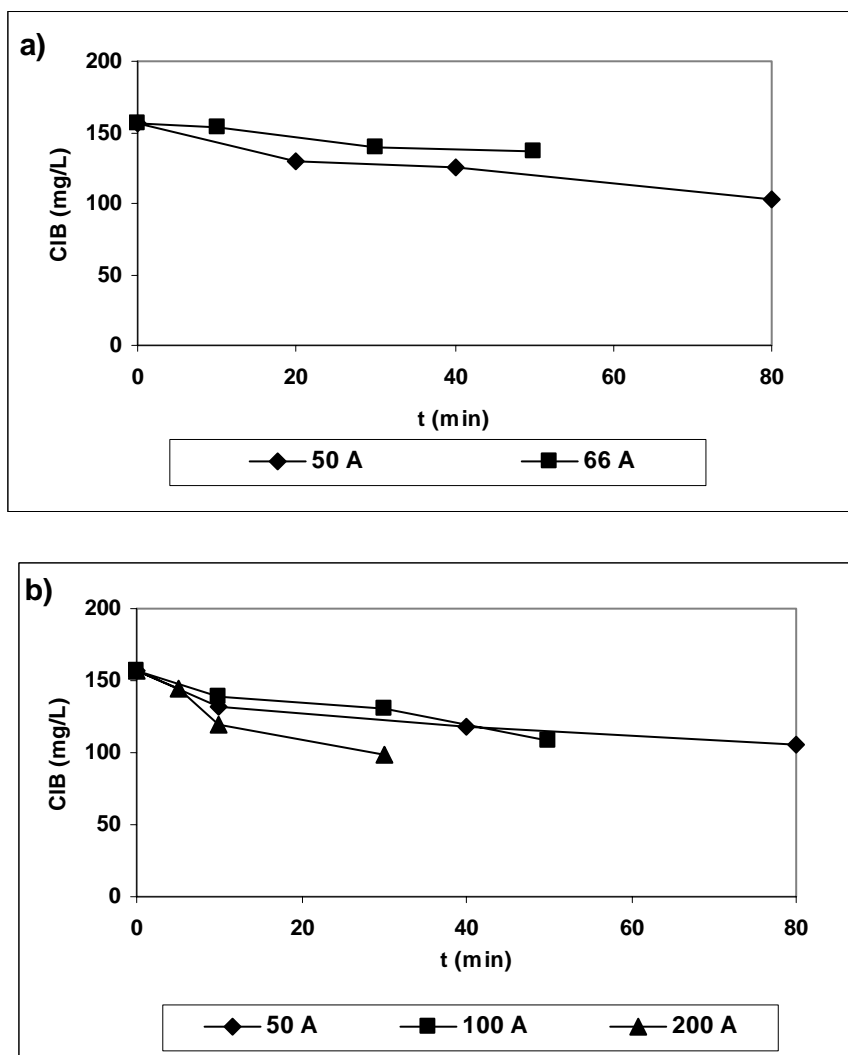


Figura 2.2.18 Valores de CIB frente al tiempo de reacción al aplicar: a) $0,6 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$, b) $2,1 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$.

• **Evolución conductividad y pH**

En las pruebas a baja conductividad el pH se mantiene dentro del rango óptimo de funcionamiento entre 7,5 y 8,5 (figura 2.2.19). Al aumentar la conductividad de la muestra a $2.1\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ el pH muestra una clara tendencia a la baja, habiéndose alcanzado valores cercanos a 5. Este hecho puede provocar la solubilización del $\text{Al}(\text{OH})_3$ generado en la celda de electrocoagulación, incluso puede evitar su formación generando Al^{3+} que permanecería en disolución contaminando el agua.

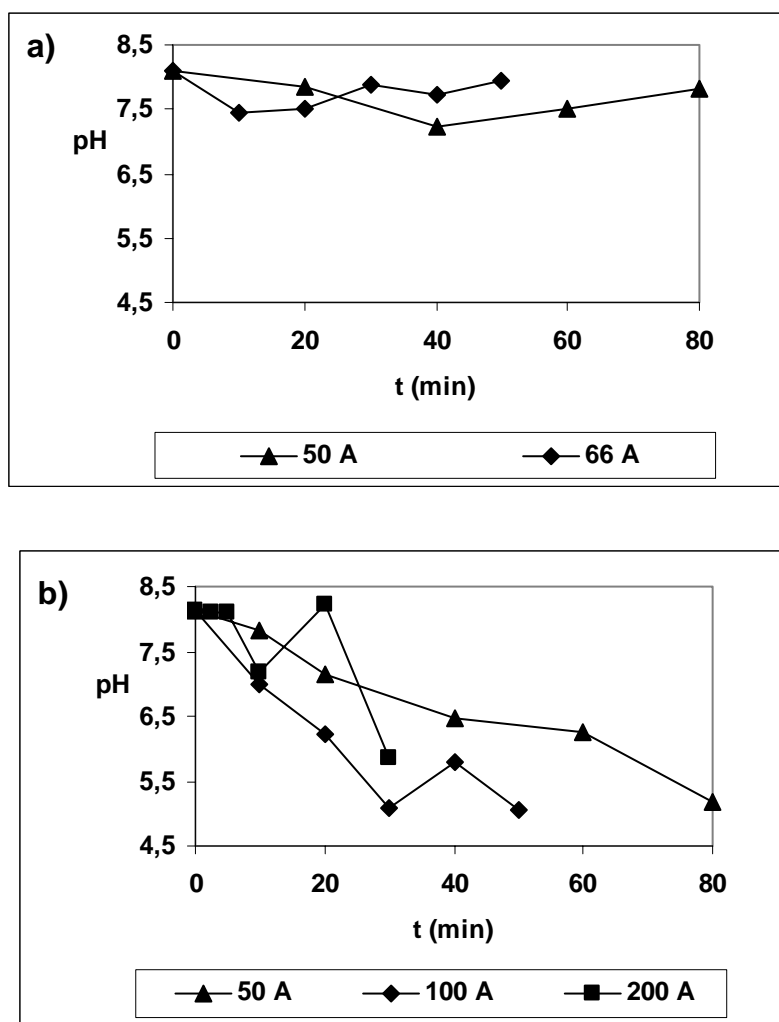


Figura 2.2.19 Evolución del pH del efluente al aplicar: a) $0,6\text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$, b) $2,1\text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$.

En las pruebas sin adición de NaCl la conductividad baja hasta unos $0,2 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ cuando se suministra 50 o 66 A, aunque el fenómeno es más rápido con la intensidad mayor (figura 2.2.20). A conductividad alta el descenso de este parámetro toma velocidades mayores conforme aumenta la intensidad aplicada no habiéndose observado tendencias hacia un único valor asintótico, es decir, a mayor intensidad mayor es el descenso de conductividad obtenido; variando de 300 a $500 \text{ }\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ de reducción cuando la intensidad cambia de 50 a 200 A, respectivamente.

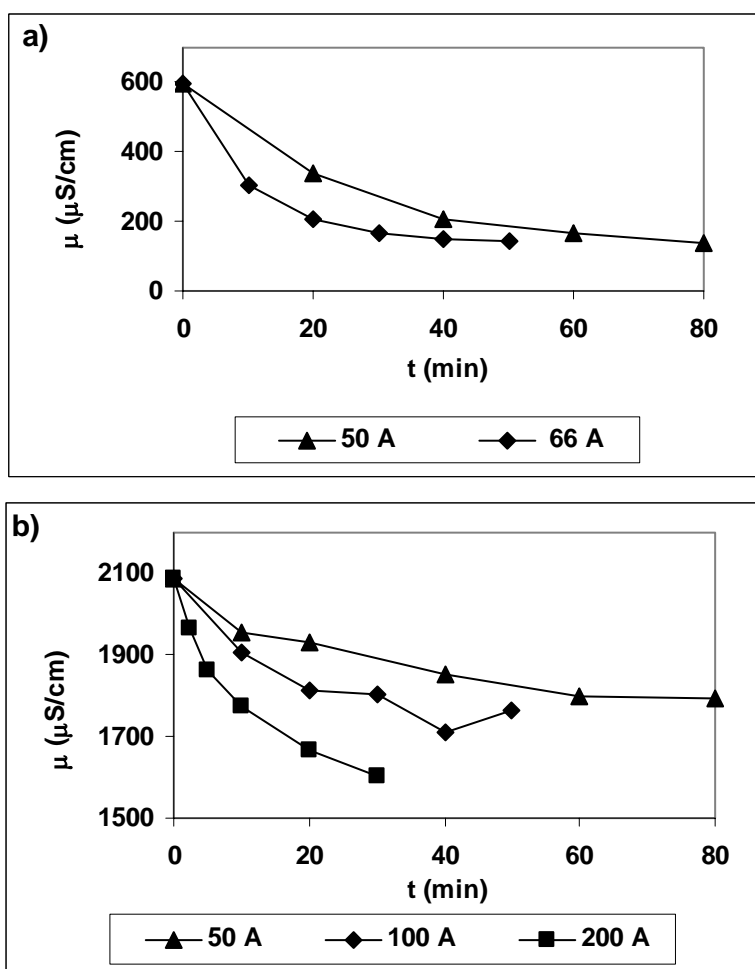


Figura 2.2.20 Evolución de la conductividad del efluente al aplicar: a) $0,6 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$, b) $2,1 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$.

- **Consumo energético**

El consumo energético, sigue un patrón idéntico al visto en las pruebas con SDS, alcanzándose valores de 600-700 wh al finalizar las experiencias con salinidad baja (figura 2.2.21). A alta salinidad, la comparación con SDS también es válida, ya que se obtienen tendencias lineales con una potencia de 78, 264 y 990 w a 50, 100 y 200 A, respectivamente.

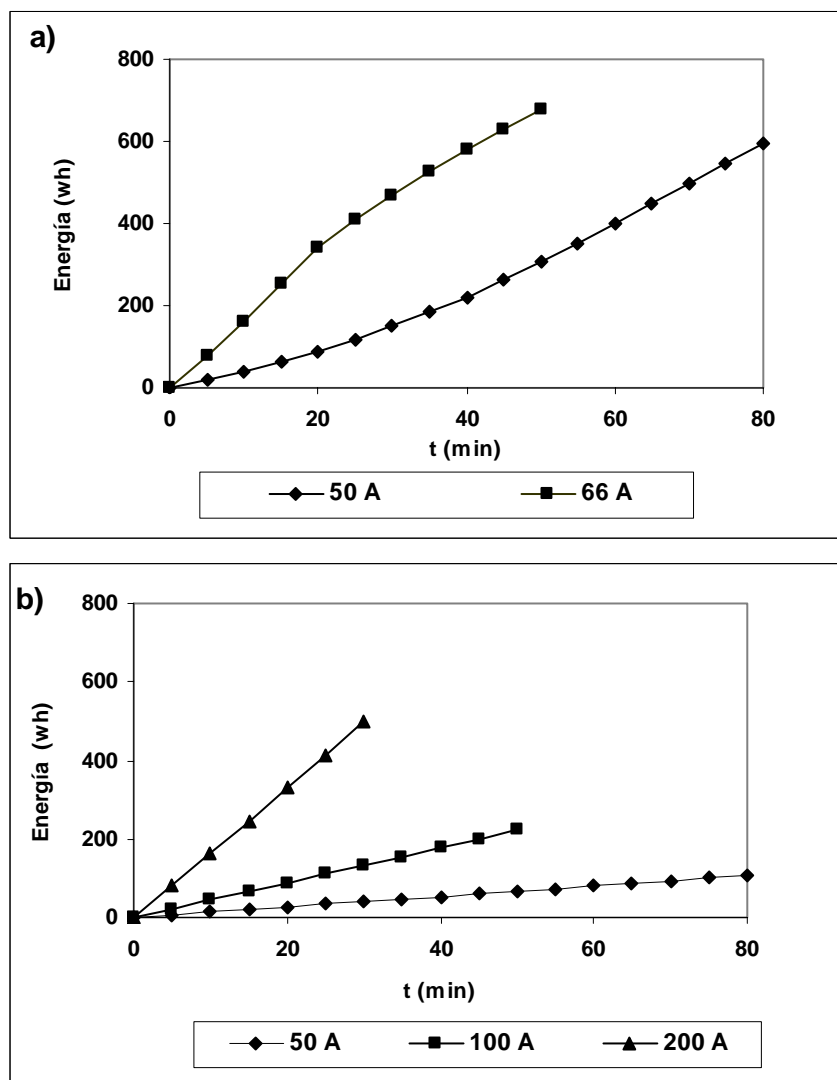


Figura 2.2.21 Consumo energético acumulado asociado al funcionamiento de los electrodos al aplicar: a) 0,6 mS·cm⁻¹, b) 2,1 mS·cm⁻¹.

2.2.2.b Coagulación-floculación

- **Rendimiento de depuración**

En este caso se produce una eliminación máxima de CIB del 10%. La dependencia frente a la dosis de coagulante es prácticamente nula, dado los bajos rendimientos (tabla 2.2.5).

Dosis de Al ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Rto. Eliminación (%)	
	DQO	CIB
100	12,5	4,2
300	15	10

Tabla 2.2.5 Rendimientos de eliminación de la contaminación mediante tratamiento físico-químico de efluentes con CIB.

- **Producción de lodos**

La producción de lodos, toma valores similares al tratamiento de SDS, demostrando que este lodo es mayoritariamente consecuencia del Al adicionado (tabla 2.2.6).

Dosis de Al ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	SST ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
100	0,36
300	0,95

Tabla 2.2.6 Rendimientos de eliminación de la contaminación mediante tratamiento físico-químico de efluentes con CIB.

- **Consumos**

El consumo de reactivos es idéntico al caso del efluente con SDS (tabla 2.2.3)

2.2.2.c Adsorción con carbón activo

- **Rendimiento de depuración**

Esta tipología de tensioactivo también es eliminada del efluente, pero con un consumo superior de carbón respecto al tensioactivo aniónico (figura 2.2.22). En el rango de concentraciones de equilibrio se manifiesta una constante saturación del CAG en torno a valores próximos al 12-14 % p/p (figura 2.2.23).

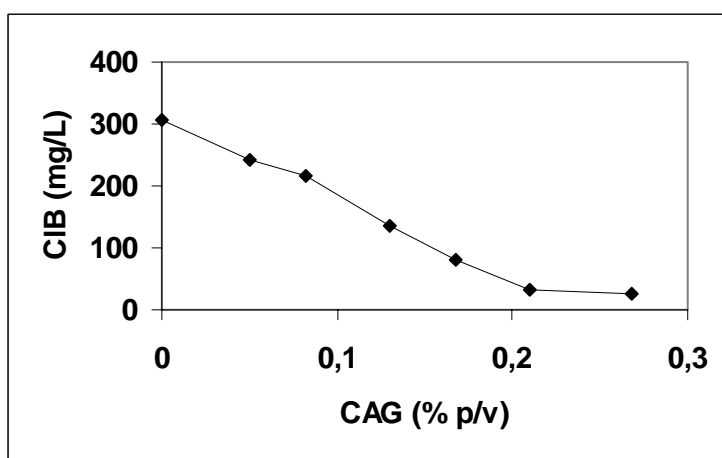


Figura 2.2.22 Progreso de la concentración de CIB frente a la concentración de CAG.

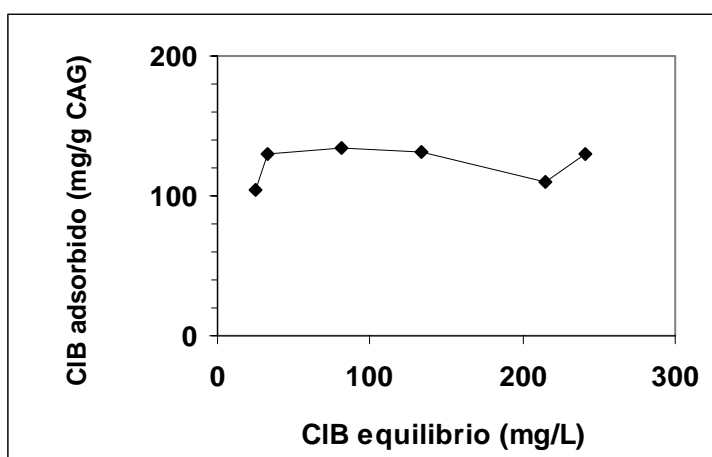


Figura 2.2.23 Evolución de la relación tensioactivo adsorbido/masa CAG frente a la concentración de CIB.

Este hecho da lugar a una recta horizontal en la representación lineal de Freundlich (figura 2.2.24).

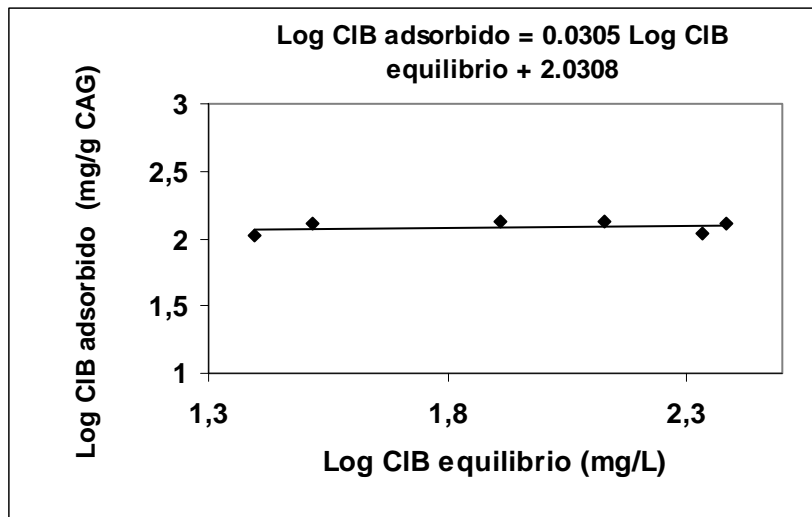


Figura 2.2.24. Isoterma de Freundlich para un efluente de CIB sobre CAG.

Para un efluente de concentración 0,2 g/L, según los resultados obtenidos, serían necesarios 1,4 g de GAC por litro de efluente tratado.

- **Producción de lodos**

Teniendo en cuenta la capacidad de adsorción del CAG sobre el CIB, para un efluente que contenga 0,2 g·L⁻¹ de CIB, 1 gramo de CAG da lugar a 1,14 g de CAG agotado.

2.2.3 Efluentes con tensioactivos no iónicos

2.2.3.a Electrocoagulación

2.2.3.a.1 Tratamiento por cargas

- **Observaciones preliminares**

- En este tipo de efluente, al igual que en el caso del que contiene CIB, tampoco se observa la presencia de tensioactivo en forma sólida. No hay una dependencia con la dureza o fuerza iónica del agua, al menos a la concentración de 0,2 g/L.
- Las experiencias sin adición de NaCl muestran de nuevo las limitaciones del equipo en mantener la intensidad de funcionamiento constante (figura 2.2.25).
- La evolución de la temperatura en el interior de la cuba de reacción ronda un incremento de 8 °C en baja y alta salinidad. Sin embargo es destacable el aumento significativo de temperatura sucedido en la prueba a 200 A con salinidad alta. Este incremento se cifra en 18 °C al final de la prueba (T^a: 38 °C). Este hecho no sucedió en las experiencias con SDS y CIB dado que no se alargó tanto el tiempo de reacción.
- Respecto a la reducción de la intensidad con el tiempo en condiciones de baja salinidad, en este caso el fenómeno ocurre incluso con una intensidad inicial de 50 A, acabando el ensayo en un valor inferior a 40 A. Por este motivo se ha decidido realizar únicamente 2 ensayos a conductividad baja, uno de ellos empezaría a 50 A y otro a 100 A.

- En las pruebas realizadas los potenciales aplicados son: 1,5, 2,5 y 5,0 V a 50, 100 y 200 A, respectivamente, a alta salinidad. Las de baja salinidad se dan a un potencial de 11,5 V y como valor promedio de intensidad de 38 y 52 A (inicial 50 y 100 A, respectivamente).

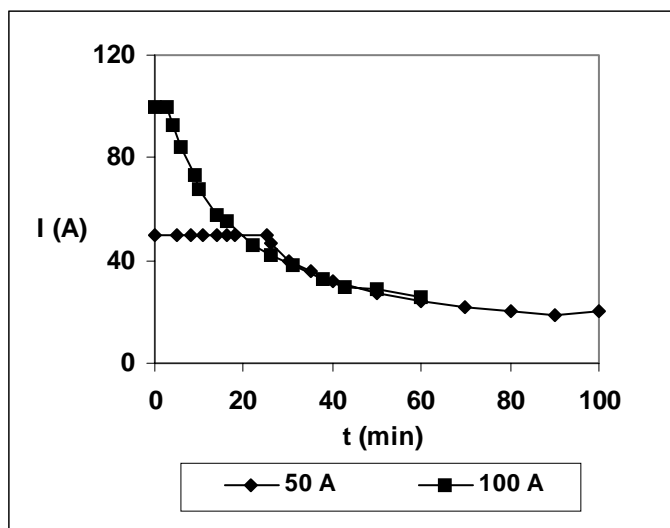


Figura 2.2.25 Variación de la intensidad aplicada frente al tiempo de reacción en las experiencias a 50 y 100 A.

- **Rendimientos de depuración**

Los rendimientos de depuración obtenidos, tanto en términos de DQO como de NFE son bajos. En condiciones de baja y alta salinidad el descenso de DQO y NFE es inferior al 50 %, con la excepción del rendimiento del 58 % en términos de DQO obtenido cuando se han aplicado 200 A a alta salinidad (figuras 2.2.26 y 2.2.27).

En el conjunto de resultados hay una tendencia general a incrementar ligeramente los rendimientos conforme se incrementa la intensidad aplicada. Dentro de esta tendencia hay pequeñas desviaciones, consecuencia de los rendimientos tan bajos obtenidos.

Es de destacar que no existe una correspondencia directa entre la reducción de DQO y la destrucción del tensioactivo. Este hecho se puede justificar por la selectividad de los

fenómenos de óxido-reducción que ocurren en los electrodos, produciéndose una degradación parcial de la molécula del tensioactivo en la zona aromática, manteniendo los grupos activos de oxietileno, que lo caracterizan como tensioactivo no iónico.

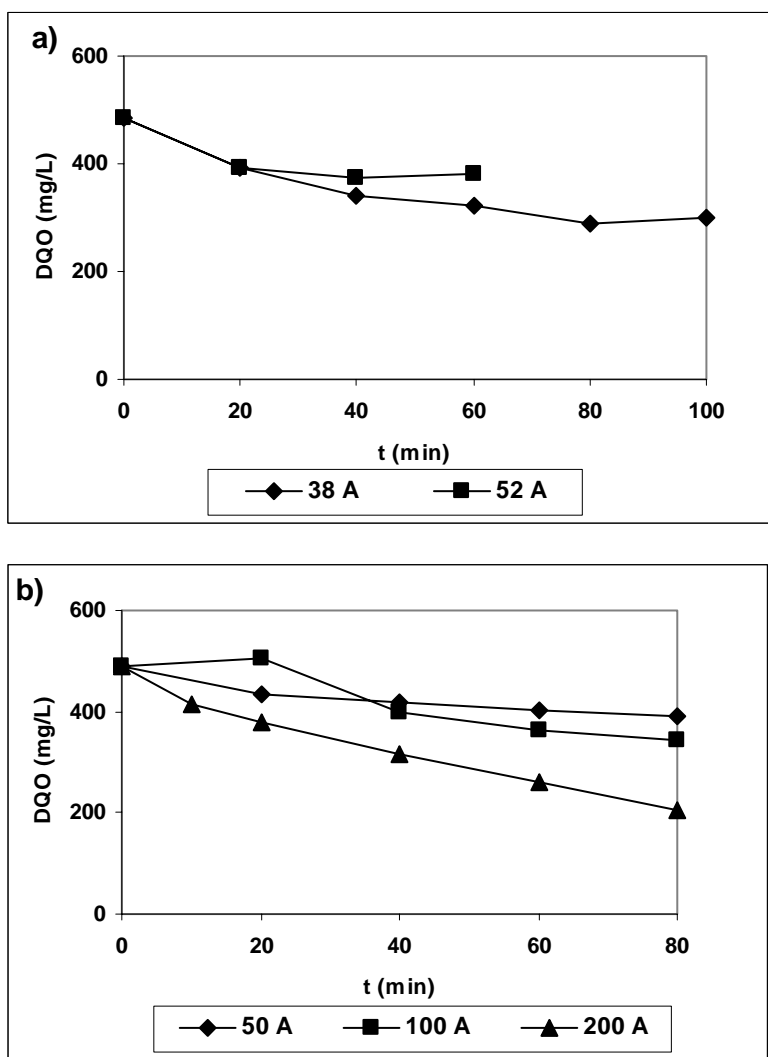


Figura 2.2.26 Valor de la DQO frente al tiempo de reacción al aplicar:
 a) $0,52 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$; b) $2,3 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$.

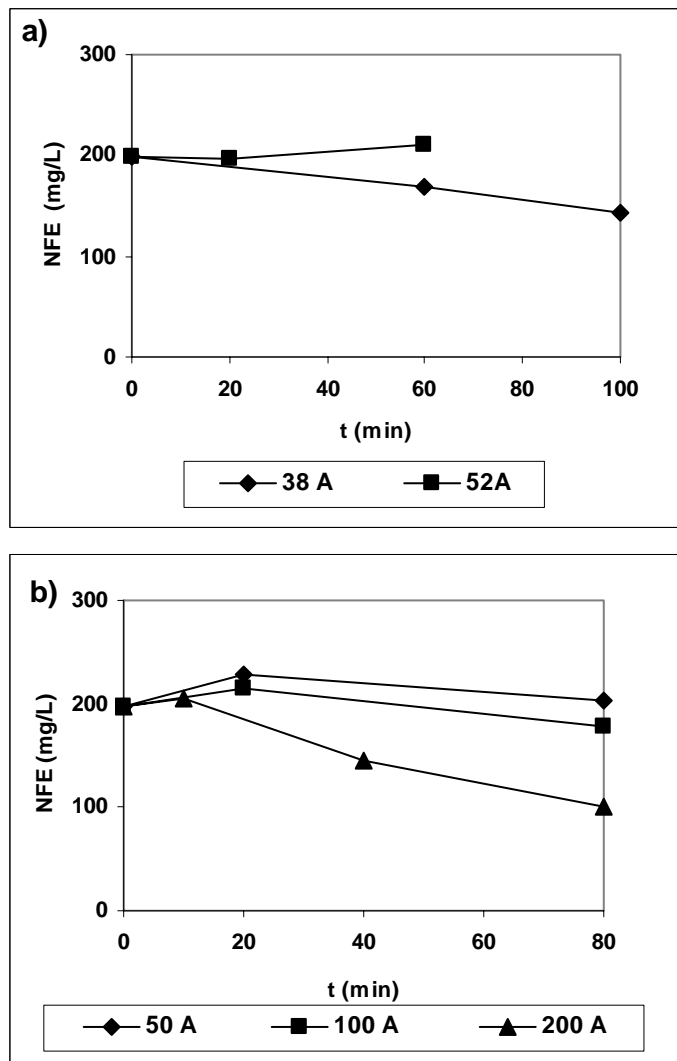


Figura 2.2.27 Concentración de NFE frente al tiempo de reacción al aplicar:
 a) 0,52 mS·cm⁻¹; b) 2,3 mS·cm⁻¹.

- **Evolución pH y conductividad**

El pH, tanto a baja como a alta conductividad se mantiene estable, con ligeras oscilaciones y una suave tendencia hacia la alcalinización, pero siempre dentro del rango óptimo de tratamiento para evitar la solubilización del aluminio (figura 2.2.28).

En condiciones de baja salinidad la conductividad baja hasta valores extremadamente bajos, próximos a los $80 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (figura 2.2.29).

En la serie de pruebas a alta salinidad se obtiene una cinética de disminución semejante al aportar 50 y 100 A hasta alcanzar un valor aproximado de $1,8 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$. Cuando se suministran 200 A la cinética es más rápida llegándose a un valor final cercano a $1,7 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ (figura 2.2.29).

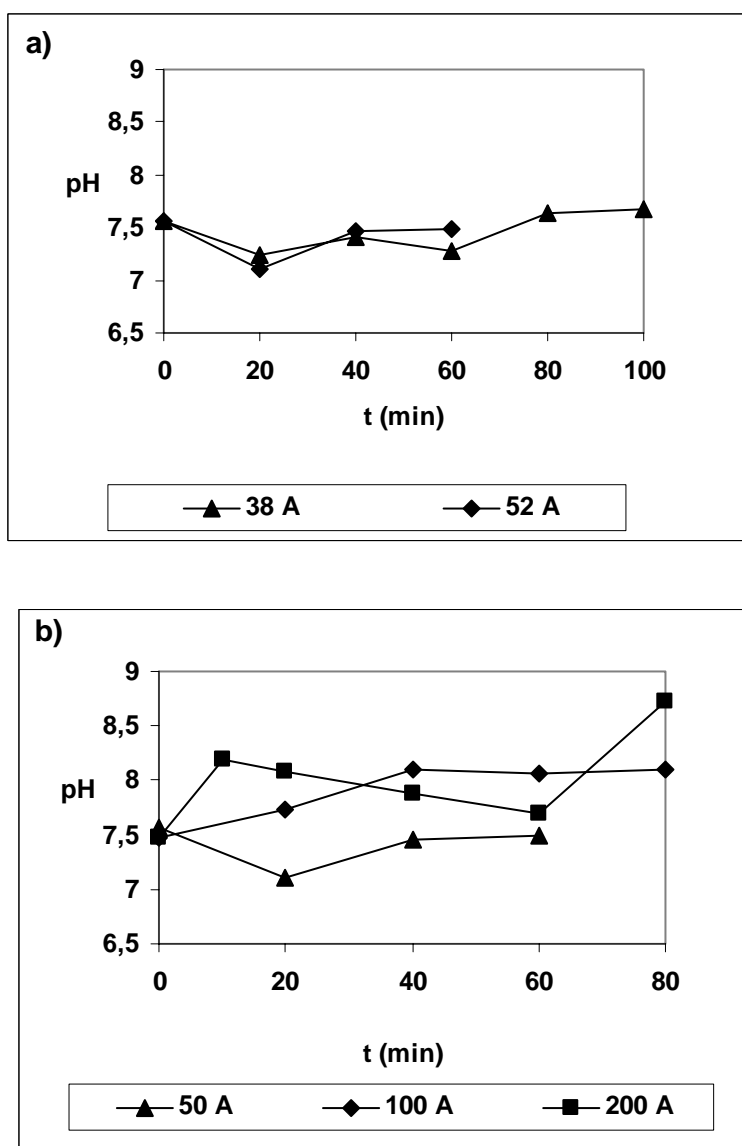


Figura 2.2.28. Evolución del pH del efluente al aplicar: a) $0,52 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$; b) $2,3 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$.

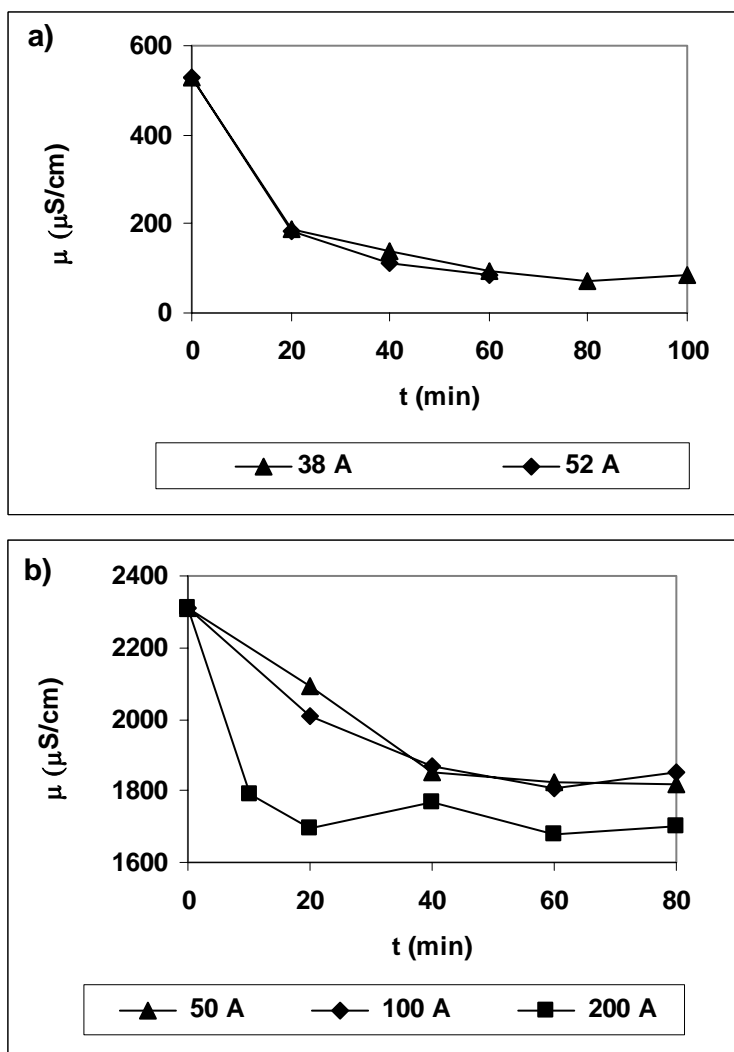


Figura 2.2.29 Evolución de la conductividad del efluente al aplicar: a) $0,52 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$; b) $2,3 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$.

- **Consumo energético**

El consumo eléctrico por parte de los electrodos sigue, para las dos experiencias a baja salinidad tendencias similares con una disminución de la potencia con el tiempo (figura 2.2.30). El consumo acumulado supone los 450 y 530 wh a 50 (38) y 100 (52) A, respectivamente, a tiempo final de reacción.

En la serie a elevada salinidad la acción de la intensidad tiene el mismo efecto que en el caso del SDS y CIB, una acción proporcional y lineal en el tiempo. La potencia al aplicar 50, 100 y 200 A es de 78, 240 y 900 w, respectivamente. Al finalizar cada una de las pruebas el consumo total es de 100, 330 y 1.190 wh.

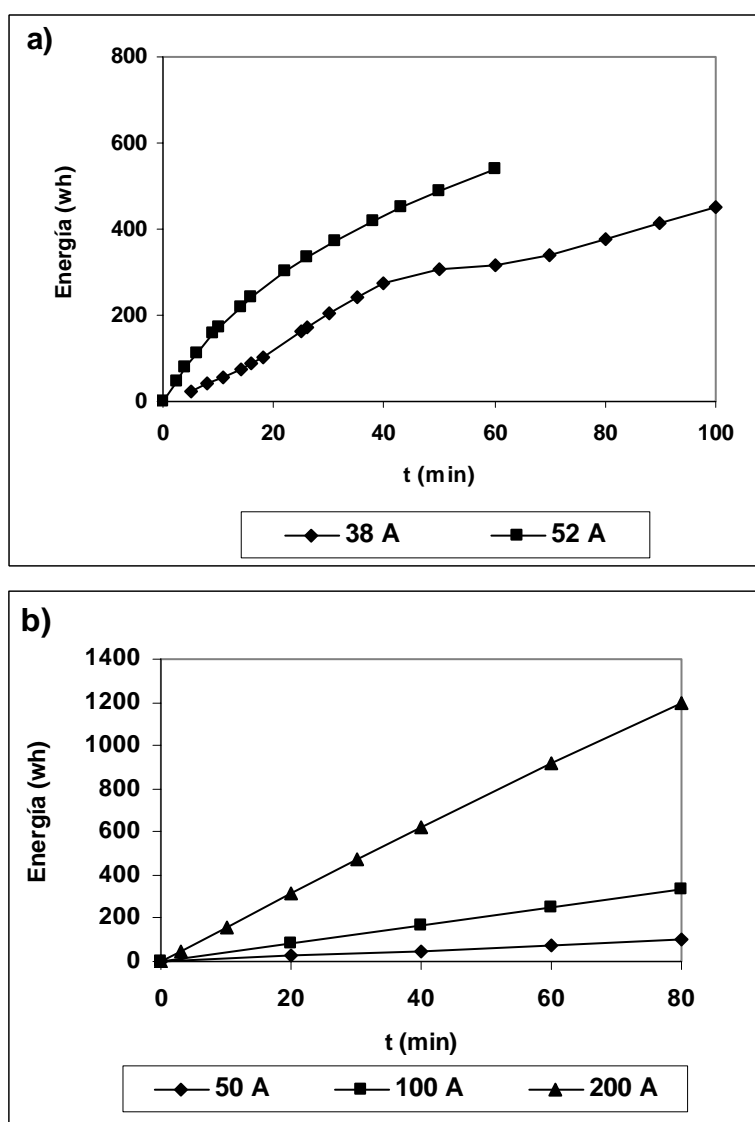


Figura 2.2.30 Consumo energético acumulado asociado al funcionamiento de los electrodos en pruebas al aplicar: a) 0,52 mS·cm⁻¹; b) 2,3 mS·cm⁻¹.

2.2.3.b Coagulación-floculación

- **Rendimiento de depuración**

Las pruebas realizadas con 100 y 300 mg·L⁻¹ de Al conducen a una eliminación prácticamente nula de NFE de las muestras tratadas (tabla 2.2.7).

Dosis de Al (mg·L ⁻¹)	Rto. Eliminación (%)	
	DQO	NFE
100	6,2	1,7
300	8,3	2,3

Tabla 2.2.7 Rendimientos de eliminación de la contaminación mediante tratamiento físico-químico de efluentes con ClB.

- **Producción de lodos**

La producción de lodos, toma valores similares al tratamiento de SDS, demostrando que este lodo es mayoritariamente consecuencia del Al adicionado (tabla 2.2.8).

Dosis de Al (mg·L ⁻¹)	SST (g·L ⁻¹)
100	0,36
300	0,95

Tabla 2.2.8 Rendimientos de eliminación de la contaminación mediante tratamiento físico-químico de efluentes con NFE.

- **Consumos**

El consumo de reactivos es el mismo que el visto con otros los otros efluentes (tabla 2.2.3)

2.2.3.c Adsorción con carbón activo

- Rendimiento de depuración

Según los datos obtenidos la capacidad de adsorción cae en el rango 9-12 % p/p (figuras 2.2.31 y 2.2.32). Con este valor podemos cifrar la cantidad de CAG necesaria para un efluente que contenga $0,2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de NFE en $1,6 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

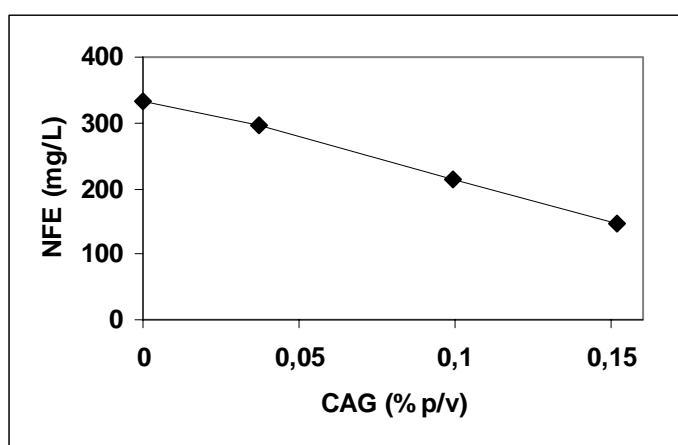


Figura 2.2.31 Progreso de la concentración de NFE frente a la concentración de CAG.

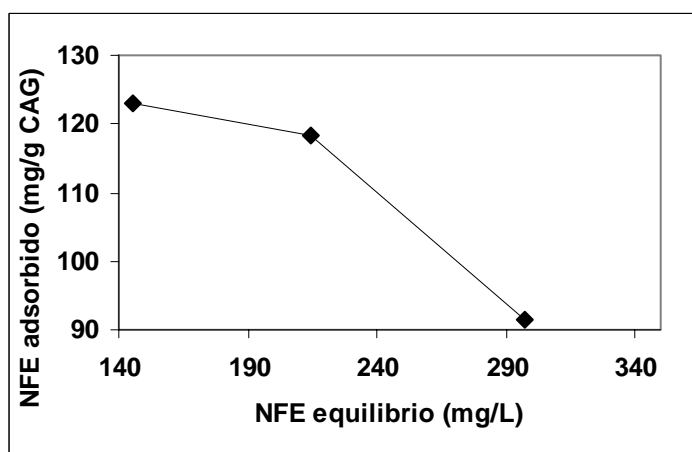


Figura 2.2.32 Evolución de la relación tensioactivo adsorbido/masa CAG frente a la concentración de NFE.

- **Producción de lodos**

Teniendo en cuenta la capacidad de adsorción del CAG sobre el NFE 1 y una concentración de tensioactivo en el efluente de $0,2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 1 gramo de CAG proporciona como residuo 1,09 gramos de CAG agotado.

2.3 ESTUDIO COMPARATIVO DE COSTES

2.3.a Premisas generales

Las premisas generales sobre el enfoque del estudio y otras consideraciones son iguales a las del estudio realizado sobre el efluente textil (sección: **1.3.a Premisas generales**).

El análisis económico se centra en un estudio comparativo entre la electrocoagulación-flotación y los dos tratamientos convencionales de eliminación de tensioactivos ensayados: un proceso físico-químico convencional y la filtración sobre carbón activo. Para llevar la comparativa al mismo nivel de exigencia se incluye para los dos primeros procesos una etapa de afino con carbón activo, de modo que la calidad del efluente final sea la misma en todos los procesos, $<1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ DQO y $<1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ SDS.

Para la realización del estudio económico se ha escogido únicamente el efluente con tensioactivos aniónicos; en primer lugar porque es el que mejor rendimiento técnico ha obtenido en el tratamiento de electrocoagulación-flotación, y en segundo lugar porque se trata del grupo de tensioactivos más habitual en el mercado.

El caudal de diseño para la evaluación de los diferentes conceptos se sitúa en $5 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$, un valor medio habitual para una instalación a escala real. El tiempo de trabajo se supone 24 horas/día.

Como concentración inicial de carga contaminante se ha considerado la carga tras una filtración de la muestra inicial ensayada, DQO: $315 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y SDS: $157 \text{ m}\cdot\text{L}^{-1}$.

2.3.b Resultados del estudio

- **Electrocoagulación + adsorción sobre CAG.**

A la vista de los resultados experimentales se construyen las siguientes premisas (tabla 2.3.1):

- DQO eliminada tras electrocoagulación: $0,225 \text{ Kg}\cdot\text{m}^{-3}$.
- SDS eliminado tras electrocoagulación: $0,112 \text{ Kg}\cdot\text{m}^{-3}$.
- DQO eliminada tras adsorción sobre CAG: $0,09 \text{ Kg}\cdot\text{m}^{-3}$.
- SDS eliminado tras adsorción sobre CAG: $0,045 \text{ Kg}\cdot\text{m}^{-3}$.
- Densidad de corriente eléctrica: $25,3 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ (equivalente a 100 A de los ensayos)
- Tretención: 0,8 horas.
- Factor de escala: 44,4. Aplicable al cálculo del volumen de reactor, y superficie de electrodos necesaria para mantener la densidad de corriente y el tiempo de retención a los valores de los ensayos.
- Superficie efectiva de electrodo: $175,5 \text{ m}^2$.
- Volumen cuba de reacción: 4 m^3 .
- Rendimiento oxidación de los ánodos de aluminio 90 %.
- Dosis aluminio por disolución ánodos: $0,26 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.
- Diferencia de potencial: 2,5 V
- Adición de $0,7 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaCl para conseguir una conductividad aproximada de $2 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$.
- Concentración de SDS a la salida del filtro prensa, 45 mg/L.
- Capacidad de adsorción del CAG sobre el tensioactivo SDS: 17 %, obtenido tras interpolación en la Isoterma de Freundlich (figura 4.45). Considerando el valor de entrada $45 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y el de salida $<1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ se requieren $0,26 \text{ g CAG}\cdot\text{L}^{-1}$ efluente.
- Producción de lodos: $1,3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, expresado como SST.
- Gestión de los residuos como residuos peligrosos.
- Humedad lodos de aluminio producidos, 70 %.
- Humedad del CAG agotado: 50 %.
- Desplazamiento del influente teniendo en cuenta una altura de bombeo de 5 m.c.a. y unas pérdidas de carga de 10 m.c.a.
- Bombeo del efluente a 6 bar hacia filtro prensa.
- Bombeo del influente hacia la columna de CAG teniendo en cuenta una altura de bombeo de 3 m.c.a. y unas pérdidas de carga de 10 m.c.a.

ELECTROCOAGULACIÓN-FLOTACIÓN + CAG: ELECTROCOAGULACIÓN-FLOTACIÓN						
Concepto	Desglose	Consumo / producción	Unidades	Coste unitario (€por Kg o Kwh)	Coste (€d⁻¹)	Coste (€m⁻³)
Reactivos	ClNa	3,5	Kg·h ⁻¹	0,16	13,4	0,112
	Anodos ¹	1,3	Kg·h ⁻¹	3,60	112	0,936
Gestión residuos	Lodos	21,6	Kg·h ⁻¹	0,18	93	0,778
Energía	Consumo eléctrico del rectificador	11	Kwh·h ⁻¹	0,10	26,4	0,220
	Desplazamiento del influente	0,3	Kwh·h ⁻¹	0,10	0,7	0,006
	Bombeo hacia el filtro prensa	1,3	Kwh·h ⁻¹	0,10	3,1	0,026
TOTAL					249	2,07
TOTAL: €Kg DQO eliminada⁻¹						9,23
TOTAL: €Kg SDS eliminado⁻¹						18,55
(1) El precio de los ánodos de aluminio es variable, depende mucho del proveedor. El coste por Kg es un valor medio de venta de aluminio 6063 manufacturado.						

Tabla 2.3.1 Valoración de los costes de explotación de la tecnología de electrocoagulación-flotación más adsorción con CAG en función de los distintos conceptos asociados a la etapa de electrocoagulación para el tratamiento de un vertido con SDS.

ELECTROCOAGULACIÓN-FLOTACIÓN + CAG: CARBÓN ACTIVO GRANULAR						
Concepto	Desglose	Consumo / producción	Unidades	Coste unitario (€por Kg o Kwh)	Coste (€d⁻¹)	Coste (€m⁻³)
Reactivos	CAG	1,3	Kg·h ⁻¹	2,0	62,4	0,520
Gestión residuos	CAG agotado	3,0	Kg·h ⁻¹	0,18	13	0,108
Energía	Bombeo hacia la columna de CAG	0,5	Kwh·h ⁻¹	0,10	1,2	0,010
TOTAL					76,5	0,64
TOTAL: €Kg DQO eliminada⁻¹						7,09
TOTAL: €Kg SDS eliminado⁻¹						14,18

Tabla 2.3.1 (Continuación) Valoración de los costes de explotación de la tecnología de electrocoagulación-flotación más adsorción con CAG en función de los distintos conceptos asociados a la etapa de adsorción para el tratamiento de un vertido con SDS.

- **Coagulación-floculación + adsorción con CAG.**

A raíz de los resultados experimentales obtenidos el estudio se realiza con las siguientes premisas (tabla 2.3.2):

- DQO eliminada tras coagulación-floculación: 0,129 Kg·m⁻³.
- SDS eliminado tras coagulación-floculación: 0,076 Kg·m⁻³.
- DQO eliminada tras adsorción sobre CAG: 0,186 Kg·m⁻³.
- SDS eliminado tras adsorción sobre CAG: 0,081 Kg·m⁻³.
- Coagulante: Sulfato de aluminio 9 % (p/v) en Al₂O₃ a una dosis de 100 mg·L⁻¹ de Al.
- pH: 8,1. Adición de agente alcalino: NaOH 50 % (p/v), 0,44 mL/L.
- Floculante aniónico a una concentración de 2 mg·L⁻¹.

- Floculante catiónico para el acondicionamiento de los lodos. Concentración común de uso $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ sobre una corriente decantada del 15 % respecto del efluente inicial, lo que supone $0,75 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$.
- Capacidad de adsorción del CAG sobre el tensioactivo SDS: 18,5 %, obtenido tras interpolación en la Isoterma de Freundlich (figura 4.45). Considerando el valor de entrada $81 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y el de salida $0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ se requieren $0,44 \text{ g CAG}\cdot\text{L}^{-1}$ efluente.
- Producción de lodos: $0,38 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, expresado como SST.
- Gestión de los residuos como residuos peligrosos.
- Humedad de los lodos de aluminio producidos: 70 %.
- Humedad del CAG agotado: 50 %.
- Agitación reactor coagulación y floculación: $10 \text{ w}\cdot\text{m}^{-3}$ reactor. Se estima suficiente tiempos de retención de 30 minutos, lo que supone disponer de 2 reactores de $2,5 \text{ m}^3$.
- Desplazamiento del influente teniendo en cuenta una altura de bombeo de 5 m.c.a. y unas pérdidas de carga de 10 m.c.a.
- Bombeo de la línea de fangos a 6 bar hacia filtro prensa.
- Bombeo del influente hacia la columna de CAG teniendo en cuenta una altura de bombeo de 3 m.c.a. y unas pérdidas de carga de 10 m.c.a.

COAGULACIÓN-FLOCULACIÓN + CAG: COAGULACIÓN-FLOCULACIÓN						
Concepto	Desglose	Consumo / producción	Unidades	Coste unitario (€por Kg, L o Kwh)	Coste (€d ⁻¹)	Coste (€m ⁻³)
Reactivos	Coagulante, Al ₂ (SO ₄) ₃ 9 % en Al ₂ O ₃	11,1	L /h	0,17	45,3	0,377
	Hidróxido sódico, 50 % (p/v)	2,2	L/h	0,22	11,6	0,097
	Floculante aniónico	0,01	Kg/h	2,63	0,6	0,005
	Floculante catiónico	0,008	Kg/h	2,63	0,5	0,004
Gestión Residuos	Lodos	6,3	Kg/h	0,18	27	0,227
Energía	Desplazamiento efluente	0,3	Kwh/h	0,10	0,7	0,006
	Agitación y mezcla	0,05	Kwh·h ⁻¹	0,10	0,1	0,0001
	Bombeo fango a deshidratación.	0,2	Kwh·h ⁻¹	0,10	3,1	0,026
TOTAL					89	0,74
TOTAL: €Kg DQO eliminada ⁻¹						5,76
TOTAL: €Kg SDS eliminado ⁻¹						9,77

Tabla 2.3.2 Valoración de los costes de explotación de la tecnología de coagulación-floculación más adsorción con CAG en función de los distintos conceptos asociados a la etapa de coagulación-floculación para el tratamiento de un vertido con SDS.

COAGULACIÓN-FLOCULACIÓN + CAG: CARBÓN ACTIVO GRANULAR						
Concepto	Desglose	Consumo / producción	Unidades	Coste unitario (€por Kg o Kwh)	Coste (€d ⁻¹)	Coste (€m ⁻³)
Reactivos	CAG	2,2	Kg·h ⁻¹	2,0	105	0,880
Gestión residuos	CAG agotado	5,2	Kg·h ⁻¹	0,18	22,4	0,187
Energía	Bombeo hacia la columna de CAG	0,5	Kwh·h ⁻¹	0,10	1,2	0,010
TOTAL					129	1,07
TOTAL: €Kg DQO eliminada⁻¹						5,79
TOTAL: €Kg SDS eliminado⁻¹						13,30

Tabla 2.3.2 (Continuación) Valoración de los costes de explotación de la tecnología de coagulación-floculación más adsorción con CAG en función de los distintos conceptos asociados a la etapa de adsorción para el tratamiento de un vertido con SDS.

- **Filtración sobre carbón activo**

Premisas (tabla 2.3.3):

- DQO eliminada: 0,315 Kg·m⁻³.
- SDS eliminado: 0,157 Kg·m⁻³.
- Capacidad de adsorción del CAG sobre el tensioactivo SDS: 20,5 %, obtenido tras interpolación en la Isoterma de Freundlich (figura 4.45). Considerando el valor de entrada 157 mg·L⁻¹ y el de salida 0 mg·L⁻¹ se requieren 0,76 g CAG·L⁻¹ efluente.
- Humedad del CAG agotado, 50 %.
- Bombeo del influente hacia la columna de CAG teniendo en cuenta una altura de bombeo de 3 m.c.a. y unas pérdidas de carga de 10 m.c.a.

CARBÓN ACTIVO GRANULAR						
Concepto	Desglose	Consumo / producción	Unidades	Coste unitario (€por Kg o Kwh)	Coste (€d⁻¹)	Coste (€m⁻³)
Reactivos	CAG	3,8	Kg·h ⁻¹	2,0	182	1,520
Gestión residuos	CAG agotado	9,2	Kg·h ⁻¹	0,18	40	0,331
Energía	Bombeo hacia la columna de CAG	0,5	Kwh·h ⁻¹	0,10	1,2	0,010
TOTAL					223	1,86
TOTAL: €Kg DQO eliminada⁻¹						5,91
TOTAL: €Kg SDS eliminado⁻¹						11,85

Tabla 2.3.3 Valoración de los costes de explotación de la tecnología de adsorción con CAG en función de los distintos conceptos para el tratamiento de un vertido con SDS.

2.3.c Resumen de la comparativa

A continuación se muestra a modo de resumen los valores obtenidos en este estudio económico (tabla 2.3.4):

Secuencia		Coste				
		€d ⁻¹	€m ⁻³	€Kg DQO ⁻¹	€Kg SDS ⁻¹	SDS _{el} (%)
Electrocoagulación + adsorción CAG	Electrocoagulación	249	2,07	9,23	18,55	71
	Adsorción CAG	77	0,64	7,09	14,18	29
	TOTAL	326	2,71	8,60	17,26	100
Coagulación- floculación + adsorción CAG	Coagulación-floculación	89	0,74	5,76	9,77	48
	Adsorción CAG	129	1,07	5,79	13,30	52
	TOTAL	218	1,81	5,74	11,52	100
Adsorción CAG		223	1,86	5,91	11,85	100

Tabla 2.3.4 Resumen de los costes de explotación asociados a cada una de las alternativas de tratamiento. Se acompañan los rendimientos de eliminación de SDS de cada etapa.

2.4 DISCUSIÓN

La discusión de los resultados se centra fundamentalmente en la tecnología de la electrocoagulación-flotación incluyendo aspectos técnicos, económicos y de diseño.

- **Aspectos sobre viabilidad técnica y funcionamiento**

La tipología de los efluentes ha resultado ser determinante en el rendimiento de depuración de la tecnología de electrocoagulación-flotación. De hecho, podemos afirmar que el tratamiento es viable técnicamente con tensioactivos de naturaleza aniónica, pero no lo es con tensioactivos de naturaleza catiónica o no iónica. Los bajos rendimientos obtenidos en las pruebas por cargas para estos dos últimos tipos de vertidos determinaron la no realización de las pruebas en continuo.

A pesar de los bajos rendimientos en los efluentes con tensioactivos no iónicos y catiónicos, cabe citar que no se han encontrado referencias bibliográficas con las que comparar al respecto. Esto significa que el presente estudio aporta información que amplía el conocimiento sobre la depuración de tensioactivos mediante electrocoagulación-flotación. Así, los rendimientos de eliminación en torno al 30-50 % obtenidos con los tensioactivos catiónicos y no iónicos son mejores que los obtenidos con coagulación-floculación donde se ha observado una eficacia nula en el caso de los catiónicos y no iónicos y pobre en el caso de los tensioactivos aniónicos. Otros autores no han conseguido mejorar los resultados mediante coagulación-floculación si no es por incorporación de etapas de adsorción con carbón activo (Adachi A y cols., 1989). De este modo han conseguido eliminaciones del 68 y 32 % en tensioactivos aniónicos y no iónicos, respectivamente.

Las variables de funcionamiento han sido en ciertos aspectos ligeramente diferentes respecto a las utilizadas por otros autores en el tratamiento de vertidos con tensioactivos aniónicos (Novikova S P y cols., 1982). Por un lado, el electrolito utilizado por los citados autores ha sido CaCl_2 en vez de NaCl , aunque a una concentración similar (0,8 g/L). La densidad de corriente empleada está en 100 A/m^2 cuando en nuestras experiencias en

continuo ha sido de 25 A/m². Dado que el tiempo de retención ha sido mucho menor, se justifica el similar consumo eléctrico, 2,7 kWh/m³ frente a los 2,5 kWh/m³ en nuestro caso. Este consumo eléctrico cae dentro del rango típico de cualquier aplicación de esta tecnología. Sólo en casos excepcionales este consumo alcanza los 8 kWh/m³ (Gladkii A I y cols., 1991). Con todo, la eficacia de la depuración es similar a las experiencias realizadas en este trabajo, rondando el 80-90 % en la eliminación de tensioactivo aniónico.

Por otra parte, el funcionamiento a baja conductividad ha demostrado aportar un aumento de la cinética de depuración (más evidente en el caso de los tensioactivos aniónicos), lo cual permite aumentar el caudal de tratamiento. Este hecho experimental contradice los argumentos de ciertos autores que manifiestan un empeoramiento en el proceso de electrocoagulación-flotación cuando la salinidad del efluente es baja (Matis K A, 1995).

La evolución de la conductividad a lo largo del tratamiento ha seguido importantes tendencias descendentes en las pruebas por cargas, aunque menos tangibles en las pruebas en continuo. Por tanto, este fenómeno, indica claramente que en el funcionamiento intrínseco de esta tecnología no se realiza un aporte de salinidad, incluso hay una reducción de la misma.

La potencia eléctrica del rectificador de corriente sigue una tendencia de crecimiento geométrica cuando se dobla la intensidad de trabajo. Así en el caso del tratamiento por cargas del efluente con SDS se consumen 84, 282 y 990 w cuando se aplican 50, 100 y 200 A, respectivamente. Para que los tratamientos a diferentes intensidades fueran equivalentes en términos globales de consumo y calidad de depuración el tiempo necesario para conseguir una calidad determinada en el efluente debería disminuir también de modo geométrico. Sin embargo, la tendencia en este caso es más de tipo lineal y por tanto el consumo energético para obtener una misma calidad de efluente es mayor cuanto más intensidad se aplica. Siguiendo con el ejemplo del efluente que contiene SDS, tras 80 minutos a 50 A se consiguen resultados similares que tras 50 minutos a 100 A o tras 30 minutos a 200. Así pues, parece que la primera opción es la más eficiente. Sin embargo, hay que tener en cuenta otro factor, y es que al operar en continuo el caudal de

alimentación es muy bajo; teniendo en cuenta que el volumen de la cuba de reacción es de 90 L esto supone un caudal de 67,5 L/h cuando se aplica 50 A. Por contra si se opera a 100 A con un tiempo de retención de 50 minutos el consumo energético por unidad de volumen tratado es mayor pero la depuradora funciona a un caudal de 108 L/h, con lo que se habrá llevado a cabo un ahorro en la inversión inicial. La elección final depende de las necesidades en cada situación particular (tabla 2.4.1).

Intensidad (A)	Tiempo retención (min.)	Caudal (L/h)	Energía consumida (wh/L)
50	80	67,5	1,27
100	50	108	2,61
200	30	180	5,50

Tabla 2.4.1 Puntos de trabajo hipotéticos para el tratamiento en continuo de un efluente de SDS ($0,2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) con $2,1 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Con los rendimientos de depuración obtenidos, incluso en el caso de los tensioactivos aniónicos, se observa la necesidad de llevar a cabo tratamientos de afino. La tecnología presentada en este trabajo es la adsorción sobre carbón activo granular, la cual se ha manifestado como la tecnología más eficaz y robusta para este tipo de contaminantes.

De las pruebas obtenidas se observa una capacidad de adsorción diferente según se trate de tensioactivos no iónicos (NFE, 9 % p/p), catiónicos (CIB, 12 % p/p) y aniónicos (SDS 25 % p/p). Existen numerosos trabajos que han investigado la influencia de la naturaleza del carbón, las condiciones del efluente (pH, temperatura, salinidad, etc.) y las interacciones químicas entre varios solutos sobre la capacidad de adsorción del carbón activo (Perineau F y cols., 1982 y Smolin S K y cols., 1991). Las capacidades de adsorción obtenidas caen dentro del rango mencionado por estos autores, en torno al 10-20 % p/p. Este valor es ampliamente superado por otras alternativas de adsorción como son las resinas de adsorción, que presentan rangos del 66 % (Amberlite XAD 2) y del 265 % (Duolite A7) ante algunos tipo de tensioactivos aniónicos (Perineau F y cols., 1982).

En cuanto a la producción de lodos la electrocoagulación se presenta habitualmente como una alternativa con unos índices de producción menores que en las técnicas

convencionales físico-químicas, lo que añadiría otro factor de interés para considerar esta tecnología como limpia (EPA, 1998; Nemerov N L y Dasgupta A, 1998). Se establecen argumentos relacionados con la mayor compacidad del óxido-hidróxido de aluminio (o menor número de átomos de oxígeno e hidrógeno) y mayor capacidad de deshidratación. Sin embargo, en el presente estudio la producción de lodos ha sido mayor en la electrocoagulación-flotación que en el tratamiento físico-químico, en torno a un 34 % ($1,3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ frente a $0,97 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$). Todo ello teniendo en cuenta una dosis calculada de aluminio solubilizado en la electrocoagulación-flotación en torno a los 260 mg/L (equivalente a una intensidad de 100 A con un 10 % de reacciones secundarias y un caudal de 110 L/h) y comparado con las pruebas alternativas físico-químicas con una dosis de $300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

Teniendo en cuenta todos los residuos generados (lodos + CAG agotado) en cada uno de los tratamientos ensayados, aquel que genera menor cantidad es el tratamiento directo con CAG. Éste tratamiento genera un 20 % menos que el de coagulación-floculación ($1,84 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ frente a $2,31 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$), y un 62 % menos que el de electrocoagulación-flotación seguido de adsorción sobre CAG ($1,84 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ frente a $4,93 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$). Estos resultados son, sin duda, un aspecto en contra para la calificación de la electrocoagulación-flotación como tecnología limpia en el tratamiento de efluentes con tensioactivos como contaminante.

- **Aspectos de diseño**

La realización de los diferentes ensayos mediante electrocoagulación-flotación ha puesto de manifiesto numerosas posibilidades de incorporar mejoras al tratamiento.

La evolución del pH dentro de la cuba de reacción muestra importantes diferencias según la tipología del efluente. En el caso de los tensioactivos aniónicos no se presenta una tendencia clara, en el de los catiónicos se aprecia una clara acidificación y en el de los no iónicos una ligera alcalinización. Dado que la importancia de mantener este parámetro dentro de un rango óptimo es enorme, por su influencia en los fenómenos de coagulación-floculación y flotación además de por el riesgo de vertido de aluminio soluble (Matis K A, 1995), sería oportuno incorporar un sistema de dosificación de agentes ácido-alcalinos en

la zona de alimentación, regulado por una sonda de pH a la salida de la cuba de reacción que compensara las variaciones en un rango más estrecho.

La conductividad del efluente a tratar ha sido una variable importante a tener en cuenta a la hora de poner en funcionamiento el equipo. Los efluentes tratados sin adición de electrolito han creado problemas de puesta en marcha, debido a una limitación física del sistema eléctrico del equipo utilizado. La elevada resistencia de la disolución ha provocado la necesidad de elevar el potencial eléctrico por encima de valores disponibles o adecuados a las características del sistema. Es por ello que ha sido imposible trabajar a elevadas intensidades en el rango establecido por este modelo (0-250 A). Sería posible subsanar esta limitación aumentando la capacidad del rectificador y las secciones del cableado, aumentando con ello los costes de inversión. Sin embargo, los costes de explotación se verían afectados en menor cuantía, puesto que, como se ha visto, los costes asociados al concepto eléctrico son pequeños en comparación con otros conceptos. Esta mejora crearía, por una parte, la ventaja de eliminar la introducción de un reactivo salino en el caso de vertidos con baja conductividad, permitiendo así mayores opciones para la reutilización del agua depurada a proceso, y por otra, evitaría poner en entredicho la afirmación de que esta tecnología, frente a la coagulación-floculación convencional, es más limpia por que no provoca aumentos de salinidad en el vertido.

El diseño del equipo utilizado presenta un sistema de separación de sólidos muy simplificado, con una única salida después de los fenómenos que suceden en la cuba de reacción, esto quiere decir que los lodos compactados rebosan junto al efluente clarificado en una mezcla que se dirige al filtro prensa donde los sólidos serán separados del efluente. Otros diseños presentan dos salidas: una, procedente de los lodos compactados y otra con el efluente clarificado tras el proceso de flotación (Edeline F, 1992).

Una mejora posible relativa al proceso formación de los fangos consiste en intercalar una cámara de desgasificación-maduración previa a la cámara de decantación (Gladkii A I y cols., 1991). Con esta instalación se consiguen dos efectos. Por una parte a la cámara de desgasificación se le suministraría una corriente de aire borboteado lo cual permite el desprendimiento de las microburbujas de los lodos flotados o mezclados con el efluente

(según se dé la separación previa o no). De este modo se favorece la sedimentación de los mismos en la cámara de decantación y se facilita la separación del efluente clarificado. Por otra parte, en esta segunda etapa se produce la maduración del lodo o lo que es lo mismo, la finalización del proceso de coagulación-floculación, fenómeno que reduce notablemente el valor de aluminio soluble hasta valores que aseguran una concentración inferior al límite de vertido (Kovalenko Y A y col, 1987).

- **Aspectos económicos de depuración.**

Los conceptos que determinan en mayor medida el coste de tratamiento mediante electrocoagulación-flotación y afino con CAG de efluentes con tensioactivos aniónicos son los ánodos de aluminio (34 %), la gestión de los lodos de aluminio (28 %) y el carbón activo utilizado en el tratamiento de afino (19 %). El coste energético y la sal utilizada para elevar la conductividad en el efluente con tensioactivo aniónico bajo estudio representan en total un máximo del 12,5 % del coste total. El coste de gestión del carbón activo representa sólo un 4 %.

Dado que los rendimientos de depuración mediante técnicas de coagulación-floculación son bajos, se establece la necesidad de aplicar un tratamiento de afino con carbón activo más severo todavía que en el caso de la electrocoagulación-flotación. A pesar de ello, en las condiciones experimentales de trabajo y con las premisas de costes asumidas, el conjunto del tratamiento da lugar a un coste en torno a un 33 % inferior al tratamiento por electrocoagulación-flotación y afino con CAG.

El uso exclusivo de carbón activo granular para la eliminación de tensioactivos aniónicos de un efluente da lugar a un coste que viene a ser un 32 % inferior al del tratamiento por electrocoagulación-flotación y afino con CAG.

- **Tecnología limpia**

Hecho este análisis técnico-económico comparativo del proceso de depuración mediante electrocoagulación-flotación y afino con CAG frente a la coagulación-floculación y afino con CAG y a la adsorción con CAG existen una serie de argumentos a favor y otra serie de argumentos en contra para calificar a la electrocoagulación-flotación como tecnología limpia en el tratamiento de efluentes con tensioactivos aniónicos. Los argumentos a favor son:

- El rendimiento de depuración es superior frente a la tecnología de coagulación-floculación.
- Frente a la tecnología de coagulación-floculación, no introduce salinidad, siempre y cuando la salinidad propia del efluente no sea extremadamente baja, ya que en ese caso se puede hacer necesario un suplemento adicional para el buen funcionamiento del equipo.

Como argumentos en contra existen:

- El rendimiento de depuración es inferior frente a la tecnología de adsorción por CAG.
- Los costes de explotación son superiores a las otras dos tecnologías.
- La producción de residuos global, teniendo en cuenta las condiciones de funcionamiento utilizadas y las etapas de afino comentadas es netamente superior respecto de las otras dos tecnologías.

Teniendo en cuenta todos estos factores se puede asumir como tecnología más limpia de las tres estudiadas la adsorción sobre CAG.

- **Propuestas de futuro**

El trabajo ha abarcado efluentes con una de las tres tipologías de tensioactivos de modo independiente. Sin embargo, muchos de los vertidos con estas características presentan en

su composición tensioactivos de diversa naturaleza mezclados. Estudios posteriores podrían ser encauzados a la evaluación del comportamiento de efluentes mixtos ante un tratamiento de electrocoagulación.

2.5 CONCLUSIONES

A continuación se formulan las siguientes conclusiones generales:

- La electrocoagulación-flotación es una tecnología que permite depurar parcialmente vertidos con tensioactivos como contaminante principal, aunque los rendimientos son variables en función de la naturaleza química de los mismos, oscilando entre un 20-50 % para tensioactivos catiónicos y no iónicos, y un 70-90 % para los de naturaleza aniónica.
- El empleo de CAG como tratamiento de afino de la electrocoagulación-flotación da resultados óptimos para conseguir rendimientos de depuración próximos al 100 %, independientemente de la naturaleza del tensioactivo.
- Los costes de explotación asociados a la tecnología de la electrocoagulación-flotación son muy elevados respecto a los sistemas tradicionales de coagulación-flotación y CAG. El elevado coste del ánodo de aluminio como reactivo y la alta generación de lodos condiciona su utilización como tecnología de depuración.
- A tenor de los resultados de este estudio, la electrocoagulación no puede considerarse plenamente una tecnología limpia en el tratamiento de efluentes industriales que contienen tensioactivos frente a la coagulación-floculación o la adsorción sobre CAG.
- La electrocoagulación presenta unos rendimientos de depuración superiores a la coagulación-floculación ante cualquier tipo de tensioactivo presente en el efluente. En el caso del efluente con tensioactivos aniónicos los rendimientos son del 71,3 % y 51,6 % respectivamente. Cuando se trata de efluentes con tensioactivos catiónico los rendimientos son del 30 % (pruebas por cargas) y 10 % respectivamente. Y finalmente, en el caso de tensioactivos no iónicos los rendimientos son del 50 % (pruebas por cargas) y 2,3 %, respectivamente.

- El carbón activo granular se presenta como una alternativa de tratamiento eficaz en la eliminación de cualquier tipo de tensioactivo del agua, con rendimientos cercanos al 100 % en todos los vertidos. Es la tecnología más limpia de las tres comparadas.

Por otra parte se pueden establecer algunas conclusiones sobre los parámetros de funcionamiento de las tecnologías estudiadas y comparadas:

- Las variables que más determinan la eficiencia del proceso de electrocoagulación-flotación son la intensidad de corriente y voltaje aplicados, y el tiempo de reacción o retención. La conductividad de la disolución afecta más al consumo eléctrico del proceso que a la eficiencia, aunque sí se ha observado una cinética más lenta a elevadas conductividades.
- El proceso en continuo sobre el efluente con tensioactivos aniónicos proporciona una reducción del 15 % en el rendimiento de depuración respecto a un proceso por cargas llevado a cabo en condiciones operativas análogas.
- En efluentes con tensioactivos de naturaleza aniónica, al aumentar la intensidad aumenta la cinética de depuración. Sin embargo, el tiempo necesario para alcanzar un grado de descontaminación dado hace más rentable energéticamente trabajar a intensidad baja y tiempos largos de reacción. Por el contrario, esta opción repercute en una menor capacidad volumétrica de tratamiento y por tanto en unos costes de inversión mayores.
- En efluentes con tensioactivos no iónicos se observa la necesidad de rebasar un umbral de intensidad que haga factible la eliminación de tensioactivo en la cuba de reacción. Este fenómeno, también parece manifestarse, aunque en menor cuantía, en el caso de los tensioactivos catiónicos.
- La producción de lodos mediante electrocoagulación-flotación depende de modo proporcional de la intensidad de corriente aplicada. Contrariamente a los datos

publicados por otros autores esta producción de lodos es superior a la de tratamientos convencionales con dosis de aluminio similares.

**CAPÍTULO III. VERTIDOS CON NITRATOS PROCEDENTES
DEL SECTOR TRATAMIENTO DE SUPERFICIES**

3.1 DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1.a Características generales de los efluentes de ensayo

El plan experimental contempla la realización de pruebas con efluentes de diferente naturaleza y en el que todos mantienen la problemática relacionada con el vertido de nitratos. Así, se han utilizado tres tipos de efluentes (tabla 3.1.1):

- Por una parte se ha utilizado el propio baño de ácido nítrico agotado. La característica fundamental de esta muestra es la elevada concentración de nitratos, próxima a $500 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ y la de metales, principalmente cobre y cinc, con un total de $100 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.
- El segundo efluente ensayado procede del enjuague posterior a un baño de ácido nítrico. En este caso la concentración de nitratos está en torno a los $7 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ y la de metales en torno a $1,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, siendo el cobre y el zinc los predominantes.
- El tercer efluente representa un sistema más complejo en composición. Este enjuague procede de una etapa de decapado con mezcla sulfo-nítrica, conteniendo entre 2,3 y $7,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ nitratos y $4,6\text{-}5,3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de sulfatos. Los niveles de metales, cobre y zinc principalmente, están en torno a $0,06\text{-}0,4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

Parámetros	Baño nítrico	Enjuague de ácido nítrico	Enjuague sulfo-nítrico
pH	-0,6	1,2	1,23
μ ($\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$)	7.200(*)	34,3	30,7
NO_3^- ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	533.000	7.200	2.300-7.500
Cl^- ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	-	131	121
SO_4^{2-} ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	-	330	4.600-5.300
Cu ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	72.000	1.400	46-284
Zn ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	33.500	676	19-138
Pb ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	1.900	41	3
Ni ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	217	3,9	1,0
Cr ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	4,1	0,04	0,05
Fe ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	636	0,02	1,4
Ca ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	51	102	236
DQO ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	7.200	78	31
(*) Calculado tras medida en una dilución 1/50			

Tabla 3.1.1 Características químicas de los efluentes utilizados en el desarrollo de los procesos de tratamiento.

3.1.b Equipamiento utilizado

3.1.b.1 Ensayos

- **Neutralización-coagulación- floculación.**

Dependiendo del tipo de ensayo, en cuanto a escala de trabajo, se han utilizado dos tipos de reactores:

- Las pruebas preliminares se han llevado a cabo con un reactor de vidrio de 2 L y un agitador eléctrico con varilla de PTFE en forma de ancla.
- Las pruebas a mayor escala, para la obtención de efluente tratado (en el caso de los enjuagues de ácido nítrico y sulfo-nítrico), utilizado en etapas de tratamiento posteriores, se han realizado en un reactor-decantador troncocónico de 100 L con agitación por aireación.

- **Carbón activo.**

Las experiencias de adsorción sobre carbón activo del baño nítrico tratado se realizaron en un reactor de vidrio de 200 mL. El carbón utilizado fue el Auxicarb 40 dust free, ya descrito en la sección **1.1.b.1 Ensayos**.

- **Electrodiálisis.**

Las experiencias con esta técnica fueron llevadas a cabo con el equipo de electrodiálisis piloto Aqualizer[®] P1 (fabricado por Corning Eivs). Las características principales del sistema son:

- Módulo de ubicación de las membranas. Se han utilizado 18 celdas.
- Cátodo de grafito y ánodo de acero inoxidable.

- Membranas permselectivas a monocaciones (CMS-Neosepta[®]) y monoaniones (ACS-Neosepta[®]), de Tokuyama Soda Company, Ltd.
- Superficie total efectiva: 0,25 m², procedente de las 18 membranas aniónicas y las 18 membranas catiónicas utilizadas (de 0,007 m² cada una). Estas membranas presentan las siguientes limitaciones:
 - Diferencia de potencial ajustable en el intervalo 0,15-30 V, con la condición de no superar los 1,5 V/celda.
 - Intensidad ajustable en el intervalo 0-3 A, con la condición de no superar los 2,4 A.
 - T_{máxima}: 35 °C.
 - pH: 1-9.
- Separadores de flujo paralelo.
- Triple cámara de almacenamiento: concentrado, diluido y disolución de limpieza. La circulación de las correspondientes disoluciones tiene lugar mediante 3 bombas de campo magnético acoplado con un caudal de 400 L·h⁻¹.

El equipo piloto utilizado funciona por cargas (figura 3.1.1). En dos depósitos de idéntico volumen, denominados concentrado y diluido, se ubica la muestra inicial. Al accionar las bombas, el fluido de ambos depósitos pasa a un caudal de 100-120 L·h⁻¹ por canales alternados del paquete de membranas. Allí se produce el intercambio iónico y las corrientes retornan al depósito inicial. De este modo se consigue cerrar el circuito hidráulico. Al producirse el intercambio, el depósito de concentrado incrementa su concentración relativa, mientras que en el depósito de diluido se reduce. La evacuación periódica del volumen del depósito de diluido y nueva adición de efluente a tratar permite aumentar progresivamente el grado de concentración de sales del mismo en el depósito de concentrado. Una vez alcanzada la concentración deseada el efluente del depósito de concentrado se retira, pudiéndose empezar un nuevo ciclo de concentración.

Un tercer depósito dispone de una disolución de NaCl (10 g·L⁻¹) para la limpieza en continuo de los electrodos mientras se produce el tratamiento. El accionamiento de esta

corriente es simultáneo al de las otras dos, sin embargo en este caso no es posible el control del caudal.

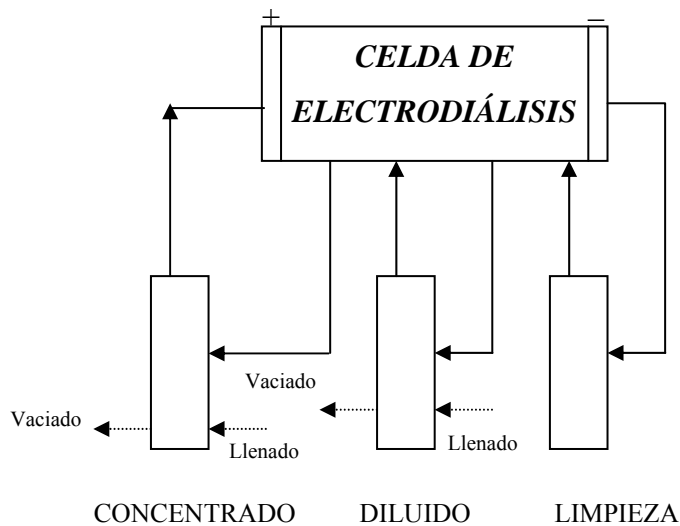


Figura 3.1.1 Esquema de funcionamiento del equipo de electrodiálisis utilizado en las experiencias. Las líneas en discontinuo señalan las entradas de alimentación y las purgas de vaciado.

- **Ósmosis inversa.**

El equipo piloto utilizado, SETALAB 20 (fabricado por SETA según las directrices marcadas por Dow Chemical) presenta las siguientes características:

- Cuba de alimentación con una capacidad de 14 L.
- Soporte de membranas tipo plato marco para una superficie 0,018 m²/membrana.
- Rango de presiones de trabajo 0-60 bar, mediante el uso de bomba de pistón.
- Refrigeración por agua.
- Se han utilizado 8 membranas de TFC de poliamida (referencia HR95PP, fabricadas por Dow Chemical), con una superficie total de 0,144 m². Este tipo de montaje da lugar a 4 salidas de permeado. Estas membranas presentan las características y limitaciones siguientes:

- Rango de pH: 2-11.
- Rango de temperatura: 0-60 °C.
- Rango de presiones: 0-60 bar.
- Permeabilidad NaCl. <5 %.
- Flujo inicial: 115-155 L·m⁻²·h⁻¹.

El equipo piloto de ósmosis inversa también funciona por cargas (figura 3.1.2). En el depósito o cuba de alimentación se coloca el influente que ha de ser tratado. La bomba de pistón impulsa el líquido hacia el compartimento donde se ubican las membranas. De allí salen dos corrientes: el permeado que es canalizado y recogido sobre un recipiente, y el rechazo que es retornado totalmente hacia el depósito de alimentación. Dado que la superficie de membranas es muy pequeña, el caudal de alimentación equivale, en buena aproximación, al de rechazo y éste es estabilizado mediante una válvula de regulación a 480 L·h⁻¹, lo que garantiza una velocidad de flujo suficiente para minimizar la deposición de partículas sobre las membranas. La regulación de las presiones a la entrada y salida del módulo se lleva a cabo mediante una válvula de aguja ubicada a la salida del rechazo.

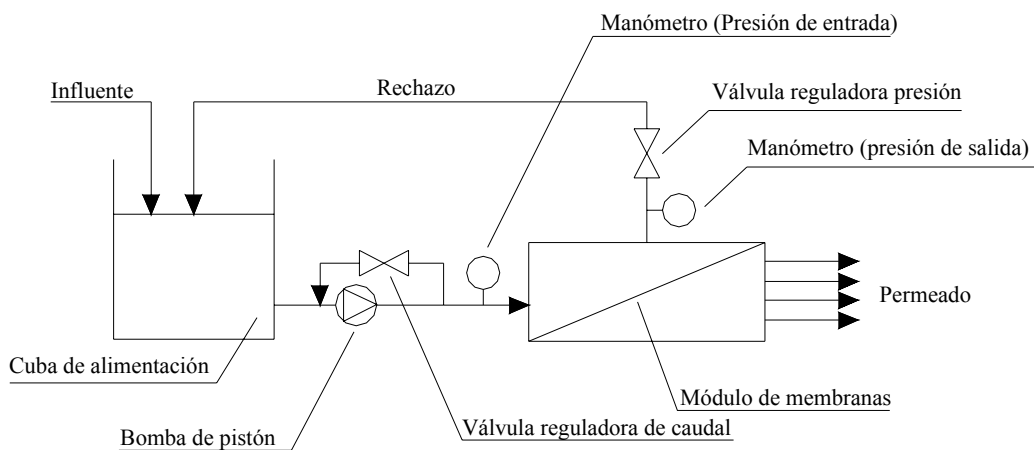


Figura 3.1.2 Esquema de funcionamiento del equipo de ósmosis inversa utilizado en las experiencias.

- **Evaporación.**

Las experiencias realizadas se han llevado a cabo en un evaporador a escala de laboratorio, construido mediante el ensamblaje de material de vidrio (figura 3.1.3). Este montaje simula en buena medida el sistema de evaporación a vacío.

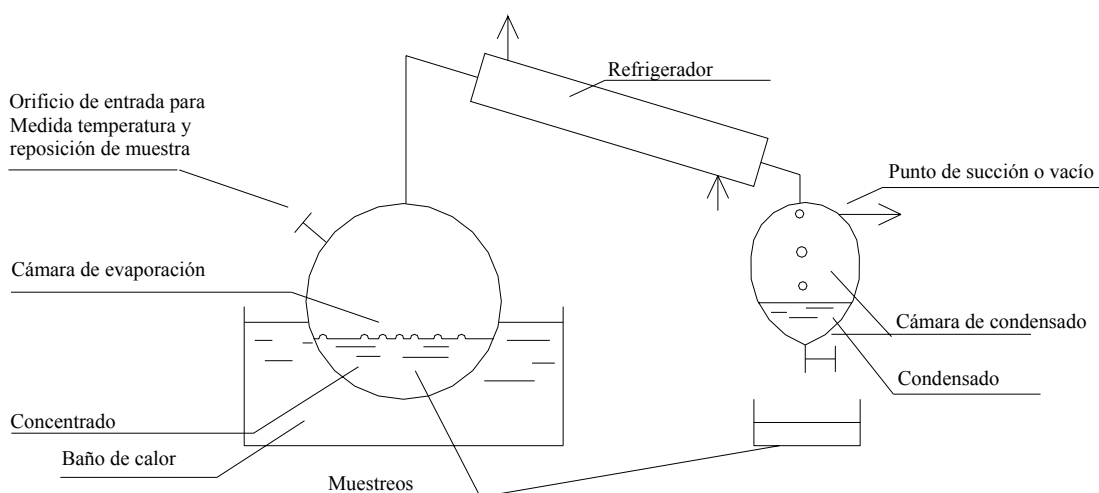


Figura 3.1.3 Esquema del equipo de laboratorio de evaporación a vacío.

El equipo de laboratorio presenta las características siguientes:

- Cámara de evaporación: Se han utilizado dos reactores diferentes. Para el ensayo con enjuague de ácido nítrico se ha utilizado un balón de destilación de una capacidad de 1 L y una capacidad nominal 0,25-0,3 L. Para el ensayo con enjuague sulfo-nítrico se ha utilizado un balón de 3 L con 1 L de capacidad nominal.
- Orificio de entrada: Con el equipo en funcionamiento este orificio se encuentra tapado, sin embargo se abre cuando se ha producido la evaporación de una cantidad importante del volumen del reactor y hay que reponer nuevo volumen de muestra. Asimismo permite introducir una sonda para conocer la temperatura de ebullición.

- Baño de calor: Mediante agua caliente se suministra el calor necesario para producir la evaporación del efluente.
- Serpentín de condensación: El refrigerante circula por el conducto interior, de modo que el vapor condensa y circula por gravedad hacia la cámara de condensación.
- Cámara de condensación: En ella se produce el almacenamiento de la fracción condensada.
- Dispositivo de vacío. En esta conducción se aplica el vacío, generado mediante trampa de vacío, el cual se propaga a la cámara de evaporación.

- **Cristalización.**

Las pruebas de cristalización llevadas a cabo con el enjuague sulfo-nítrico fueron desarrolladas a través de un montaje a escala de laboratorio. Las características del mismo son las siguientes:

- Reactor de cristalización de vidrio cilíndrico de 1 L de capacidad.
- Agitador mecánico-eléctrico con varilla de PTFE en forma de ancla, de velocidad variable.
- Camisa de enfriamiento de vidrio constituido por un vaso de vidrio de 3 L, para la ubicación de la mezcla agua-hielo.

Al proceso de cristalización le siguen las etapas de filtración y secado. La primera es llevada a cabo mediante papel de filtro Whatman 41 y la segunda mediante estufa.

3.1.b.2 Control y análisis

A continuación se enumeran las metodologías de determinación de los diversos parámetros que caracterizan los vertidos antes y después de ser sometidos a las etapas de tratamiento, así como de los lodos generados. Asimismo, en determinadas ocasiones la evaluación de algunos parámetros ha servido para controlar de modo indirecto el funcionamiento de los equipos de tratamiento.

- **Aniones (cloruros, nitratos y sulfatos):** HPLC en columna aniónica IC-PAK™ Anion (4,6 x 50 mm). Para nitratos se utilizó un detector UV 214 nm (Waters 486 Tunable Absorbance Detector) y para sulfatos y cloruros se utilizó un detector de conductividad (Water 431 Conductivity detector).
- **Cantidad volumétrica de lodos:** V₃₀ o V₆₀ % v/v, en cono Imhoff.
- **Conductividad:** Conductímetro modelo 522 fabricado por CRISON.
- **DQO:** Kit de reactivos Cat 21259.25, COD Reactor y espectrofotómetro DR/2000, fabricados por HACH, según método 5220 D (APHA, AWWA y WEF, 1998).
- **Metal (K):** Electrodo selectivo, VIT 90 Video Titratos de Radiometer Copenhagen.
- **Metales (Cu, Zn, Pb, Fe, Cr, Ca):** Espectroscopía emisión de plasma (ICP), con equipo JY24 de Jobin Ivon, según norma UNE-EN ISO 11885:1998. Calidad del agua. Determinación de 33 elementos por espectroscopia de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente.
- **pH:** pHmetro Crison G22.
- **Temperatura:** Termómetro de mercurio.
- **Sólidos/cristales producto recuperado:** Estufa a 60 °C durante 4 horas y pesada en balanza analítica.

3.1.c Metodología

El diseño experimental para cada uno de los efluentes sigue rutas diferentes de tratamiento (figura 3.1.4). La propia naturaleza química de los distintos efluentes origina diferencias que facilitan, acortan o dificultan la secuencia de etapas de tratamiento a desarrollar.

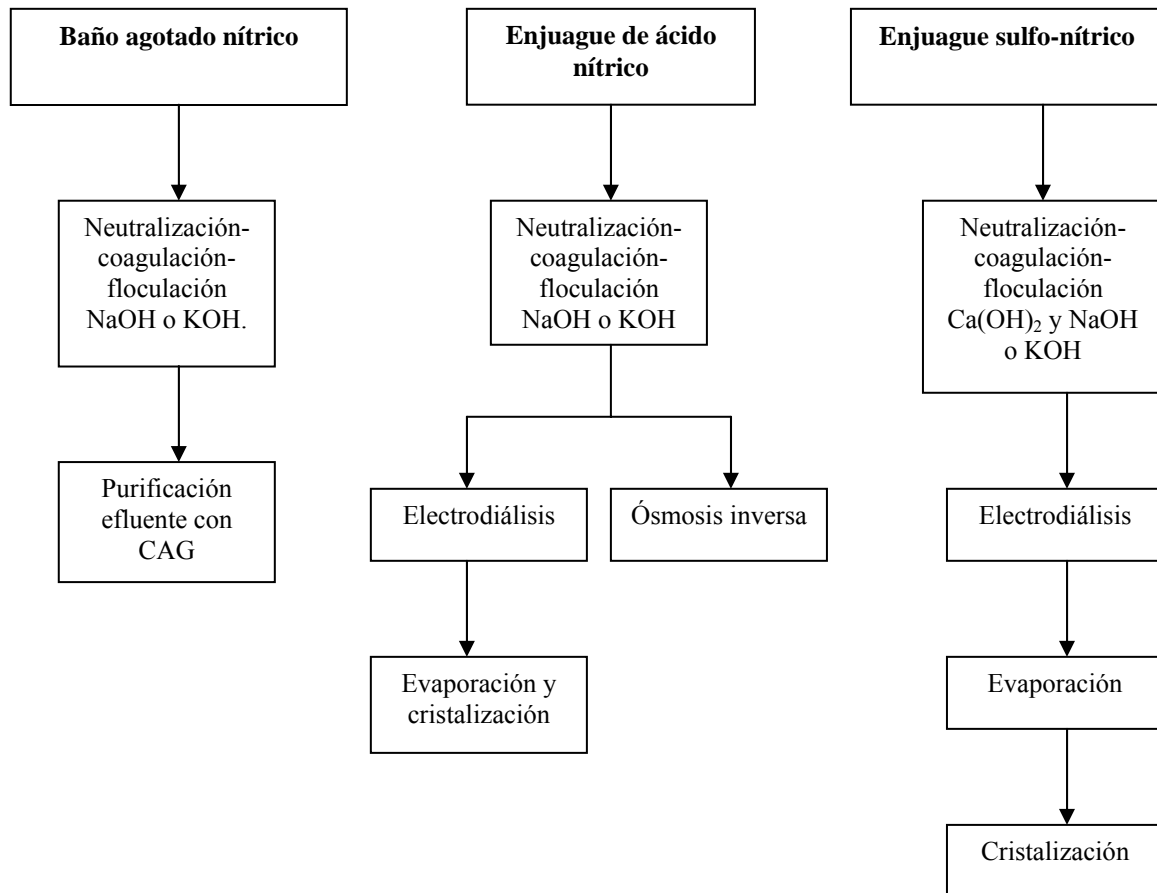


Figura 3.1.4 Secuencia de las etapas de tratamiento desarrolladas para cada uno de los efluentes de estudio que contienen nitratos.

Cada una de las secuencias de tratamiento se puede resumir en los siguientes aspectos:

- El baño agotado contiene una concentración muy elevada de nitratos y metales. Por ello, el tratamiento contempla la eliminación de los metales mediante precipitación de los mismos a un pH alcalino con el uso de KOH, y con ello la obtención directa de cristales de KNO_3 mezclados con los lodos metálicos, junto a una disolución saturada de esta sal. La aparición de posibles impurezas orgánicas en el sobrenadante procedente de esta etapa de coagulación-floculación-sedimentación determina la aplicación de una etapa doble de adsorción sobre carbón activo. La finalidad es eliminar dichas impurezas y el color asociado éstas.

- El enjuague de ácido nítrico representa una disolución muy diluida de nitratos y metales. Así, el tratamiento debe perseguir la eliminación de metales por precipitación con KOH y la concentración progresiva del KNO_3 hasta alcanzar la obtención de cristales y una disolución saturada. Se evalúan dos técnicas de preconcentración: la ósmosis inversa y la electrodiálisis en términos de capacidad de concentración y de calidad de la corriente diluida con miras a su posible vertido o reciclaje. El concentrado obtenido por estas técnicas es llevado a un proceso de concentración mediante evaporación en el que tiene lugar la cristalización del KNO_3 .

- El enjuague sulfo-nítrico posee las mismas características que el enjuague de ácido nítrico, con el añadido de la presencia de sulfatos. El objetivo es el mismo, la eliminación de metales por precipitación con KOH y Ca(OH)_2 , concentración hasta cristalización del KNO_3 y evaluación de las posibilidades de reutilización de las corrientes diluidas. El tratamiento además, contempla la separación del CaSO_4 generado como producto sólido intermedio. El tratamiento de preconcentración se ha realizado únicamente mediante electrodiálisis, ya que los resultados obtenidos con ósmosis inversa para el enjuague nítrico han sido bastante negativos. El concentrado de esta etapa se ha llevado a evaporación hasta un grado de concentración óptimo para la cristalización del CaSO_4 y casi-saturación del KNO_3 , lo que ha permitido la separación de estas sales. El sobrenadante obtenido se ha visto sometido a un proceso de enfriamiento que ha dado lugar a la cristalización del KNO_3 .

A continuación se comentan los detalles metodológicos de los ensayos realizados para cada uno de los vertidos:

- **Baño agotado de nítrico.**

Neutralización-coagulación-floculación.

Se trata del proceso de depuración destinado a la eliminación de los contaminantes presentes en el baño de ácido nítrico, principalmente metales pesados.

El proceso ha sido realizado con KOH en disolución al 40 % (p/v) como reactivo de neutralización con objeto de obtener KNO_3 como producto final. El pH de tratamiento ha sido 10,2. El volumen necesario para conseguir este pH iguala al volumen de muestra, por lo que se produce un importante efecto de dilución. Con objeto de comparar con el sistema convencional de tratamiento también se utilizó NaOH al 40 % (p/v) como reactivo alcalino.

No hay necesidad de añadir coagulante debido a la elevada concentración de metales en el efluente a tratar. El polielectrolito utilizado ha sido de naturaleza aniónica (Drew Chemical 285), siendo la concentración de uso $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

Se tomaron muestras en los puntos siguientes:

- Efluente inicial.
- Sobrenadante tras neutralización.
- Lodos.

Carbón activo.

Este tratamiento se ha llevado a cabo con objeto de eliminar posibles impurezas de origen orgánico presentes tras el proceso de neutralización-coagulación-floculación.

El CAG ha sido dosificado a una concentración de $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. Tras 3 horas en agitación el efluente ha sido filtrado en papel Whatman 40 (8 micras) y el efluente obtenido se ha puesto en contacto con una nueva dosis de CAG de $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

Las muestras tomadas corresponden a los siguientes puntos de muestreo:

- Muestra inicial, tras tratamiento de neutralización-coagulación-floculación.
- Filtrados de las etapas de contacto con CAG.

- **Enjuague de ácido nítrico.**

Neutralización-coagulación-floculación.

Se trata de un proceso equivalente al realizado sobre el baño de nítrico agotado, con algunas diferencias. En esta ocasión se ha añadido FeCl_3 como coagulante con una dosis de $100 \text{ m}\cdot\text{L}^{-1}$ de Fe y KOH o NaOH al 10 % (p/v). El volumen de reactivo alcalino no ha producido en este ensayo un efecto de dilución significativo. Finalmente la dosis de polielectrolito aniónico (Drew Chemical 285) ha sido de $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

Electrodiálisis.

Previo al ensayo propiamente dicho se ha procedido a un acondicionamiento de la muestra y a un ensayo de optimización de las condiciones de trabajo (curva de polarización).

Pretratamiento de la muestra.

La muestra a tratar, procedente de la operación de neutralización-coagulación-floculación con KOH debe sufrir un pretratamiento previo para garantizar el funcionamiento del equipo. En primer lugar ha tenido lugar una filtración en papel para eliminar sólidos indeseables que podrían destruir las membranas. En segundo lugar, se ha acidificado el efluente con ácido nítrico, hasta un pH 4,0 para evitar posibles incrustaciones propias del proceso de concentración.

Curva de polarización.

Para establecer las condiciones eléctricas óptimas de trabajo se ha realizado una prueba que ha permitido obtener la llamada curva de polarización. Esta prueba consiste en la realización de un barrido de potencial (con una tasa de incrementos de potencial de $1 \text{ V}\cdot\text{min}^{-1}$) y una medida de la intensidad de corriente mientras se produce la circulación de la muestra (figura 3.1.5).

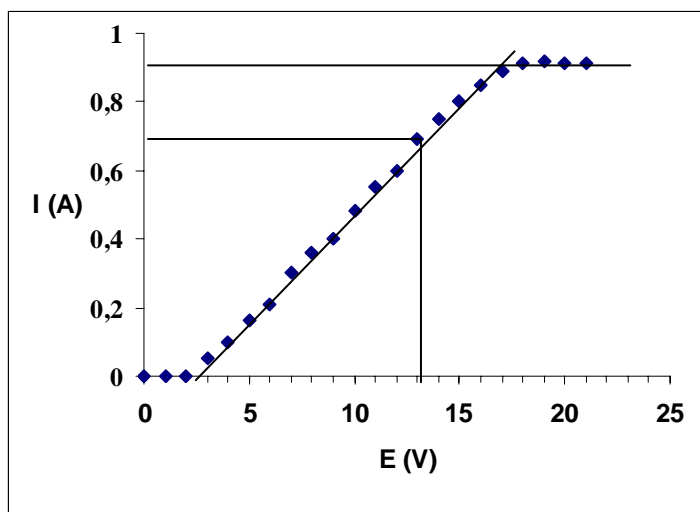


Figura 3.1.5 Curva de polarización para el establecimiento del potencial óptimo de trabajo con la muestra de estudio (enjuague de ácido nítrico).

El cambio de pendiente de la curva indica una limitación cinética de la capacidad de intercambio de iones. Cuando la velocidad de intercambio desde el canal de desmineralización supera la velocidad de difusión y/o convección desde el seno del líquido a la superficie de la membrana se produce un aumento de la resistencia eléctrica de la celda. Este aumento de resistencia da lugar a una disociación del agua a iones OH^- y H^+ , iones que también son transferidos a través de las membranas. En este punto se ha alcanzado el punto de polarización.

De la forma de la curva se establece como intensidad límite aquella en la cual la curva cambia de pendiente. En este caso es de 0,9 A a 17 V. El potencial de trabajo óptimo es aquel que da lugar al 80 % de la intensidad límite, es decir, 13,5 V. Con este factor de seguridad se garantiza la eficacia del sistema.

Ensayos.

El proceso de concentración se ha realizado en 6 etapas. Cuando se ha considerado por finalizada la primera etapa (Intensidad de corriente $< 0,15$ A) se ha retirado el volumen de

la cámara de diluido y se ha sustituido por un volumen equivalente de muestra inicial. Esta operación se ha realizado 6 veces de manera que se ha obtenido un factor de concentración volumétrico aproximado de 7 unidades, correspondiente a los 10,5 L de muestra tratados (1,5 L desde el depósito de concentrado y 9 L desde el depósito de diluido) y 1,5 L de concentrado final obtenido.

Se han efectuado muestreos en diferentes estadios del tratamiento:

- Muestra inicial acidificada con HNO_3 .
- Muestras de concentrado y diluido al finalizar cada una de las etapas, para control de la carga iónica.

Ósmosis inversa.

Se trata de la otra alternativa de preconcentración utilizada con el efluente procedente del enjuague de ácido nítrico tras su descontaminación por neutralización-coagulación-floculación. La evaluación del grado de concentración y calidad del permeado ha permitido establecer una comparativa frente a la electrodiálisis y de este modo seleccionar una de las dos tecnologías.

En este tipo de experiencia se ha utilizado un diseño con recirculación completa del rechazo, con la finalidad de conseguir alcanzar un grado de concentración importante.

El volumen total de muestra alimentada ha sido de 20 L mediante la adición progresiva de efluente en la cuba de alimentación. El volumen de concentrado final ha sido de 3,5 L. Los FCV se relacionan con el volumen de permeado obtenido según se indica en la tabla 3.1.2.

Volumen total de permeado (L)	FCV
2,5	1,25
5,0	1,50
7,5	1,75
10,0	2,00
12,5	2,70
15,0	4,00
16,5	5,70

Tabla 3.1.2 Datos relativos a la evolución del ensayo. Se representa la relación existente entre el volumen de muestra permeado y el factor de concentración volumétrico (FCV) obtenido en ese instante.

Previamente a la realización del ensayo la muestra fue acidificada con HNO₃ hasta pH 4,0 con la finalidad de minimizar los efectos de incrustación.

Las diferentes muestras analizadas corresponden a los siguientes puntos:

- Muestra inicial.
- Muestras de concentrado y permeado a lo largo del tratamiento.

Evaporación a vacío

El objetivo de la experiencia ha sido concentrar el efluente preconcentrado procedente de la etapa de electrodiálisis por encima de su nivel de saturación hasta obtener la cristalización del KNO₃ a la temperatura de evaporación. Al dejar enfriar hasta temperatura ambiente, la solubilidad de la sal disminuye y la tasa de cristalización aumenta.

La experiencia se ha realizado en modo semi-continuo a una temperatura media de 50 °C, reponiendo volumen de muestra inicial en la cámara de evaporación conforme se obtiene condensado. El volumen total de muestra tratada ha sido 1,3 L.

Al finalizar el ensayo, el depósito de concentración presentó una masa de cristales con un volumen de sobrenadante de unos 60 mL, lo que supone un FCV próximo a 22. Los cristales obtenidos fueron retirados, separados del sobrenadante y divididos en dos

fracciones. Una de ellas fue lavada con una disolución de KNO_3 fría y saturada para evitar la redisolución de los cristales obtenidos. La otra no sufrió tratamiento adicional alguno. Finalmente, se llevaron ambas fracciones a sequedad a una temperatura de $60\text{ }^\circ\text{C}$.

Las diferentes muestras estudiadas corresponden a los siguientes puntos:

- Muestra inicial del efluente a evaporar.
 - Fracción de condensado al finalizar el ensayo.
 - Sobrenadante, concentrado que acompaña a los cristales.
 - Las dos fracciones de cristales, la lavada con disolución de KNO_3 fría y la no lavada.
-
- **Enjuague sulfo-nítrico.**

Neutralización-coagulación-floculación.

Como en los dos casos anteriores se trata de un proceso para la eliminación de la contaminación metálica- Para las aguas del enjuague sulfo-nítrico se combina KOH con $\text{Ca}(\text{OH})_2$. La adición de calcio permite reducir en mayor medida la concentración de sulfatos del efluente.

En primer lugar se llevó a cabo la adición de una cantidad estequiométrica de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 10 % (p/v) respecto de la cantidad de sulfatos presente. Posteriormente se adicionó como coagulante FeCl_3 a una concentración en hierro de $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Luego se completó la alcalinización de la muestra con KOH 10 % (p/v) hasta pH 10,2. Tras unos minutos de agitación intensa (200 rpm) se adicionó floculante aniónico (Drew Chemical 285) a una concentración de $1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Finalmente, el efluente se llevó junto con los lodos al cono Imhoff para observar la sedimentabilidad de los mismos (V_{30}).

Las muestras obtenidas corresponden a los siguientes puntos:

- Efluente inicial.
- Sobrenadante final, tras alcalinización con KOH y sedimentación.

El proceso ha sido realizado también con NaOH en sustitución de KOH, en las mismas condiciones.

El efluente de trabajo para las etapas posteriores de concentración y cristalización ha sido obtenido mediante dilución de un baño sulfo-nítrico con agua desmineralizada. Este modo de operar se justifica por la dificultad de disponer y transportar grandes volúmenes de enjuague desde la empresa que lo genera hasta AIMME, lugar donde se han realizado las experiencias. Antes del proceso de concentración el enjuague obtenido por dilución fue sometido al tratamiento de neutralización-precipitación de forma similar al ya descrito.

Electrodiálisis.

Pretratamiento.

Igual que el caso del enjuague de ácido nítrico se ha procedido a la filtración en papel Whatman 41 y acidificación a pH 4,03 con HNO₃.

Curva de polarización.

En este caso la naturaleza de la muestra a tratar determina unas condiciones de funcionamiento específicas. La curva de polarización da lugar a un nivel de intensidad límite de 1,5 A. El voltaje de funcionamiento que implica una intensidad del 80 % de la intensidad límite es 18 V (figura 3.1.6).

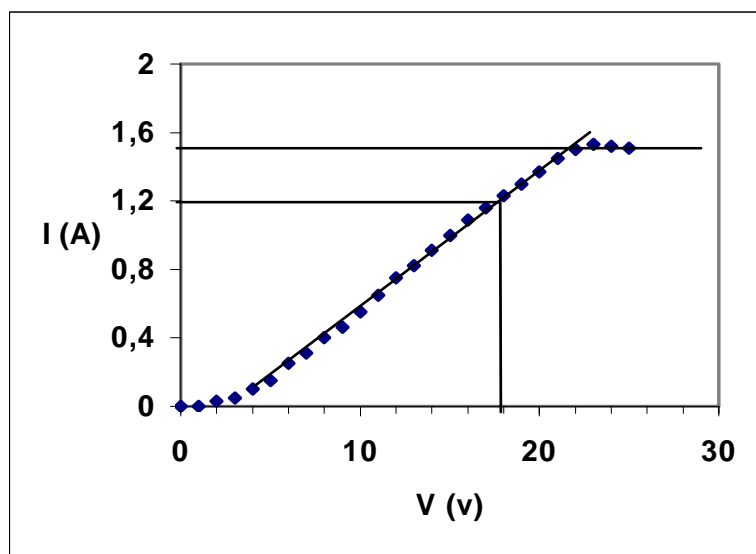


Figura 3.1.6 Curva de polarización para el establecimiento del potencial óptimo de trabajo con la muestra de estudio (enjuague sulfo-nítrico).

Ensayos.

El tratamiento se efectúa de modo similar a lo comentado en el tratamiento del enjuague de ácido nítrico, aunque con algunas diferencias.

Cada ensayo de concentración ha contado de 3 o 4 etapas. Al finalizar cada etapa (cuando $I < 0,15$ A) se ha procedido a la retirada del volumen existente en el depósito de diluido y se ha sustituido por un nuevo volumen equivalente de muestra inicial. Al final de cada ensayo se ha obtenido un volumen de concentrado de 1,5 L con un FCV dependiente del número de etapas. En el caso de 3 etapas el FCV correspondiente al ensayo ha sido 4 y en caso de 4 etapas el FCV ha sido 5. Una vez realizados los 8 ensayos de concentración se han mezclado, por una parte, los 8 concentrados obtenidos, y por otra, los 29 diluidos de todas las etapas. La mezcla de los concentrados presenta un FCV equivalente de 4,6 con un volumen inicial utilizado de 55,5 L y un volumen de concentrado obtenido de 12 L. Este concentrado ha servido para la realización de las pruebas posteriores de evaporación y cristalización.

Durante la prueba se detectaron depósitos de CaSO_4 sobre las membranas. Esto es indicativo de la dificultad de operación en el caso de muestras sulfo-nítricas, obligando a realizar una limpieza de las mismas y de los separadores tras el quinto ensayo.

Se han efectuado muestreos en diferentes estadios del tratamiento:

- Muestra inicial, procedente del tratamiento físico-químico, acidificada con HNO_3 .
- Muestra de concentrado tras agrupar todas las fracciones obtenidas en cada ensayo.
- Muestra de diluido. Se tomaron alícuotas a la finalización de las distintas etapas de todos los ensayos. Posteriormente se agruparon para obtener una muestra representativa del proceso.

Evaporación a vacío.

En esta experiencia, al igual que con el enjuague de ácido nítrico, se ha concentrado el efluente obtenido en la etapa de electrodiálisis. Sin embargo, en este caso se ha buscado un FCV que permitiera alcanzar el límite de solubilidad del KNO_3 a temperatura ambiente. De esta manera se ha buscado separar el sulfato cálcico formado como consecuencia de partir desde un inicio a saturación. Tras alcanzar un FCV de 6,9 se consiguieron estas circunstancias. Para ello se utilizaron 5 L de influente. El volumen de concentrado final fue de 725 mL.

Al finalizar el ensayo de evaporación y después de dejar enfriar hasta unos 23 °C se procedió a la filtración del sólido formado, supuestamente sulfato cálcico.

Las muestras estudiadas corresponden a los siguientes puntos:

- Muestra inicial.
- Diferentes fracciones de condensado.
- Concentrado final.
- Sólido obtenido tras la filtración.

Cristalización.

Debido a la presencia de sulfato cálcico en la muestra del enjuague sulfo-nítrico el proceso de evaporación no permitió la cristalización inmediata del KNO_3 . Es por ello que una vez separado el concentrado procedente del tratamiento de evaporación se requiere de una etapa adicional para la obtención del producto valorizable.

Se trataron 500 mL de concentrado. Tras la puesta en marcha del agitador se añadió a la camisa de enfriamiento una mezcla de agua-hielo con la finalidad de obtener una temperatura cercana al punto de congelación. La evolución de la temperatura en el seno de la disolución de KNO_3 siguió un gradiente de descenso aproximado de $0,38 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (figura 3.1.7).

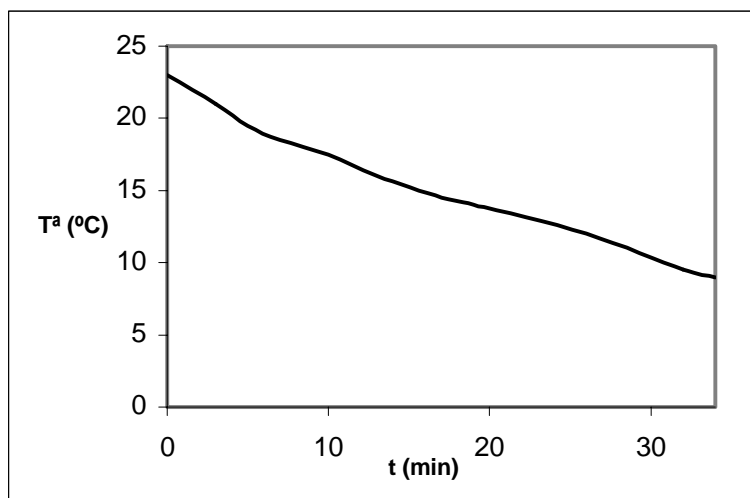


Figura 3.1.7 Curva de enfriamiento de la disolución a cristalizar de KNO_3 procedente de enjuague sulfo-nítrico.

Al alcanzar los $14 \text{ }^\circ\text{C}$ ya se observó la presencia de sólidos en suspensión los cuales aumentaron su volumen conforme se enfrió hasta los $9 \text{ }^\circ\text{C}$ finales. La disolución, junto con los cristales fue filtrada en papel para llevar a cabo la separación. Finalmente se realizó un secado de los cristales en estufa a $60 \text{ }^\circ\text{C}$.

Se tomaron muestras de:

- Cristales secos.
- Sobrenadante tras la cristalización.

3.2 RESULTADOS

La presentación de los resultados se realiza según las secuencias de tratamiento llevadas a cabo para cada uno de los efluentes:

- Baño agotado: Neutralización-coagulación-floculación-cristalización seguido por adsorción con CAG.
- Enjuague de ácido nítrico: Neutralización-coagulación-floculación, seguido de ósmosis inversa o electrodiálisis y evaporación-cristalización.
- Enjuague sulfo-nítrico: Neutralización-coagulación-floculación seguido de electrodiálisis, evaporación y cristalización.

3.2.1 Baño nítrico agotado

3.2.1.a Neutralización-coagulación-floculación

La eliminación de metales es excelente tanto en el caso del tratamiento con NaOH, como con KOH, a pesar del elevado contenido de los mismos (tabla 3.2.1).

Parámetros	Baño nítrico	NaOH	KOH
pH	-0,6	8,93	8,58
μ (mS·cm ⁻¹)	7.200	177	182
NO ₃ ⁻ (g·L ⁻¹)	533	256	144
Cu (mg·L ⁻¹)	72.000	1,56	0,30
Zn (mg·L ⁻¹)	33.500	<0,1	0,23
Pb (mg·L ⁻¹)	1.900	<0,2	<0,03
Ni (mg·L ⁻¹)	217	0,18	<0,01
Cr (mg·L ⁻¹)	4,11	<0,1	<0,04
Fe (mg·L ⁻¹)	636	1,41	<0,02
DQO (mg·L ⁻¹)	7.200	306	297

Tabla 3.2.1 Resultados de la prueba de neutralización y coagulación-floculación sobre el baño nítrico.

La brusca disminución de la concentración de nitratos es explicada por el efecto de dilución provocado por la adición del agente alcalino.

En el caso del tratamiento con KOH se produce la formación inmediata de cristales de nitrato potásico durante la propia neutralización, los cuales quedan mezclados con los lodos metálicos. Este efecto de cristalización repercute también en el descenso de la concentración de iones nitrato del sobrenadante.

Este sobrenadante tiene un aspecto amarillento que no puede ser explicado por un contenido en cromo (VI), tal y como demuestra el análisis. Por tanto partimos con la hipótesis de que este color se debe a materia orgánica que puede proceder de posibles humectantes, los cuales podrían amarillear tras su degradación; o a hidrocarburos presentes en las piezas a decapar.

Por otra parte la producción de lodos es muy alta. No en vano la obtención de sobrenadante tras sedimentar 24 horas no supera valores del 10 % respecto del volumen inicial de influente. Una estimación aproximada de este parámetro, atendiendo a la concentración de metales presentes y suponiendo que el lodo está compuesto principalmente por los hidróxidos metálicos con un 70 % de humedad daría lugar a unos $550 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de lodos para su retirada y gestión.

3.2.1.b Adsorción sobre CAG

La coloración amarilla desaparece parcialmente del efluente tras la primera etapa de adsorción y completamente tras la segunda. Sin embargo la analítica del efluente permite observar la ausencia de cambios en los valores de DQO y nitratos (tabla 3.2.2).

Parámetros	NaOH			KOH		
	Inicial	Etapa 1	Etapa 2	Inicial	Etapa 1	Etapa 2
NO ₃ ⁻ (g·L ⁻¹)	256	259	258	144	144	135
DQO (mg·L ⁻¹)	306	305	300	297	307	314

Tabla 3.2.2 Resultados de la prueba de carbón activo sobre el sobrenadante del baño nítrico.

La no reducción de los valores de DQO indica que no existe una relación clara y directa entre restos orgánicos que pudiera contener el efluente (humectantes, hidrocarburos, etc.) y la coloración amarilla que aparece tras su tratamiento.

Aunque los fenómenos acontecidos en este experimento no son plenamente comprendidos se puede afirmar que el efluente obtenido contiene algunas de las características necesarias para ser utilizado como fertilizante, puesto que está libre de metales y contiene KNO₃ en una concentración cercana a la saturación. Faltaría por conocer la naturaleza de las sustancias que proporcionan DQO y su influencia en la calidad del fertilizante.

3.2.2 Enjuague de ácido nítrico

3.2.2.a Neutralización-coagulación-floculación

El tratamiento de neutralización-coagulación-floculación sobre el enjuague de ácido nítrico permite obtener un efluente exento de metales pesados (tabla 3.2.3).

Asimismo cabe señalar una reducción importante en la concentración de nitratos. A pesar de su elevada solubilidad se ha producido una eliminación importante hasta alcanzar valores próximos a 5,5 g·L⁻¹, independientemente del agente alcalino utilizado, quizás debido a un efecto de dilución y a fenómenos de adsorción sobre los hidróxidos metálicos que componen el lodo generado.

La sedimentabilidad y cantidad de los lodos cae dentro de los valores normales para este tratamiento, como lo muestra el valor de V_{30} . La producción calculada de lodos es de aproximadamente $10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, asumiendo la formación de hidróxidos metálicos con un 70 % de humedad.

Parámetros	Inicial	NaOH	KOH
$\mu \text{ (mS}\cdot\text{cm}^{-1})$	34,3	13,10	15,03
$\text{NO}_3^- \text{ (mg}\cdot\text{L}^{-1})$	7.174	5.600	5.500
Ni (mg·L ⁻¹)	3,9	<0,01	<0,01
Zn (mg·L ⁻¹)	676	0,16	0,12
Cu (mg·L ⁻¹)	1.400	0,08	0,03
Pb (mg·L ⁻¹)	41	0,07	0,09
Cr (mg·L ⁻¹)	0,04	<0,01	<0,01
Fe (mg·L ⁻¹)	0,02	0,04	<0,02
Ca (mg·L ⁻¹)	102	83	86
$V_{30} \text{ (mL/L)}$	-	82	78

Tabla 3.2.3 Resultados de la prueba de neutralización y coagulación-floculación sobre el efluente procedente del enjuague de nítrico.

El consumo de reactivos normalizado a 1 litro de influente tratado, a efectos del estudio de viabilidad económico, es el siguiente:

Ensayo NaOH:

- 80 mL NaOH 10 % (p/v).
- Coagulante FeCl_3 , 2,5 mL de una disolución con $40 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ en Fe.
- Polielectrolito aniónico, 1 mg.

Ensayo KOH:

- 100 mL KOH 10 % (p/v)
- Coagulante FeCl_3 , 2,5 mL de una disolución con $40 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ en Fe.
- Polielectrolito aniónico, 1 mg.

3.2.2.b Electrodiálisis

Las condiciones operativas del proceso en cada una de las etapas de concentración han sido:

- Potencial eléctrico: 13,5 V (obtenido de la curva de polarización).
- Caudal concentrado y diluido: 110-130 L·h⁻¹.
- Presión de trabajo en concentrado y diluido: 0,3 bar.
- Temperatura: 23 °C.
- Tiempo de tratamiento: 30-35 minutos (hasta descenso de la intensidad de corriente a 0,1-0,15 A).

Del análisis de los resultados analíticos en las muestras de concentrado y diluido tras cada etapa se desprenden las siguientes consideraciones (tabla 3.2.4 y 3.2.5):

Parámetros	Inicial	Concentrado					
		Etapas 1	Etapas 2	Etapas 3	Etapas 4	Etapas 5	Etapas 6
FCV	1	2	3	4	5	6	7
μ (mS·cm ⁻¹)	8,99	20,9	29,8	39,0	46,6	52,4	57,8
pH	5,58	4,83	4,76	4,73	4,68	4,66	4,66
NO ₃ ⁻ (mg·L ⁻¹)	5.500	10.800	15.900	20.000	24.100	27.400	30.800
SO ₄ ²⁻ (mg·L ⁻¹)	192	35	130	45	40	55	50
Cl ⁻ (mg·L ⁻¹)	448	680	905	1.168	1.405	1.429	1.593
K (mg·L ⁻¹)	3.800	7.100	9.400	11.800	14.300	16.100	18.500
Ca (mg·L ⁻¹)	89	200	356	483	601	728	827
Cu (mg·L ⁻¹)	0,22	0,95	1,34	1,46	1,6	1,74	1,9
Zn (mg·L ⁻¹)	0,19	1,06	1,7	2,18	3,01	3,78	4,31
Ni (mg·L ⁻¹)	<0,01	0,07	0,1	0,14	0,18	0,22	0,26
Pb (mg·L ⁻¹)	<0,02	<0,02	0,04	0,08	0,06	0,07	0,13
Fe (mg·L ⁻¹)	<0,02	0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	0,03

Tabla 3.2.4 Evolución de la concentración de las distintas especies iónicas en el depósito de concentrado.

Parámetros	Inicial	Etapa 1	Etapa 3	Etapa 6
FCV	1	2	4	7
μ (mS·cm ⁻¹)	8,99	0,54	0,37	0,6
pH	5,58	6,61	6,53	6,09
NO ₃ ⁻ (mg·L ⁻¹)	5.500	70	74	89
SO ₄ ²⁻ (mg·L ⁻¹)	192	102	112	110
Cl ⁻ (mg·L ⁻¹)	448	38	38	22
K (mg·L ⁻¹)	3.825	164	50	163
Ca (mg·L ⁻¹)	89	5,4	5,4	9,3
Cu (mg·L ⁻¹)	0,22	0,01	0,02	0,02
Zn (mg·L ⁻¹)	0,19	<0,01	<0,01	0,21
Ni (mg·L ⁻¹)	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Pb (mg·L ⁻¹)	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Fe (mg·L ⁻¹)	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02

Tabla 3.2.5 Evolución de la concentración de las distintas especies iónicas en el depósito de diluido.

La corriente de diluido en cualquiera de las etapas de tratamiento tiene una composición cuantitativa tal que permite su reutilización directa a proceso e incluso vertido directo a cauce público.

El concentrado alcanza un factor de concentración en KNO₃ próximo a 5, algo inferior al FCV, explicable por la fuga de iones que se produce por la corriente de diluido y la corriente de limpieza. Otras sustancias representativas, como cloruros y calcio, también sufren grados de concentración elevados, si bien se encuentran a concentraciones muy inferiores a las del KNO₃. Las sustancias indeseables como metales pesados se mantienen en niveles traza.

Los sulfatos en la corriente de concentrado desaparecen parcialmente del efluente. Este hecho puede deberse a la formación de incrustaciones de CaSO₄ en los espaciadores ubicados entre las membranas.

El rendimiento farádico medio (calculado para KNO_3) se mantiene estable y en torno al 60 % durante las tres primeras etapas de concentración, bajando a continuación de forma progresiva hasta un valor aproximado del 30 % en la última etapa (figura 3.2.1).

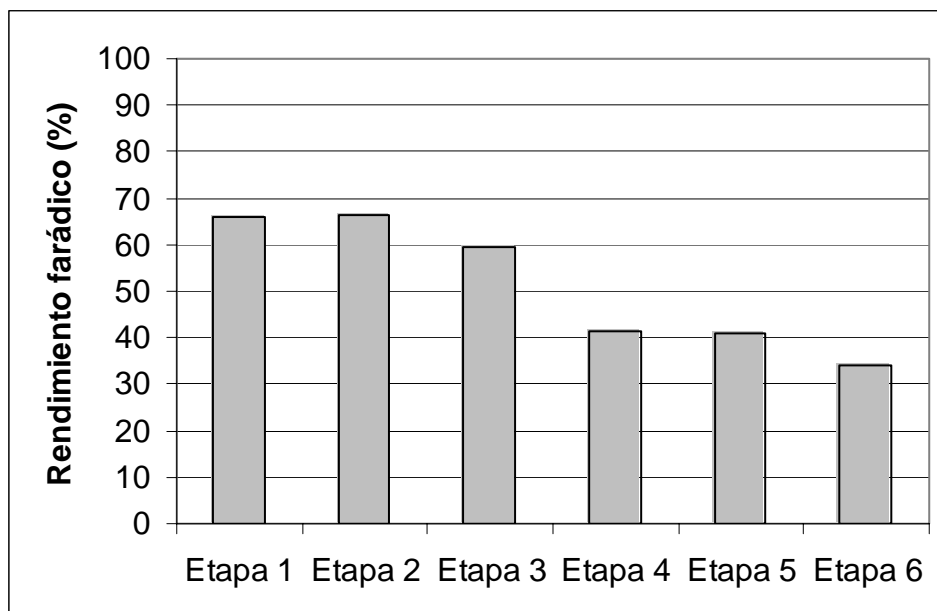


Figura 3.2.1 Evolución del rendimiento farádico para cada una de las etapas de concentración.

Este rendimiento tan bajo indica la limitación de esta tecnología para conseguir grados de concentración de KNO_3 mayores.

Por último, el flujo medio teórico de la corriente de diluido obtenido por etapa atendiendo a la duración de la misma y a la superficie del equipo de ensayo (Anexo, ecuación 5.2) es de $12 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$.

3.2.2.c Ósmosis inversa

En primer lugar se hace mención a la evolución de las condiciones operativas del ensayo:

- La temperatura inicial de la muestra de alimentación es de 23 °C, la cual sube hasta 35 °C a lo largo del ensayo, valor en el que se estabiliza gracias al circuito de refrigeración por agua ubicado en el sistema.
- La presión a la entrada se mantiene constante en 31 bar a lo largo del tratamiento. La presión a la salida es de 30,5 bar y el caudal de recirculación se ha establecido en 480 L·h⁻¹.

La primera observación a destacar es la brusca caída de flujo de permeado a lo largo del proceso (figura 3.2.2). Esta evolución es justificable por varios motivos: primero, por ser la evolución natural de una membrana nueva, y segundo, por el descenso de la presión neta de trabajo, consecuencia del aumento gradual de la presión osmótica del concentrado presente en el depósito de alimentación.

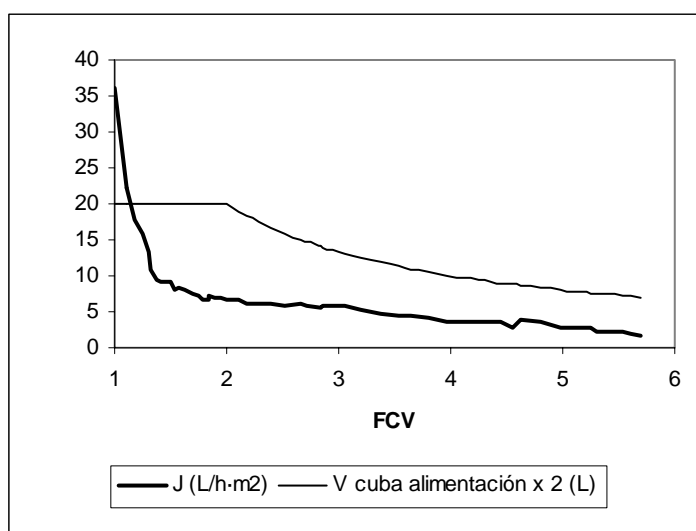


Figura 3.2.2 Evolución del flujo de permeado a lo largo del tiempo de tratamiento y evolución del volumen de la cuba de reacción respecto del FCV.

Los valores de las determinaciones realizadas sobre las distintas muestras de permeado y concentrado se muestran en las tablas 3.2.6 y 3.2.7.

Parámetros	Inicial	Permeado									
		1,00	1,17	1,54	1,84	2,10	2,83	3,50	4,97	5,40	5,70
FCV	-	1,00	1,17	1,54	1,84	2,10	2,83	3,50	4,97	5,40	5,70
pH	6,49	-	-	-	-	-	-	-	5,90	-	6,56
μ (mS·cm ⁻¹)	11,52	0,61	0,87	1,6	2,1	2,5	2,9	3,8	6,8	9,7	11,6
NO ₃ ⁻ (mg·L ⁻¹)	6.700	265	-	-	-	-	1.300	-	-	-	5.800
Cl ⁻ (mg·L ⁻¹)	97	5,6	-	-	-	-	32	-	-	-	61
SO ₄ ²⁻ (mg·L ⁻¹)	139	6,7	-	-	-	-	10	-	-	-	51
K (mg·L ⁻¹)	4.000	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3.100
Zn (mg·L ⁻¹)	0,31	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,14
Cu (mg·L ⁻¹)	0,02	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,04
Ni (mg·L ⁻¹)	0,01	-	-	-	-	-	-	-	-	-	<0,01
Ca (mg·L ⁻¹)	133	-	-	-	-	-	-	-	-	-	86
Fe (mg·L ⁻¹)	0,02	-	-	-	-	-	-	-	-	-	<0,02

Tabla 3.2.6 Evolución de los parámetros de control (conductividad, pH, aniones y cationes) en el permeado a lo largo del tratamiento de preconcentración por ósmosis inversa.

La calidad del permeado sufre una pérdida progresiva conforme aumenta el FCV, como lo muestra los valores de conductividad y el análisis de especies al final del ensayo, lo que imposibilita su vertido y su reutilización a proceso.

Parámetros	Inicial	Concentrado									
		1,17	1,54	1,84	2,10	2,83	3,54	4,97	5,40	5,70	
FCV	-	1,17	1,54	1,84	2,10	2,83	3,54	4,97	5,40	5,70	
pH	6,49	-	-	-	-	-	-	-	-	7,01	
μ (mS·cm ⁻¹)	11,52	14,1	18,4	21,7	25,7	34,2	41,8	52,6	61,6	67	
NO ₃ ⁻ (mg·L ⁻¹)	6.700	8.400	11.900	14.800	16.500	18.540	23.300	30.300	35.900	37.900	
Cl ⁻ (mg·L ⁻¹)	97	226	352	477	542	523	689	852	1.040	962	
SO ₄ ²⁻ (mg·L ⁻¹)	139	162	231	263	369	439	502	618	722	826	
K (mg·L ⁻¹)	4.000	-	-	-	-	-	-	-	-	21.800	
Zn (mg·L ⁻¹)	0,31	-	-	-	-	-	-	-	-	1,63	
Cu (mg·L ⁻¹)	0,02	-	-	-	-	-	-	-	-	0,01	
Ni (mg·L ⁻¹)	0,01	-	-	-	-	-	-	-	-	0,05	
Ca (mg·L ⁻¹)	133	-	-	-	-	-	-	-	-	810	
Fe (mg·L ⁻¹)	0,02	-	-	-	-	-	-	-	-	0,03	

Tabla 3.2.7 Evolución de los parámetros de control (conductividad, pH, aniones y cationes) en el concentrado a lo largo del tratamiento de preconcentración por ósmosis inversa.

En cuanto al concentrado se observa un factor de concentración para nitrato, potasio, sulfato y calcio de 5,5-5,8, similar al factor de concentración volumétrico, próximo a 6.

Las especies que inicialmente se encontraban a niveles bajos, caso de los metales pesados, se mantienen en unos valores estables, si bien el Zn es el que aparece a mayor concentración, en torno a $1,6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, valor que puede ser considerado como traza.

Finalmente, se consigue una disolución de concentrado con una concentración de KNO_3 de $60 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

3.2.2.d Evaporación a vacío-cristalización

La composición de las diferentes fracciones o muestras obtenidas a lo largo del ensayo se muestra a continuación (tabla 3.2.8)

El sobrenadante obtenido da lugar a unos niveles de sales muy elevados, propios del alto factor de concentración volumétrico logrado, en torno a 22 unidades. De esta manera se ha conseguido superar el límite de solubilidad del KNO_3 y cristalizarlo. De la analítica se deduce el límite de solubilidad, próximo a $260 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, propio a una temperatura ambiente de 10-20 °C. Las impurezas presentes no han modificado la capacidad de cristalización de la sal buscada.

A) Muestras líquidas			
Parámetros	Inicial	Destilado final	Sobrenadante
K (mg·L ⁻¹)	16.500	3.100	159.000
Ca (mg·L ⁻¹)	729	135	24.600
Cl ⁻ (mg·L ⁻¹)	1.570	302	46.400
NO ₃ ⁻ (mg·L ⁻¹)	30.800	6.000	242.000
SO ₄ ²⁻ (mg·L ⁻¹)	17,8	17,6	1.718
Ni (mg·L ⁻¹)	0,10	0,03	3,39
Cu (mg·L ⁻¹)	1,84	0,60	41,2
Zn (mg·L ⁻¹)	1,47	0,28	35,2
Fe (mg·L ⁻¹)	<0,02	<0,02	<0,02
Pb (mg·L ⁻¹)	<0,02	0,03	1,51
pH	5,34	4,24	6,10
μ (mS·cm ⁻¹)	55,1	12,38	606

B) Muestras sólidas		
Parámetros	Cristal sin lavar	Cristal lavado
K (%)	33,3	37,3
Ca (%)	0,7	0,10
Cl ⁻ (%)	1,9	0,12
NO ₃ ⁻ (%)	61,2	64,9
SO ₄ ²⁻ (%)	<0,005	<0,005
Ni (%)	<0,00006	<0,00007
Cu (%)	0,002	0,0007
Zn (%)	0,0013	0,0006
Fe (%)	<0,00003	<0,00007
Pb (%)	<0,00019	<0,0002

Tabla 3.2.8 Determinaciones analíticas de las distintas muestras obtenidas en la etapa de evaporación-cristalización. A) Muestras líquidas; B) Muestras sólidas.

De la fracción de condensado (destilado final) se detecta una elevada concentración de nitrato potásico, muy por encima de cualquier posibilidad de vertido o reutilización.

Se obtienen 49 g de cristales tras el tratamiento de 1,3 L concentrado procedente de la etapa de electrodiálisis. La calidad de los cristales obtenidos es muy buena. Antes de lavarlos, las impurezas más notables son los iones de calcio y los cloruros. Al lavar los cristales estas impurezas desaparecen prácticamente en su totalidad. En comparación con la composición de un fertilizante comercial se muestra que éste presenta también cloruros como impureza más importante (tabla 3.2.9).

Parámetros	KNO ₃ valorizable	KNO ₃ comercial
NO ₃ ⁻ (% p/p)	64,9	60,2
SO ₄ ²⁻ (% p/p)	<0,005	<0,039
Cl ⁻ (% p/p)	0,12	1,7
K (% p/p)	37,3	35,7
Ca (% p/p)	0,10	0,000052
Cu (% p/p)	0,0007	<0,000001
Ni (% p/p)	0,00007	<0,000001
Zn (% p/p)	0,0006	<0,000001
Pb (% p/p)	0,0002	0,000002

Tabla 3.2.9 Comparativa de la composición química del fertilizante obtenido frente a la de un fertilizante comercial.

3.2.3 Enjuague de ácido sulfo-nítrico

3.2.3.a Neutralización-coagulación-floculación

Comparativa de las pruebas con Ca(OH)₂ + NaOH y Ca(OH)₂ + KOH.

De la primera de las pruebas se obtienen los resultados mostrados en la tabla 3.2.10. En ella se observa una eliminación de metales efectiva en ambos tipos de tratamiento. Por otro lado la eliminación de sulfatos se produce de modo significativo tanto con el uso de KOH como de NaOH como segundo agente alcalino.

Parámetro	Inicial	Ca(OH) ₂ + NaOH	Ca(OH) ₂ + KOH
pH	1,23	9,50	10,13
μ (mS·cm ⁻¹)	30,7	7,51	8,72
NO ₃ ⁻ (mg·L ⁻¹)	2.338	1.240	1.280
Cl ⁻ (mg·L ⁻¹)	121	220	220
SO ₄ ²⁻ (mg·L ⁻¹)	4.640	2.370	2.450
Ca (mg·L ⁻¹)	236	1.145	1.186
Cu (mg·L ⁻¹)	284	0,15	0,24
Zn (mg·L ⁻¹)	138	0,33	0,40
Pb (mg·L ⁻¹)	3	<0,02	<0,02
Ni (mg·L ⁻¹)	1,0	<0,01	<0,01
Fe (mg·L ⁻¹)	1,44	<0,02	<0,02
V ₃₀ (% v/v)	-	26	23

Tabla 3.2.10 Resultados de la prueba de neutralización y coagulación-floculación sobre el efluente sulfo-nítrico.

Al igual que en el ensayo del enjuague de ácido nítrico, se observa un descenso significativo en la concentración de nitratos, posiblemente debido al efecto de adsorción sobre los lodos formados y a la dilución correspondiente a la adición de los reactivos adicionados.

Atendiendo al parámetro indirecto del V₃₀, la producción de lodos no es excesivamente elevada, propia de unos niveles de metales medios. Teniendo en cuenta la formación de hidróxidos metálicos con un 70 % de humedad la producción es de 5 g·L⁻¹.

El consumo de reactivos normalizado a 1 litro de influente tratado, a efectos del estudio de viabilidad económico, es el siguiente:

Ensayo NaOH:

- 2,5 mL de FeCl₃ 40 g·L⁻¹ en Fe.
- 35 mL Ca(OH)₂ 100 g·L⁻¹.

- 15 mL NaOH 10 % (p/v).
- 2 mg·L⁻¹ floculante aniónico.

Ensayo KOH:

- 2,5 mL de FeCl₃ 40 g·L⁻¹ en Fe.
- 35 mL CaOH₂ 100 g·L⁻¹.
- 17 mL KOH 10 % (p/v).
- 2 mg·L⁻¹ floculante aniónico.

Obtención de muestra para los experimentos posteriores.

Dado que las muestras utilizadas en todas las pruebas experimentales son reales, procedentes de empresas, la concentración, tanto de nitratos como de metales difieren de unas a otras. De esta forma, la muestra preparada por dilución contiene concentraciones más altas de nitratos y más baja de metales que la ensayada hasta ahora (tabla 3.2.11). Esto se justifica por el menor grado de agotamiento del baño sulfo-nítrico del cual se preparó la muestra. Sin embargo, este hecho no tiene efecto sobre las conclusiones que se puedan extraer, tanto para la etapa de neutralización-precipitación como en las posteriores de concentración.

Parámetros	Inicial	Tratada con Ca (OH) ₂ y KOH
NO ₃ ⁻ (mg·L ⁻¹)	7.500	6.900
SO ₄ ²⁻ (mg·L ⁻¹)	5.300	2.400
Cl ⁻ (mg·L ⁻¹)	119	189
K (mg·L ⁻¹)	5	5.200
Ca (mg·L ⁻¹)	124	1.000
Cu (mg·L ⁻¹)	46,4	<0,01
Ni (mg·L ⁻¹)	0,15	<0,01
Zn (mg·L ⁻¹)	18,6	<0,01
Pb (mg·L ⁻¹)	0,53	<0,02

Tabla 3.2.11 Resultados analíticos del ensayo físico-químico sobre el efluente sulfo-nítrico para obtención de volumen de muestra utilizado en las etapas posteriores.

3.2.3.b Electrodiálisis

Las condiciones operativas del proceso en cada una de las etapas de concentración han sido:

- Potencial eléctrico: 18 V (obtenido de la curva de polarización).
- Caudal concentrado y diluido: 110-130 L·h⁻¹.
- Presión de trabajo en concentrado y diluido: 0,3 bar.
- Temperatura: 23 °C.
- Tiempo de tratamiento: 30-35 minutos (hasta descenso de la intensidad de corriente a 0,1-0,15 A).

Las determinaciones analíticas de las muestras globales resultado de la mezcla del volumen obtenido en los diferentes ensayos, tanto de concentrado como de diluido reflejan los siguientes resultados (tabla 3.2.12):

Parámetros	Muestra inicial	Valor medio: diluido	Valor medio: concentrado
pH	3,7	5,7	3,9
μ (mS·cm ⁻¹)	20,2	2,6	53,6
NO ₃ ⁻ (mg·L ⁻¹)	6.900	118	22.600
Cl ⁻ (mg·L ⁻¹)	151	20	1.600
SO ₄ ²⁻ (mg·L ⁻¹)	2.400	729	2.600
K (mg·L ⁻¹)	5.200	513	15.300
Ca (mg·L ⁻¹)	1.000	31	2.000
Zn (mg·L ⁻¹)	<0,01	<0,01	0,12
Cu (mg·L ⁻¹)	0,02	<0,01	0,552
Pb (mg·L ⁻¹)	<0,02	<0,02	<0,02
Ni (mg·L ⁻¹)	<0,01	<0,01	<0,01

Tabla 3.2.12 Resultados analíticos de la prueba de electrodiálisis sobre el efluente sulfo-nítrico.

De la corriente de concentrado se pueden hacer las siguientes observaciones:

- El grado de concentración alcanzado de 3,27 en KNO_3 , es algo bajo teniendo en cuenta que el factor de concentración volumétrico es 4,6. Esto puede ser debido a las pérdidas de iones con la corriente de diluido y limpieza.
- Los niveles de sulfatos se mantienen similares a los de la muestra inicial, mientras que el calcio aumenta al doble su concentración, hasta el valor de saturación de la sal. Este comportamiento es lógico, debido a que durante el ensayo el CaSO_4 se va depositando sobre las membranas, manteniéndose a los niveles propios del límite de solubilidad. Además, las membranas no muestran permeabilidad hacia el anión sulfato, como ya se ha visto en el ensayo con el enjuague de ácido nítrico (sección 3.2.2.b).
- Por último, la carga en metales pesados es baja con una ligera presencia de cobre.

El diluido se comporta de modo homogéneo, no viéndose alterada su calidad con el aumento de concentración de la fase concentrada. Destaca la presencia de concentraciones algo elevadas de potasio y sulfatos, habiéndose eliminado correctamente los nitratos, cloruros y calcio.

La composición mineral del diluido es lo suficientemente baja como para permitir su reutilización directa a proceso e incluso alcanzar el vertido directo a cauce público.

La tendencia en el rendimiento farádico para cada uno de los ensayos de concentración realizados es similar (figura 3.2.3). El rendimiento obtenido en las etapas finales de cada ensayo está en torno al 20 %, valor muy bajo que indica que el proceso de concentración no debe seguir.

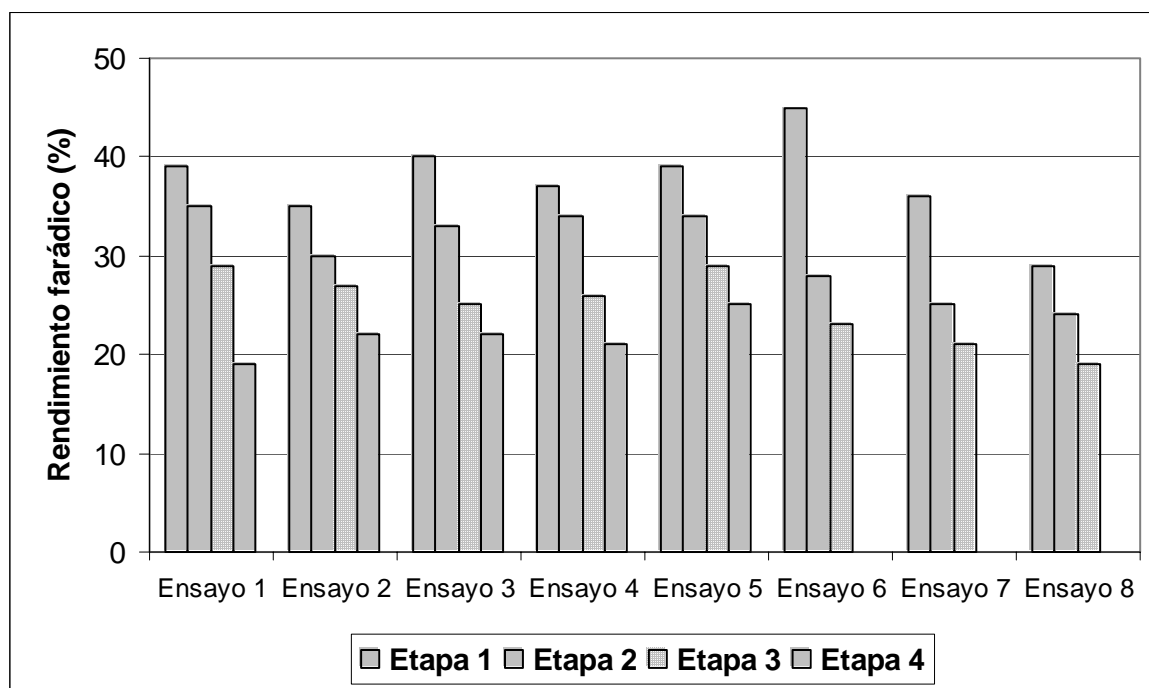


Figura 3.2.3 Evolución del rendimiento farádico para cada una de las etapas de concentración en cada ensayo.

Los parámetros de diseño asociados a las condiciones utilizadas permiten estimar las necesidades mínimas de membranas. El flujo medio de diluido obtenido para una etapa es el mismo que en las pruebas con enjuague de ácido nítrico (sección 3.2.2.b), en torno a $12 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ de producto. Sin embargo, se debe tener presente la importante limitación debida a la presencia de sulfato cálcico a saturación, sólo salvable en cierta medida si se utiliza un sistema de electrodiálisis reversa.

3.2.3.c Evaporación a vacío

La aplicación de la evaporación al vacío sobre el concentrado procedente de la electrodiálisis genera tres fracciones, dos líquidas: concentrado y condensado, y una sólida que permanece con el concentrado obtenido.

Los resultados analíticos de las diferentes fracciones se presentan en la tabla 3.2.13. El concentrado presenta un factor de concentración en KNO_3 de 6,99, idéntico al factor de

concentración volumétrico. Este resultado es congruente con la calidad del condensado, donde la concentración de nitratos en las distintas fracciones está en el rango 6-29 mg·L⁻¹ y la conductividad no supera los 0,3 mS·cm⁻¹.

Parámetros	Inicial	Concentrado	Condensados	Fracción sólida (*)
NO ₃ ⁻ (mg·L ⁻¹)	22.600	166.000	6-29	20,7
Cl ⁻ (mg·L ⁻¹)	1.600	14.600	-	-
SO ₄ ²⁻ (mg·L ⁻¹)	2.600	4.500	-	50,3
μ (mS·cm ⁻¹)	53,6	>200	0,3	-
K (mg·L ⁻¹)	15.300	105.500	-	11,3
Ca (mg·L ⁻¹)	2.000	1.500	-	19,8
Zn (mg·L ⁻¹)	0,12	1,1	-	-
Cu (mg·L ⁻¹)	0,552	5,9	-	-
Pb (mg·L ⁻¹)	<0,02	<0,02	-	-
Ni (mg·L ⁻¹)	<0,01	<0,01	-	-

(*) Las concentraciones se dan en % p/p de producto seco.

Tabla 3.2.13 Resultados analíticos de la prueba de evaporación sobre el efluente sulfo-nítrico.

Como impurezas presentes en el concentrado cabe destacar la importante concentración de cloruros, cercano a los 14 g·L⁻¹, mientras que los sulfatos y calcio se mantienen en torno a los 4,5 g·L⁻¹ y 1,5 g·L⁻¹, respectivamente, debido a formación de CaSO₄.

En cuanto a los metales pesados presentes, el más destacado es el cobre, con un valor de 6 mg·L⁻¹, quedando el resto por debajo de 1 mg·L⁻¹.

El sólido obtenido, presenta una composición mixta, con una proporción de sulfato cálcico del 67 % y nitrato potásico en un 32 %. Este sólido sería un residuo en el contexto de la obtención de KNO₃, aunque también puede tener su aplicación como fertilizante. Su producción según este proceso es de 6,8 g MS·L⁻¹.

3.2.3.d Cristalización

La aplicación de la etapa de cristalización sobre el concentrado procedente de la etapa de evaporación genera dos fracciones: una líquida también concentrada y otra sólida, los cristales de nitrato potásico.

Las determinaciones analíticas de las diferentes fracciones dan lugar a los siguientes resultados (tabla 3.2.14):

Parámetros	Inicial	Licor residual	Cristales (*)
NO ₃ ⁻ (mg·L ⁻¹)	166.000	117.700	64,9
Cl ⁻ (mg·L ⁻¹)	14.700	16.700	0,8
SO ₄ ²⁻ (mg·L ⁻¹)	4.500	4.400	0,015
Conductividad (mS·cm ⁻¹)	>200	171	-
K (mg·L ⁻¹)	105.500	71.600	35,9
Ca (mg·L ⁻¹)	1.500	1.524	0,02
Zn (mg·L ⁻¹)	1,1	1,36	<0,00005
Cu (mg·L ⁻¹)	5,9	6,06	<0,00001
Pb (mg·L ⁻¹)	<0,02	<0,02	<0,00015
Ni (mg·L ⁻¹)	<0,01	<0,01	<0,0001
(*) Las concentraciones se dan en % p/p de producto seco.			

Tabla 3.2.14 Resultados analíticos de la prueba de cristalización sobre el efluente sulfo-nítrico.

Después de la cristalización se observa un claro descenso en la concentración de KNO₃ en el licor residual. El resto de parámetros, como son los sulfatos, cloruros, calcio y metales pesados se mantienen en niveles similares a la muestra inicial, claro síntoma de la elevada pureza de los cristales obtenidos.

Los cristales presentan una pureza en KNO₃ cercana al 100 %. Los cloruros se observan como la impureza más notable. En cualquier caso la composición de este producto iguala a la de los productos comerciales (tabla 3.2.15).

Parámetros	KNO ₃ valorizable	KNO ₃ comercial
Nitratos (% p/p)	64,9	60,2
Sulfatos (% p/p)	0,015	<0,039
Cloruros (% p/p)	0,8	1,7
K (% p/p)	35,9	35,7
Ca (% p/p)	0,02	0,000052
Cu (% p/p)	<0,00001	<0,000001
Ni (% p/p)	<0,0001	<0,000001
Zn (% p/p)	<0,00005	<0,000001
Pb (% p/p)	<0,00015	0,000002

Tabla 3.2.15 Comparación de la composición del fertilizante obtenido frente a la de un fertilizante comercial.

El rendimiento másico y volumétrico del tratamiento arroja los siguientes valores:

- Se obtienen 76 g de sólido seco por litro de efluente a cristalizar.
- El volumen de licor residual tras el tratamiento y separación de los cristales se reduce en un 11 % respecto del volumen inicial.

3.2.4 Resumen resultados experimentales

Los siguientes cuadros ponen de manifiesto los resultados obtenidos para cada una de las fracciones o corrientes obtenidas en cada etapa de tratamiento. De esta forma se visualiza con claridad la evolución de las secuencias. Se incluye un balance de materia tomando como referencia 100 L de efluente inicial. Además se realizan propuestas de integración de todo el proceso, canalizando las diferentes corrientes a los lugares donde puede resultar más beneficioso para el rendimiento global de los procesos.

Baño nítrico agotado.

Del balance de materia cabe destacar el alto volumen de reactivo neutralizante utilizado, lo que da lugar a un volumen de efluente tratado mayor del inicial tratado (figura 3.2.4).

En cuanto a los lodos generados, se contempla la gestión de los mismos como residuos, si bien cabe la posibilidad de realizar un proceso separativo que permita la recuperación de los cristales de KNO_3 formados. El tratamiento con carbón activo elimina el color del efluente, generando un residuo que debe ser gestionado.

Finalmente, el efluente tratado resultante es una disolución concentrada de KNO_3 libre de metales pesados, que puede ser utilizada como fertilizante si las sustancias causantes del valor de DQO obtenido no introducen ninguna limitación.

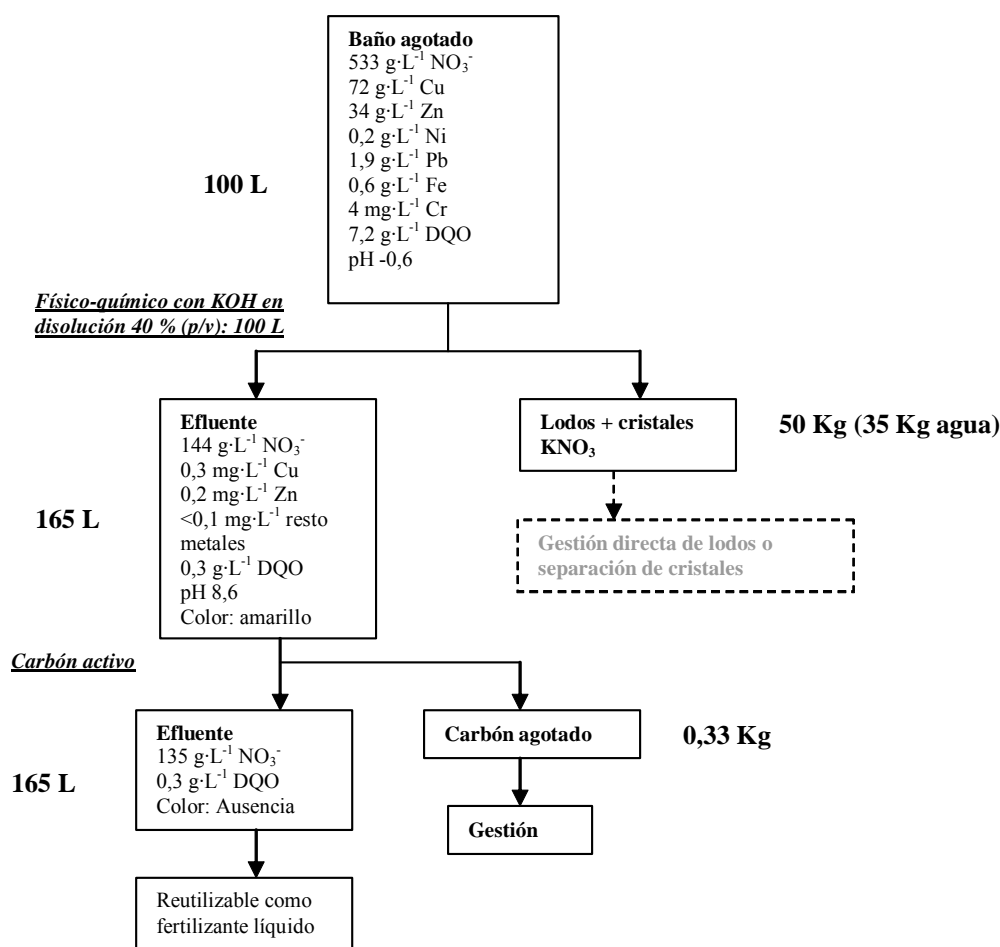


Tabla 3.2.4 Resumen resultados de la secuencia de tratamiento para el baño agotado de ácido nítrico.

Enjuague de ácido nítrico.

En el diagrama se muestra la secuencia de ensayos realizada, incluyendo la secuencia abandonada (en trazos discontinuos) en la que se utiliza la ósmosis inversa como técnica de preconcentración. Claramente se observa la diferencia de calidad entre las corrientes diluida (mediante electrodiálisis) y permeado (ósmosis inversa), lo que ha justificado introducir la primera técnica en la secuencia definitiva (figura 3.2.5). Con trazos discontinuos también se indica la etapa de lavado de los cristales, posiblemente innecesaria si nos atenemos a la pureza de los cristales comerciales.

El sobrenadante de la etapa de evaporación-cristalización presenta una composición en metales que la hace adecuada para su paso de nuevo a tratamiento físico-químico. De esa forma se evita la gestión de un residuo líquido que todavía contiene una cantidad importante de KNO_3 .

Dado que este ciclo conduciría a una concentración progresiva de sustancias no deseadas como sulfatos, cloruros y calcio, se ha de establecer una purga para equilibrar el balance de las mismas a unos niveles aceptables.

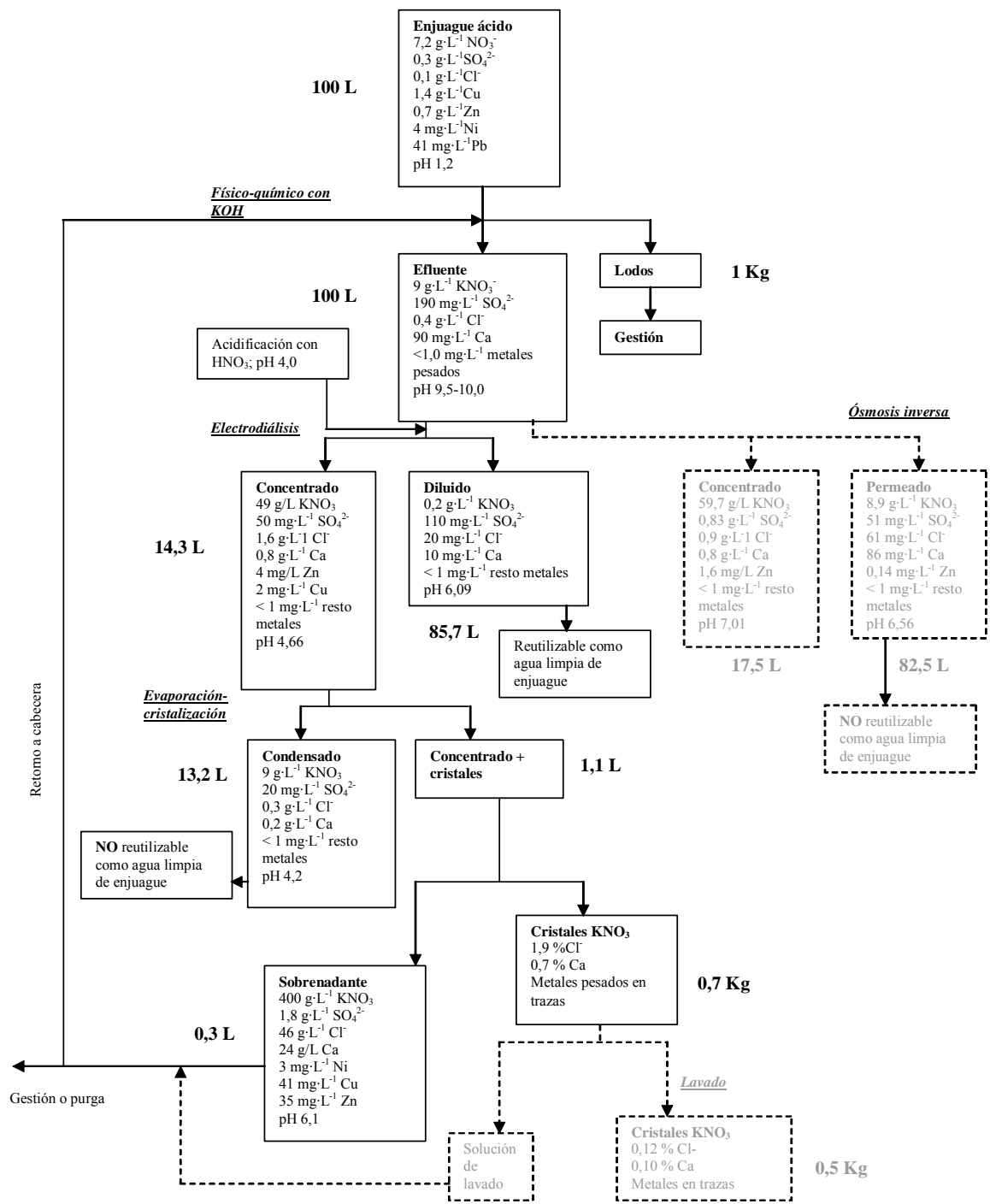


Tabla 3.2.5 Resumen resultados de la secuencia de tratamiento para el enjuague de ácido nítrico.

Enjuague sulfo-nítrico.

En este caso también se establece como propuesta el retorno a la primera etapa de tratamiento del licor sobrenadante tras la etapa de cristalización debido a su alto contenido en KNO₃ y metales pesados (figura 3.2.6).

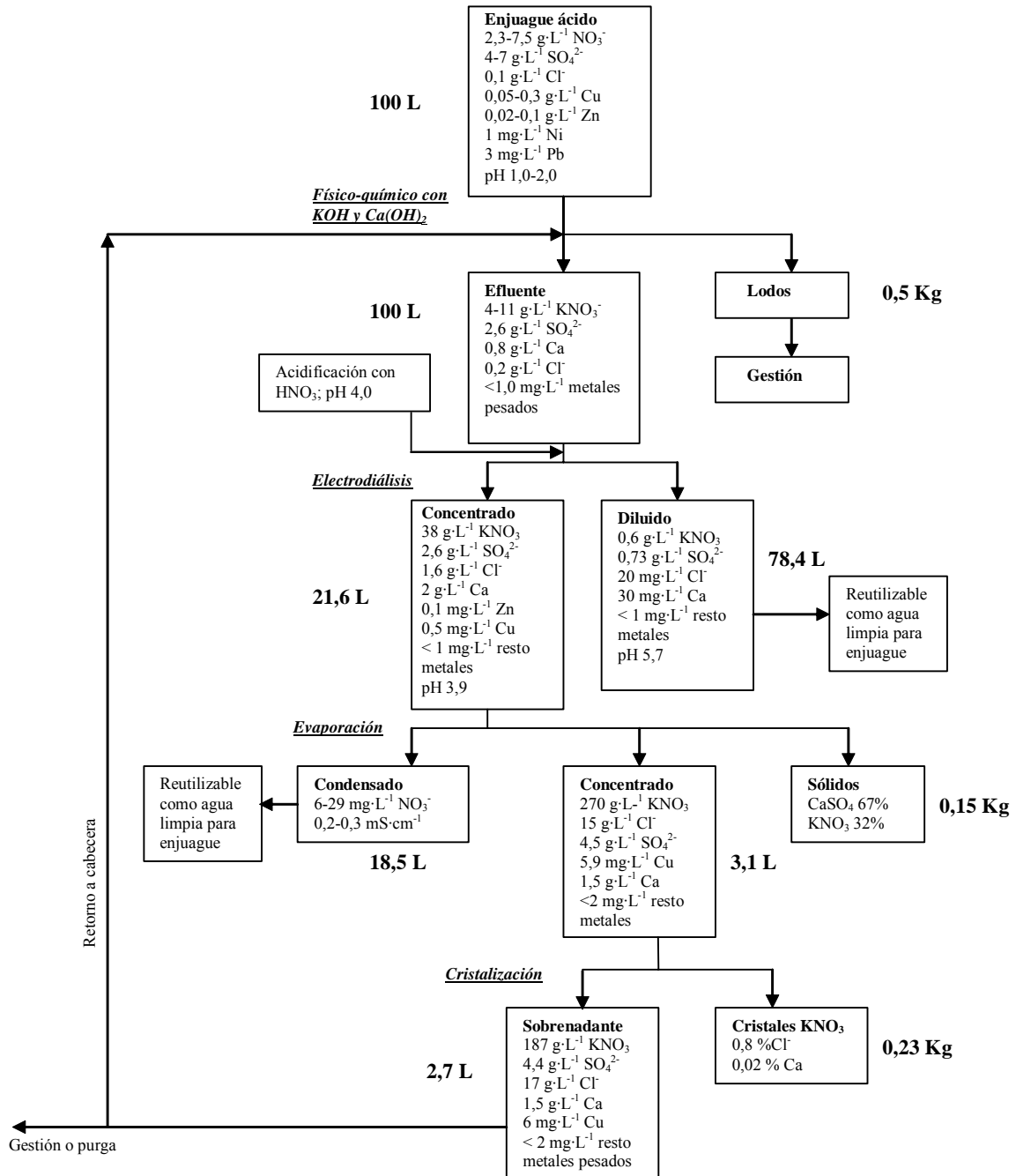


Tabla 3.2.6 Resumen resultados de la secuencia de tratamiento para el enjuague sulfo-nítrico.

3.3 ESTUDIO COMPARATIVO DE COSTES

3.3.a Premisas generales

Se ha de enfatizar que este estudio es meramente orientativo. Los experimentos se han diseñado para una fase inicial en la que han intervenido equipos muy lejanos a lo que sería una escala real. Recordemos y aclaremos que el objetivo inicial y principal de este proyecto era la obtención del producto y no la obtención del producto de forma rentable. No obstante los datos económicos obtenidos pueden ser útiles para el diseño de futuras experiencias que optimicen la secuencia de tratamiento.

El coste de mercado del fertilizante comercial es **0,437 €Kg⁻¹**, independientemente que se trate de producto granulado (o atomizado) o en polvo. Esto significa que el tamaño de los cristales no afecta a la calidad del producto, lo que simplifica la problemática de las etapas de cristalización en cualquier proceso para su obtención. En relación a este coste hay que destacar la gran dificultad existente para su comparación directa frente a un proceso de tratamiento de agua residual con reciclaje en el que el fertilizante es un subproducto del mismo. Existen las siguientes limitaciones:

- El proceso no sólo genera un subproducto valorizable sino un efluente tratado con calidad para ser reutilizado. Por tanto, el coste del proceso no puede ser totalmente asignado a la obtención del fertilizante. Tampoco es fácil asignar un factor que pondere la obtención de ambos productos. La realidad es que no hay etapas de proceso puras que separen ambas funciones.
- Por otra parte, la obligación de tratar los vertidos generados en una actividad industrial impide repercutir el coste del proceso en el coste del subproducto que se obtenga. Más bien el valor de mercado de este subproducto debería descontarse del coste del proceso de tratamiento para obtener un coste real del tratamiento del efluente. Obviamente este enfoque es muy diferente al que estamos persiguiendo.

- Quizá una valoración más aproximada del coste del subproducto sería estimar el coste del tratamiento del vertido sin obtención de subproducto y con obtención. Por diferencia se podría obtener el coste del subproducto. Sin embargo, la capacidad de reutilización del agua va ligada a la obtención de subproducto por lo que se hace difícil separar este factor, como ya se ha mencionado.

El estudio sobre el baño de ácido nítrico agotado no se realiza por la escasa viabilidad técnica del mismo. A pesar de que la obtención de fertilizante de este baño es relativamente sencilla, existen varios inconvenientes para el tratamiento exclusivo del mismo atendiendo a las tecnologías empleadas:

- Pequeño volumen en relación a los caudales de enjuague que le suceden.
- Generación puntual, lo que acentúa la baja relación respecto al volumen de enjuagues.
- La precipitación directa de KNO_3 en la etapa de coagulación-floculación junto a los lodos metálicos dificulta la separación del fertilizante, haciendo necesaria una etapa adicional de separación de sólidos si se deseara recuperar esta fracción.

Todos estos condicionantes hacen más sencillo proceder a una dosificación lenta de este efluente sobre el efluente procedente del enjuague de ácido nítrico o sulfo-nítrico. De esta manera se concentra parcialmente el efluente a tratar con la ventaja de requerir menores factores de concentración y se aprovecha con mayor eficiencia los recursos contenidos en el baño agotado.

Así, sólo se van a estimar los costes de proceso para cada uno de los dos tipos de enjuague, bajo las siguientes consideraciones generales:

- La evaluación del coste de cada etapa se realiza principalmente bajo estándares asociados a las mismas, y en menor medida a través de datos directos obtenidos de los ensayos.

- Se partirá de una instalación de tratamiento de superficies que dispone de una planta que genera un promedio de $1 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ de enjuague de ácido nítrico y de enjuague de ácido sulfo-nítrico durante 24 horas al día.
- Todas las etapas de tratamiento tienen lugar en la misma instalación. Esta premisa conlleva unos costes de inversión seguramente inviables para conseguir una amortización adecuada de la misma. En un hipotético caso real, y debido a la baja producción de efluente sería más conveniente externalizar alguna etapa de modo que funcionara como unidad móvil, dándole un tiempo de servicio mayor.

3.3.b Resultados del estudio

3.3.b.1 Enjuague de ácido nítrico

A continuación se muestra el análisis de costes para cada una de las etapas implicadas.

- Coagulación-floculación:

Las premisas a tener en cuenta para el cálculo son las siguientes (tabla 3.3.1):

- Dosificación coagulante: $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de Fe en forma de FeCl_3 .
- Dosificación floculante aniónico: $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Dosificación de KOH, $25 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}$ de producto al 40 % (p/v).
- Floculante catiónico $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ sobre la corriente de fangos que puede representar el 15 % del caudal de alimentación, es decir, unos $150 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$.
- Agitación reactor coagulación y floculación. Se estima suficiente tiempos de retención de 30 minutos, lo que supone disponer de 2 reactores de $0,5 \text{ m}^3$. Dado que se trata de depósitos pequeños la potencia necesaria puede rondar los 0,1 Kw.
- Producción de lodos. Estimada a partir del contenido de metales en el influente. Su conversión a la molécula de hidróxido correspondiente y proporcionando a este lodo un 30 % de sequedad se llega a un valor de $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.

- Desplazamiento del influente teniendo en cuenta una altura de bombeo de 5 m.c.a. y unas pérdidas de carga de 10 m.c.a.
- Bombeo de la línea de fangos a 6 bar hacia filtro prensa.
- Neutralización del efluente tratado con HNO_3 hasta pH 4,0 con $0,5 \text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$ de ácido nítrico al 60 % (p/v).

ENJUAGUE DE ÁCIDO NÍTRICO: COAGULACIÓN-FLOCULACIÓN						
Concepto	Desglose	Consumo / producción	Unidades	Precio unitario (€por L, Kg o Kwh)	Coste (€d⁻¹)	Coste (€m⁻³)
Reactivos	Coagulante, FeCl₃ 40 % (p/v)	0,73	L/h	0,17	3	0,124
	Hidróxido potásico, 40 % (p/v)	25	L/h	0,30	180	7,5
	HNO₃ 60 % (p/v)	0,25	L/h	0,22	1,3	0,003
	Floculante aniónico	0,001	Kg/h	2,63	0,06	0,055
	Floculante catiónico	0,002	Kg/h	2,63	0,13	0,005
Gestión Residuos	Lodos	10	Kg/h	0,18	43,2	1,8
Energía	Desplazamiento efluente	0,07	Kwh·h ⁻¹	0,10	0,17	0,007
	Agitación y mezcla	0,1	Kwh·h ⁻¹	0,10	0,24	0,01
	Bombeo fango a deshidratación.	0,03	Kwh·h ⁻¹	0,10	0,07	0,003
TOTAL					228	9,50

Tabla 3.3.1 Costes asociados a la etapa de coagulación-floculación para el tratamiento del efluente procedente del enjuague de ácido nítrico.

– Electrodiálisis

Según los datos reales correspondientes a la experiencia sobre el funcionamiento de plantas de tamaño medio y grande de desalación ($500-10.000 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$) se establecen los siguientes supuestos aplicados al caso de estudio (Ibáñez J A y cols., 1997 y WRCSA, LDE y AWWARF, 1999):

- Vida media de las membranas: 7-10 años. Coste asociado al cambio: **$0,06 \text{ €m}^{-3}$ de efluente alimentado.**
- Frecuencia de la limpieza: 8-12 meses. Coste no cuantificado debido a su difícil estimación.
- Presión de entrada 4-6 bar.
- Energía celda: $0,57 \text{ Kwh} \cdot \text{m}^{-3} \cdot 1000 \text{ ppm}^{-1}$. Coste: **$0,38 \text{ €m}^{-3}$ de efluente alimentado** extrayendo 6600 ppm de salinidad a la corriente de diluido.
- Energía bombeo: $0,5 \text{ Kwh} \cdot \text{m}^{-3}$. Asumiendo un coste de $0,1 \text{ €} \cdot \text{Kwh}^{-1}$ tenemos **$0,05 \text{ €m}^{-3}$ alimentación.**
- Vida media de los electrodos: 5 años. Coste no cuantificado.

La suma de los conceptos cuantificados para el caso que nos ocupa da lugar a un coste de **$0,49 \text{ €m}^{-3}$ alimentado o $11,76 \text{ €d}^{-1}$.**

Los datos tomados como referencia (plantas de $500-10.000 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$) quedan un tanto alejados de una planta como la que se ha planteado en las premisas, con un caudal de $24 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$. Sin embargo, también es conocida la tendencia exponencial negativa de los costes frente al caudal de tratamiento de la instalación con este tipo de tecnología. Este hecho nos lleva a estimar, siempre de modo orientativo, que el coste de explotación real en nuestro caso puede estar en un orden de magnitud por encima de lo visto anteriormente, dejando así los valores de coste en **117 €d^{-1} y $4,9 \text{ €m}^{-3}$ alimentado** para la planta en estudio.

- Evaporación a vacío.

Dependiendo del sistema de evaporación utilizado los costes asociados al intercambio de calor pueden ser considerablemente diferentes. A priori un sistema de termocompresión mecánica podría ser eficaz, ya que con él es posible llegar a concentrados que representen el 5-10 % del volumen inicial de influente. Así, consumos energéticos de 100 Kwh·m⁻³ de condensado son habituales para esta tecnología.

En una hora se alimentarían 143 L de influente procedente del concentrado de la etapa de electrodiálisis. Se obtendrían como condensado 132 L y 27 L de sobrenadante después de extraer los cristales, manteniendo los valores de la etapa experimental. Así, el consumo energético puede considerarse de 13,2 Kw o 92,3 Kwh·m⁻³ alimentado. Estos valores traducidos a costes son: **31,7 €d⁻¹** y **9,23 €m⁻³ alimentado**.

Considerando inicialmente que el sobrenadante es un residuo que se ha de gestionar como residuos peligroso a un coste de **180 €m⁻³**, el coste generado por su retirada es de **13 €d⁻¹**.

- Separación y lavado de los cristales.

La cuantificación de esta etapa es impredecible. Sería necesaria una etapa de separación sólido-líquido y un posterior lavado, en el caso de considerarlo necesario. Las opciones pueden ser muy variadas lo que conduce a unos costes muy diferentes:

Una posible configuración sería utilizar un hidrociclón y posterior ascenso a través de un tornillo sin fin al que se le alimentara la disolución de limpieza (si fuese necesaria) desde una distancia intermedia. De ese modo una parte del tornillo se utiliza para el ascenso y lavado y una segunda parte para el ascenso y secado hasta su deposición en la cuba de recogida.

En caso de ser necesario el lavado de cristales es previsible que suponga unos costes significativamente inferiores a los de cualquiera de las etapas anteriores. Este hecho se justifica por dos motivos: únicamente se trata de consumos eléctricos asociados al desplazamiento de los cristales y la solución de limpieza y el volumen de cristales obtenidos representa una fracción muy pequeña del caudal de influente inicial.

El coste global del tratamiento según la secuencia experimental realizada y la configuración propuesta es la siguiente (tabla 3.3.2):

Etapa	Caudal alimentación (m ³ ·h ⁻¹)	Coste (€m ⁻³ alimentado)	Coste (€m ⁻³ influente)	Coste (€d ⁻¹)
Coagulación floculación	1,000	9,50	9,50	228
Electrodialisis	1,000	4,90	4,90	118
Evaporación a vacío	0,143	9,23	1,32	32
Gestión purga	0,003	180	0,54	13
TOTAL			16,18	388

Tabla 3.3.2 Costes asociados a la etapa de coagulación-floculación para el tratamiento del efluente procedente del enjuague de ácido nítrico.

Con el coste de explotación asociado al tratamiento de **1 m³ de influente** se obtendría:

- 0,857 m³ de efluente diluido procedente de la etapa preconcentración de electrodiálisis con calidad suficiente para ser reutilizada, lo que representaría una tasa del 85,7 % de reutilización.
- 7 Kg de KNO₃ de calidad similar a la del fertilizante comercial o 5 Kg de calidad superior si se procede a la etapa de lavado. El valor económico de mercado de este producto sería de 3 €.

- 0,132 m³ de condensado con una calidad pobre que debería ser reintroducida en la etapa de preconcentración (explicación en sección 3.4 Discusión).
- 0,003 m³ con alto contenido en aniones solubles como cloruros y sulfatos que se deberían purgar y gestionar. En este sentido no existen datos para cuantificar el volumen mínimo necesario de purga sin comprometer la calidad de los cristales y de los efluentes a recuperar.
- Total cumplimiento de la legislación vigente en materia de vertidos y residuos.

3.3.b.2 Enjuague de ácido sulfo-nítrico

La elaboración de los costes de esta secuencia sigue los mismos patrones que los vistos en el caso del enjuague de ácido nítrico. En este caso la configuración propuesta difiere en algunas etapas debido a la presencia de CaSO₄ y a la necesidad de su separación frente al KNO₃.

- Coagulación floculación:

Las premisas a tener en cuenta son las siguientes (tabla 3.3.3):

- Dosificación coagulante: 100 mg·L⁻¹ de Fe en forma de FeCl₃.
- Dosificación floculante aniónico: 1 mg·L⁻¹.
- Dosificación de KOH, 4,3 mL·L⁻¹ de producto al 40 % (p/v).
- Dosificación Ca(OH)₂, 3,5 g·L⁻¹ de producto puro sólido.
- Floculante catiónico 10 mg·L⁻¹ sobre la corriente de fangos que puede representar el 15 % del caudal de alimentación, es decir, unos 150 L·h⁻¹.
- Agitación reactor coagulación y floculación. Se estima suficiente tiempos de retención de 30 minutos, lo que supone disponer de 2 reactores de 0,5 m³. Dado que se trata de depósitos pequeños la potencia necesaria puede rondar los 0,1 Kw.
- Producción de lodos. Estimada a partir del contenido de metales en el influente. Su conversión a la molécula de hidróxido correspondiente y proporcionando a este lodo un 30 % de sequedad se llega a un valor de 5 g·L⁻¹.

- Desplazamiento del influente teniendo en cuenta una altura de bombeo de 5 m.c.a. y unas pérdidas de carga de 10 m.c.a.
- Bombeo de la línea de fangos a 6 bar hacia filtro prensa.
- Neutralización del efluente tratado con HNO₃ hasta pH 4,0 con 0,5 mL·L⁻¹ de ácido nítrico al 60 % (p/v).

ENJUAGUE DE ÁCIDO SULFO-NÍTRICO: COAGULACIÓN-FLOCULACIÓN						
Concepto	Desglose	Consumo / producción	Unidades	Precio unitario (€por L, Kg o Kwh)	Coste (€d ⁻¹)	Coste (€m ⁻³)
Reactivos	Coagulante, FeCl ₃ 40 % (p/v)	0,25	L /h	0,17	3	0,124
	Ca(OH) ₂	3,5	Kg/h	0,17	14,2	0,595
	Hidróxido potásico, 40 % (p/v)	4,3	L/h	0,30	31	1,290
	HNO ₃ 60% (p/v)	0,8	L/h	0,22	4,2	0,176
	Floculante aniónico	0,001	Kg/h	2,63	0,06	0,003
	Floculante catiónico	0,002	Kg/h	2,63	0,13	0,005
Gestión Residuos	Lodos	5	Kg/h	0,18	21,6	0,900
Energía	Desplazamiento efluente	0,07	Kwh/h	0,10	0,17	0,007
	Agitación y mezcla	0,1	Kwh·h ⁻¹	0,10	0,24	0,010
	Bombeo fango a deshidratación.	0,03	Kwh·h ⁻¹	0,10	0,07	0,003
TOTAL					74,7	3,11

Tabla 3.3.3 Costes asociados a la etapa de coagulación-floculación para el tratamiento del efluente procedente del enjuague de ácido nítrico.

– Electrodiálisis

Dado que el coste calculado para esta etapa es puramente teórico se utilizará el mismo valor que en el caso del enjuague de ácido nítrico. Los valores de coste quedarían estimados en **117 €d⁻¹** y **4,9 €m⁻³** para la planta en estudio.

– Evaporación a vacío.

Bajo el mismo criterio se utiliza un consumo energético de 100 Kwh·m⁻³ de condensado. En una hora se alimentarían 216 L de influente procedente del concentrado de la etapa de electrodiálisis. Se obtendrían como condensado 185 L, manteniendo los valores de la etapa experimental. Así el consumo energético puede considerarse de 18,5 Kw o 85,6 Kwh·m⁻³ alimentado. Estos valores traducidos a costes representan **44,4 €d⁻¹** y **8,62 €m⁻³ alimentado**.

– Cristalización por enfriamiento.

La estimación del consumo energético mínimo necesario se puede realizar a través del cálculo aproximado del balance de energía aplicado a la disolución utilizada en la fase experimental. Para ello se utilizan los siguientes datos y supuestos:

- Temperatura exterior: 22 °C.
- Temperatura del efluente a tratar: 22 °C.
- Temperatura de cristalización: 5 °C.
- Entalpía de cristalización del KNO₃: -34,9 KJ·mol⁻¹ o 350 J·g⁻¹.
- Calor específico de la disolución aproximada a la del agua pura: 4,18 J·°C⁻¹·g⁻¹.
- No se contemplan las pérdidas de energía asociada al intercambio de calor del reactor con la atmósfera.
- Rendimiento energético del sistema frigorífico: 40 %.

- La energía utilizada en el bombeo de influente, agitación del reactor y extracción de los cristales se considera despreciable frente al consumo energético en la fase de enfriamiento.

La ecuación a aplicar para calcular la cantidad de energía necesaria para obtener 76 g de cristales a partir de 1 L de influente (o aproximadamente 1000 g) es la siguiente:

$$Q = (T_o - T_f) \cdot C_p \cdot m + \Delta H_c \cdot m_{KNO_3} = 71.060 + 26.600 = 97.660 \text{ J} = 0,0271 \text{ Kwh.}$$

donde:

Q: Energía calorífica, J.

To: Temperatura inicial del influente, °C.

Tf: Temperatura final del influente o efluente, °C.

Cp: Calor específico, J·°C⁻¹·g⁻¹.

m: masa de influente a enfriar, g.

ΔHc: Entalpía de cristalización, J·g⁻¹.

mKNO₃: masa de cristales, g.

Finalmente, teniendo en cuenta que el caudal de trabajo ronda los 31 L·h⁻¹ y aplicando el rendimiento del sistema frigorífico el consumo mínimo de energía es de 2,1 Kwh. Este valor supone **0,21 €h⁻¹** y **67,74 €m⁻³ alimentado**.

El coste global del tratamiento según la secuencia experimental realizada y la configuración propuesta es la siguiente (tabla 3.3.4):

Etapa	Caudal alimentación (m ³ ·h ⁻¹)	Coste (€m ⁻³ alimentado)	Coste (€m ⁻³ influente)	Coste (€d ⁻¹)
Coagulación floculación	1,000	3,11	9,42	76,6
Electrodiálisis	1,000	4,90	4,90	118
Evaporación a vacío	0,143	8,62	1,32	29,6
Cristalización	0,031	67,74	2,10	50,4
Gestión purga	0,027	180	4,86	117
TOTAL			16,20	389

Tabla 3.3.4 Costes asociados a la etapa de coagulación-floculación para el tratamiento del efluente procedente del enjuague sulfo-nítrico.

Con el coste de explotación asociado al tratamiento de **1 m³ de influente** se obtendría:

- 0.969 m³ de efluente tratado con alta calidad para su reutilización o vertido. Este volumen se obtiene en dos puntos; 0,784 m³ de efluente diluido procedente de la etapa preconcentración de electrodiálisis y 0,185 m³ de condensado del evaporador con una alta calidad para ser reutilizada. Por tanto la tasa de reutilización total supone un 96,9 %.
- 2,3 Kg de KNO₃ de calidad similar a la del fertilizante comercial El valor económico de mercado de este producto sería de 1 €.
- 1,5 Kg de CaSO₄ mezclado con KNO₃, con un valor económico seguro, aunque impreciso por la mutua contaminación.
- 0,027 m³ con alto contenido en aniones solubles como cloruros y sulfatos que se deberían purgar y gestionar, si bien parcialmente este volumen puede ser retornado a alguna etapa de cabecera para la recuperación de parte del KNO₃ que contiene sin contaminar el proceso.
- Total cumplimiento de la legislación vigente en materia de vertidos y residuos.

3.4 DISCUSIÓN

- **Aspectos técnicos**

En algunos ensayos se han producido circunstancias que a continuación se comentan, y que completan el significado de los resultados obtenidos.

Las pruebas de coagulación-floculación revelan en todos los casos que el uso de KOH proporciona rendimientos de eliminación similares a los que da lugar el uso de NaOH utilizando valores de pH iguales. Este hecho, revela la analogía funcional de estos agentes, a diferencia de otros agentes como el Ca(OH)_2 , Mg(OH)_2 o CaCO_3 (Hartinger L, 1994).

En los ensayos de preconcentración mediante electrodiálisis del enjuague de ácido sulfo-nítrico, la limpieza de las membranas tras el quinto ensayo, además de eliminar las sales de sulfato cálcico incrustadas, ha mejorado las propiedades de flujo de iones, ya que a igual potencial aplicado circula en torno a un 20 % más de intensidad. Este hecho ha disminuido el efecto de polarización sobre las membranas, lo que justifica la mejora en la calidad de la corriente de diluido obtenido en los 3 últimos ensayos.

El condensado procedente de la etapa de evaporación del enjuague de ácido nítrico presenta unos valores anormalmente altos en salinidad. Cabe pensar que el equipo experimental no haya evitado en algún momento del ensayo la fuga de arrastres mezclándose con el verdadero condensado. No existe una diferencia significativa en la composición del efluente a tratar con el procedente del enjuague de ácido sulfo-nítrico que justifique la inercia natural a la fuga de sales sólo en el primer caso y no en el segundo. Si la hipótesis de los arrastres fuera cierta y la calidad del condensado fuera similar a la obtenida en el ensayo con el enjuague de ácido sulfo-nítrico esta corriente sería reutilizable directamente o tendría la calidad suficiente para ser vertida a cauce público.

Respecto a los resultados obtenidos el permeado contiene las sales correspondientes a lo que esta tecnología permite, debido principalmente a la permeabilidad de las membranas a

dichas sales, lo que lleva a que su concentración en la corriente de permeado sea proporcional a la concentración en la zona de rechazo, la cual es muy elevada en los momentos finales del ensayo.

- **Aspectos conceptuales e integradores.**

A la vista de los resultados obtenidos cabe introducir algunas hipótesis o comentarios sobre posibilidades en torno a las diferentes corrientes obtenidas en cada etapa de tratamiento. Una disposición adecuada de las diferentes corrientes: las que pueden ser reutilizadas, las que pueden ser retornadas a algún punto de la secuencia de tratamiento y las que han de ser purgadas; puede optimizar el nivel de valorización y la eficiencia de la secuencia de tratamiento.

En este sentido ya se han trazado algunas directrices en la sección **3.2.4 Resumen de los resultados experimentales**. Ahora se realiza una valoración más profunda.

- Baño agotado.

El tratamiento directo presenta unos inconvenientes que ya han sido enumerados en el apartado correspondiente al estudio comparativo de costes **3.3.a Premisas generales**. Como alternativa se sugiere introducir el baño agotado en la línea de enjuague de ácido nítrico. Consistiría en dosificar el baño agotado a un caudal mínimo constante calculado en función del volumen y de la frecuencia de generación puntual de este vertido. Si la concentración de KNO_3 en el enjuague resultante fuese significativamente mayor, se podrían mejorar los costes del proceso. En ese caso la etapa de preconcentración podría tener menor peso o incluso ser anulada, entrando el efluente directamente en la etapa de evaporación a vacío. Según los cálculos realizados en el estudio económico la etapa de evaporación es aparentemente más cara, sin embargo, hay que tener presente que es un coste asociado al volumen de agua extraído del efluente a tratar e independiente de la concentración de sales, por lo cual no debería suponer cambio alguno respecto a lo calculado en el caso de introducir el baño de ácido nítrico agotado. Por otra parte la etapa de electrodiálisis es aparentemente más económica, pero se ha de tener en cuenta que el

coste es proporcional a la cantidad de sales que se desea extraer del efluente. Por tanto basta con que el efluente procedente de la etapa de coagulación-floculación duplique su concentración en sales con el aporte procedente del baño agotado para que el coste de tratamiento por m³ de la electrodiálisis y la evaporación a vacío se iguallen, lo que anularía la necesidad de utilizar la primera de ellas.

- Enjuagues nítrico y sulfo-nítrico.
- En las dos secuencias de tratamiento de enjuagues aparecen dos corrientes con un bajo contenido en sales, el diluido procedente de la electrodiálisis y el condensado procedente de la evaporación a vacío. Estas corrientes son las que dan peso a la secuencia y dicen si ésta utiliza tecnologías limpias o no, en función de la calidad de estas corrientes y la posibilidad de ser reutilizadas. Los resultados para ambas secuencias han sido dispares. En el caso del enjuague sulfo-nítrico ambas corrientes son de elevada calidad y esto permite su reutilización directa en proceso e incluso su vertido a cauce público. Sin embargo, para el enjuague con ácido nítrico se obtiene un condensado, del proceso de evaporación a vacío, de baja calidad, con un alto contenido en KNO₃. Este resultado es extraño, ya que no es razonable que la tecnología empleada destile sales inorgánicas, a no ser que se produzcan arrastres no controlados. Por ello, suponiendo que este resultado negativo sea anómalo, y justificable por problemas técnicos durante la realización del ensayo, la secuencia planteada es todo un éxito, ya que la reutilización alcanza un 98.9 %. En el peor de los casos, y suponiendo que el resultado obtenido en el condensado mencionado sea normal cabe la posibilidad de establecer una mezcla de esta corriente con la de diluido de la electrodiálisis, lo que permitiría reducir considerablemente la concentración de sales y dotar a la mezcla de la capacidad para su reutilización, aunque no para un vertido a cauce público.
- La obtención de cristales de KNO₃ en el enjuague de ácido nítrico, tras el enfriamiento hasta temperatura ambiente del concentrado procedente de la etapa de evaporación a vacío, supone la generación de un sobrenadante muy concentrado en KNO₃, 400 g·L⁻¹, y también en metales pesados y otros iones, como sulfatos, cloruros

y calcio. La purga y gestión como residuo peligroso de todo o parte de este efluente debe estar presente. El uso de una etapa de cristalización por enfriamiento sobre él podría generar un mayor grado de extracción de KNO_3 , lo que podría ser más rentable que la propia gestión como residuos peligroso a pesar del sobre coste añadido por la operación de cristalización.

- Cabe la posibilidad, para ambos tipos de enjuague, de conducir a cabecera de proceso la purga. Las repercusiones de este hecho son:
 - a. El aumento de la concentración en KNO_3 del efluente a tratar, lo que merece consideraciones a favor del proceso global similares a las mencionadas con el aporte del baño agotado de ácido nítrico, eso sí, con la salvedad de que ahora se trata de una corriente con pH neutro, lo que no supone un sobre coste en el consumo de agentes alcalinos.
 - b. Incremento de las concentraciones de iones sulfato, calcio y cloruro en el efluente a tratar. En el caso del enjuague sulfo-nítrico, este hecho no supone mayor problema, ya que el propio proceso de coagulación-floculación y evaporación contemplan la eliminación del sulfato de calcio. Sin embargo, en el caso del enjuague de ácido nítrico esta aportación implica un cambio en la naturaleza y composición del efluente a tratar, adquiriendo concentraciones de estos iones similares a las del enjuague de ácido sulfo-nítrico y requiriendo la misma secuencia de tratamiento. Esto llevaría a una acumulación de los citados iones en el efluente a tratar, perjudicando la reutilización del mismo. Para evitar esta acumulación habría que introducir $\text{Ca}(\text{OH})_2$ como reactivo de depuración en la etapa de coagulación-floculación, así como realizar una evaporación a vacío con extracción de CaSO_4 , y modificar por tanto la secuencia de tratamiento establecida. Quedaría pendiente el seguimiento sobre los cloruros, mucho más solubles que cualquier otra sal, incluso que los nitratos. Por tanto, para evitar una acumulación en el efluente a tratar debería haber una purga periódica con objeto de regular su concentración.

- La validez económica para cada caso podría depender de la organización de las etapas implicadas. El coste de inversión de una instalación completa que contenga todas las etapas de cada secuencia de tratamiento puede ser excesivo para el nivel de utilización de cada una de ellas. Teniendo en cuenta que los procesos dan lugar a la concentración progresiva del efluente, las etapas finales de cada tratamiento han de diseñarse con un dimensionamiento muy pequeño para abordar los pequeños caudales que llegan a las mismas. Este dimensionamiento es generalmente antieconómico y podría ser más rentable externalizar estas etapas, en concreto la etapa de evaporación a vacío y cristalización. Al ser externas daría servicio a distintas empresas del sector. Por tanto, el tratar volúmenes mayores podría rentabilizar la inversión y su explotación. La forma de operar consistiría en tratar secuencialmente los lotes de concentrados generados por cada empresa adscrita al sistema. La situación ideal sería que las empresas estuvieran ubicadas en un mismo polígono o área industrial, de tal modo que el coste asociado al traslado del equipamiento de evapo-cristalización fuera el mínimo posible. En el caso de eliminar la etapa de electrodiálisis, por no ser necesaria como consecuencia de la introducción de las purgas o el baño agotado a cabecera, el dimensionamiento de estas unidades ya no sería tan pequeño y no se tendría que externalizar esta etapa.

- **Aspectos económicos.**

Las etapas de tratamiento mediante coagulación-floculación revelan algunos aspectos interesantes:

- El coste relacionado con el uso de los agentes alcalinos es mayoritario, siendo del 79 % en el caso de enjuague de ácido nítrico y del 60 % en el caso del enjuague de ácido sulfo-nítrico.
- En términos absolutos el coste del tratamiento del enjuague de ácido nítrico es notablemente superior al coste del enjuague de ácido sulfo-nítrico, 9,50 frente a 3,11 €·m⁻³. Este hecho se debe a la adición de lechada de cal en el segundo caso. Dado que el pH de partida y final de ambos efluentes es similar y teniendo en

cuenta que la capacidad tamponante debe ser parecida, el uso de lechada de cal supone la adición de dos grupos OH^- en vez de uno que otorga el KOH . Además de disminuir el consumo de agente alcalino, la lechada resulta notablemente más económica, en torno al 77 %. Por otra parte el volumen de fangos es ligeramente inferior en el segundo caso debido a una menor presencia de metales, si bien este hecho puede ser más aleatorio dependiendo de cómo se desarrolle el lavado de las piezas metálicas en las distintas líneas de proceso. Por tanto, estas tres causas explican la considerable diferencia entre ambos tratamientos.

El coste global de las dos secuencias estudiadas es finalmente similar, en torno a los $16,2 \text{ €}\cdot\text{m}^{-3}$. Existen algunos factores compensatorios que justifican esta coincidencia:

- El coste de la etapa de coagulación-floculación es menor en el caso del enjuague de ácido sulfo-nítrico, consecuencia principalmente del uso de lechada de cal, causado a su vez por la presencia de sulfatos.
- El proceso de evaporación en el caso del enjuague de ácido sulfo-nítrico ha de ser frenado antes de alcanzar el límite de solubilidad del KNO_3 a temperatura ambiente para separar el CaSO_4 precipitado (FCV sulfo-nítrico: 7 frente a FCV nítrico: 22). Este hecho limita la capacidad de cristalización posterior del nitrato potásico, debido a la baja concentración. Este concepto conlleva dos consecuencias: por una parte se requiere de una etapa adicional de cristalización por enfriamiento, lo que conlleva un sobrecoste añadido al proceso, y por otra un rendimiento de valorización menor del KNO_3 , lo que también supone un sobrecoste que no queda reflejado en el estudio económico realizado.
- Esta menor capacidad de concentración en el caso del enjuague de ácido sulfo-nítrico supone la generación de un mayor volumen de sobrenadante final para purgar procedente del proceso de cristalización. Este volumen debe ser gestionado como residuo peligroso, implicando un sobrecoste adicional importante respecto al mismo residuo procedente del proceso sobre el enjuague de ácido nítrico.

3.5 CONCLUSIONES

A continuación se formulan las siguientes conclusiones generales:

La ejecución de este proyecto ha demostrado la viabilidad técnica de los objetivos planteados originalmente, pudiendo extraer como conclusiones generales las siguientes:

1. La obtención de un producto equiparable a un fertilizante comercial (KNO_3) a partir de soluciones procedentes de decapados con nítrico es posible mediante la aplicación de tecnologías limpias.
2. La depuración de los efluentes generados en un proceso de decapado con nítrico mediante combinación de sistemas de tratamiento físico-químico y técnicas de separación, permite obtener, en una tasa superior al 97 %, un agua con un nivel de calidad aceptable para su reutilización en el proceso productivo.

A continuación se enumeran las conclusiones más importantes referidas a cada una de las tres tipologías de muestras ensayadas:

a) Baños agotados de ácido nítrico.

Los baños agotados de decapado con nítrico pueden ser tratados mediante un tratamiento físico-químico en condiciones óptimas de pH y utilizando KOH como álcali. De esta forma se obtiene un efluente libre de metales pesados, y con elevadas concentraciones de nitrato potásico, en torno al 24 %, que ya podría ser utilizado como fertilizante líquido. Junto con el efluente se obtiene también un lodo de hidróxidos metálicos mezclados con grandes cantidades de cristales de KNO_3 .

El hecho de que la mayoría del nitrato potásico se pierda en forma de lodo junto con los hidróxidos metálicos, aconseja como alternativa al tratamiento físico-químico la dosificación lenta del baño agotado junto con el enjuague, siendo tratados conjuntamente. Esta alternativa daría lugar a dos consecuencias interesantes:

1. Mejorar los rendimientos de cristalización en el tratamiento de las aguas de enjuague gracias al incremento de concentración de nitratos en el efluente a tratar.
2. Eliminar las pérdidas de material valorizable (KNO_3) junto a los lodos de depuración.

b) Enjuague posterior a un decapado con ácido nítrico.

La línea de proceso seguida mediante una secuencia de tratamientos físico-químico (KOH), electrodiálisis y evaporación a vacío-cristalización permite la obtención de un 98,9 % de efluente libre de metales y apto para ser reutilizado en el proceso productivo. Independientemente de su reutilización o no, la corriente diluida de la electrodiálisis puede ser vertida directamente a cauce público. Esto supone un 85,7 % del vertido inicial.

Por otra parte, se obtienen aproximadamente 0,7 Kg de KNO_3 por cada 100 L de efluente inicial tratado. La pureza de los cristales es similar a la de un producto comercial.

c) Enjuague posterior a un decapado con una mezcla de ácido nítrico y sulfúrico.

En este caso el proceso es más complejo debido a la presencia de concentraciones elevadas de sulfatos. La secuencia seguida de tratamiento: físico-químico ($\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{KOH}$), electrodiálisis, evaporación a vacío, cristalización permite la obtención de un 96,9 % de efluente depurado libre de metales pesados. En caso de no reutilización un 19 % de este efluente (el procedente de la etapa de evaporación) podría ser vertido directamente a cauce público y el 81 % restante (procedente de la etapa de electrodiálisis) sólo sería apto para verter al sistema de alcantarillado donde los límites exigibles en cuanto a nitratos son más elevados.

Como subproductos se obtienen:

- **Sulfato cálcico/nitrato potásico (relación 67:32)**, en una proporción de 0,15 Kg por 100 L de efluente inicial. Este producto, debido a su composición y pureza

podría tener también una salida como fertilizante y enmienda de determinados suelos.

- **Nitrato potásico**, en una proporción de 0,23 Kg por 100 L de efluente inicial. Este producto presenta características similares a las de un fertilizante comercial.

BIBLIOGRAFÍA

- Adachi A; Kamide M; Kawafune R; Miki N y Kobayashi T.** Removal efficiency of anionic and nonionic surfactants from chemical wastewater by a treatment plant using activated carbon adsorption and coagulation precipitation processes. *Environmental technology*. 1990. Vol. 11 (2): 133-140.
- Allali-Hassani M; Dusart O y Mazet M.** Elimination de micropolluants par adsorption sur charbon actif dans l'eau: cas d'un tensioactif non ionique; influence de co-adsorbats. *Wat. res.* 1990. Vol. 24 (6): 699-708.
- American Society for metal.** *Metals Handbook*. 9th edition. Vol. 5. 1982.
- Ang C C y Abdul A S.** Evaluation of an ultrafiltration method for surfactant recovery and reuse during in situ washing of contaminated sites: laboratory and field studies. *Ground water monitoring and remediation*. 1994. Vol. 14 (3): 160-171.
- Atkins P W.** *Química General*. Barcelona. Ediciones Omega. 1991.
- (AWWA) American Water Works Association.** *Calidad y tratamiento del agua. Manual de suministros de agua comunitaria. Traducción de la 5ª Edición.* McGraw-Hill profesional. 2002.
- AWWA, APHA and WEF.** *Standard Methods for the examination of water and wastewater*. 20th. Baltimore: Andrew D Eaton, Lenore S Clesceri and Arnold E Greenberg. 1998.
- BBC Mundo.** La crisis mundial del agua. www.bbc.co.uk/spanish/especiales/agua/default.stm. 2002.
- Buriel F y Lucena F.** *Química Analítica Cualitativa*. 12º Edición. Madrid. Paraninfo. 1985.
- Cecen F.** Physicochemical and biological treatability studies on surfactant wastewaters. *Water science and technology*. 1992. Vol. 26 (1 & 2): 377-386.
- (CEDEX) Centro de estudios y experimentación de obras públicas.** *Libro blanco del agua*. Madrid. CEDEX. 1999.
- Cerveró M.** Situación medioambiental del sector metalmecánico. *Ecoboletín*. Femeval. 2001.

- Chapman-Wilbert, M; Pellegrino J y Zydney A.** Bench scale testing of surfactant modified reverse osmosis/nanofiltration membranes. *Desalination*. 1998. Vol. 115 (1): 15-32.
- Clif R.** Clean Technology-An introduction. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 1995. Vol. 62: 321-326.
- Constantin H y Fick M.** Influence of C-sources on the denitrification rate of a high-nitrate concentrated industrial wastewater. *Water research*. 1997. pp. 583-589.
- Constantin H, Raoult S, Montigny W y Fick M.** Denitrification of concentrated industrial wastewater: Microorganism selection and kinetic studies. *Environ.-technol.* 1996. Vol. 17: 831-840.
- Cook K A.** Degradation of the non ionic surfactant dobanol 45-7 by activated sludge. *Water research*. 1979. Vol. 13 (3): 259-266.
- Costaz P; Miquel J y Reinbold M.** Simultaneous electroflotation and disinfection of sewage. *Water research*. 1983. Vol. 17 (3): 255-262.
- Crespi M.** Optimización de la depuración fisicoquímica en efluentes textiles, completándola con procesos biológicos. *Tecnología del agua*. 1999. Vol. 195: 18-28.
- Crespi M y Gutiérrez M C.** Tratamiento electroquímico de efluentes coloreados. *Revista de la industria textil*. 1995. Vol. 331: 90-93.
- Crespi M y Huertas J A.** Industria Textil: ¿depuración biológica o fisicoquímica? *Revista de la industria textil*. 1985. Vol. 233:43-61.
- Crespi M, Valdeperas J y Sánchez J.** Posibilidad de reciclar las aguas residuales textiles después de un tratamiento biológico con carbón activado. *Tecnología del agua*. 1986. Vol. 25: 45-53
- Degrémont.** *Water Treatment Handbook*. 6th Edition. Paris Degrémont. Water and the environment. 1991.
- De Rudolfs W.** *Industrial Wastes*. New York. Reinhold Publishing Corp.1953.
- DiGiano F A y Natter A S.** Disperse dye-carrier interactions on activated carbon. *Journal WPCF*. 1977. 235-244.

Directiva 76/464/CEE del consejo, de 4 de mayo de 1976, relativa a la contaminación causada por determinadas sustancias peligrosas vertidas en medio acuático de la comunidad.

Directiva 91/271/CEE, del consejo, de 21 de mayo, sobre el tratamiento de las aguas residuales urbanas.

Directiva del Consejo de 10 de marzo de 1986 por la que se modifica la Directiva 73/404/73 referente a la aproximación de las legislaciones de los Estados miembros en materia de detergentes, 86/94/CEE.

Directiva del Consejo de 22 de noviembre de 1973 referente a la aproximación de las legislaciones de los Estados miembros en materia de detergentes, 73/404/73.

Dronkina R V y Drako I V. Electrochemical technology of fluorine removal from underground and waste waters. Journal hazard. mater. 1994. Vol. 37 (1).

Eckenfelder W W y Quirk T P. Scale-Up of Activated Sludge and Trickling Filter Processes. Scale-Up of Water and Wastewater Treatment Processes. Butterworth, Boston. 1983

Edeline F. L'épuration physico-chimique des eaux. 2^o édition. Liege. CEBEDOC. 1992.

El Mundo. Río Sobreexplotado. El Ebro, como muchos otros ríos de España, no está siendo tratado como el ecosistema que es. Mora d'Ebre. 13/01/02.

El País. La contaminación afecta al 62 % de los ríos del País Vasco. Bilbao. 10/10/02.

EPA. CURE electrocoagulation technology. Ohio. General Environmental Corporation. 1998.

Esipovich L Y. A method of calculating the optimal parameters of an electrocoagulator in a waste water treatment system. Soviet journal of water chemistry and technology. 1988. Vol. 10 (4): 12-18.

Estrela T; Marcuello C y Dimas M. Las aguas continentales en los países mediterráneos de la Unión Europea. Madrid. CEDEX, Ministerio de Fomento y Ministerio de Medioambiente. 2000.

Faña JN. Ríos Contaminados. Causas. Ambiente Ecológico WWW. www.ambiente-ecológico.com/revist57b.htm. 2002.

- Fedotiev N P y Grilijes S Y.** Electropulido y anodización de metales. Ed. Gustavo Gili S.A. 1972.
- Francés J; Soriano I, Bernabeu J P; Figueres S; Serna A y Zamberlan G. (1)** Planificación y clasificación de los procesos textiles según su contaminación. Alcoy. Asociación de Investigación de la Industria Textil. 1998.
- Francés J; Soriano I, Bernabeu J P; Figueres S; Serna A y Zamberlan G. (2)** Propuesta de mejoras de los procesos individualizados de las empresas. Alcoy. Asociación de Investigación de la Industria Textil. 1998.
- Francés J; Soriano I, Bernabeu J P; Figueres S; Serna A y Zamberlan G. (3)** Propuesta de mejoras de los procesos productivos aplicables en cada empresa. Alcoy. Asociación de Investigación de la Industria Textil. 1998.
- Gadelle F; Koros W J y Schechter R S.** Ultrafiltration of surfactant and aromatic/surfactant solutions using ceramic membranes. *Industrial and engineering chemistry research*. 1996. Vol. 35 (10): 3687-3696.
- García-Delgado R A; Cotoruelo L M y Rodríguez J J.** Adsorption of anionic surfactant mixtures by polymeric resins. *Separation science and technology*. 1992. Vol. 27 (8 & 9): 1065-1076.
- Gerike P y Fischer W K.** Surfactant quaternary ammonium salts in aerobic sewage digestion. *Water research*. 1978. Vol. 12 (12): 1117-1122.
- Giaavazzi P.** Reciclado de aguas residuales en la industria textil. *Revista de química textil*. 2000. N°. 147: 79-82.
- Gladkii A I; Sokol E Y y Gapunina M Y.** Evaluation of effectiveness of batch and continuous electrocoagulators. *Soviet journal of water chemistry and technology*. 1991. Vol. 13 (8): 745-748.
- Gorodobykh V E; Obratsov S V; Kaplin A A; Khakhanina T I; Klyueva T B y Mordvinova N M.** Removal of various heavy metals from water by electrocoagulation using asymmetrical alternating current. *Soviet journal of water chemistry and technology*. 1988. Vol. 10 (2): 81-84.
- Groso G.** El carbón activado granular en el tratamiento del agua. México: Aconcagua Ediciones y Publicaciones. 1997.

- Gutiérrez M C y Crespi M.** A review of electrochemical treatments for colour elimination. JSDC. 1999. Vol. 115: 342-345
- Gutiérrez M C; Pepió M y Crespi M.** Electrochemical continuous decolourization of effluents containing reactive dyes. Textile dyeing and finishing in the 21st century. 18th IFATCC Congress, Copenhagen. 1999.
- Hales S G; Watson G K; Dodgson K S y white G F.** A comparative study of the biodegradation of the surfactant sodium dodecyltriethoxy sulphate by four detergent degrading bacteria. Journal of general microbiology. 1986. Vol. 132 (4): 953-961.
- Hartinger L.** Handbook of effluent treatment and recycling for the metal finishing industry. USA. 2nd Edition. Finishing Publications LTD. 1994.
- Helt J E y Larson M A.** Effects of temperature on the crystallization of potassium nitrate by direct measurement of supersaturation. AIChE Journal. 1977. Vol. 23 (6): 822-830.
- Hidaka H; Nohara K; Oishi K; Zhao J; Serpone N y Pelizzetti E.** Photodegradation of surfactants. XV: Formation of SO_4^{2-} ions in the photooxidation of sulfur containing surfactants. Chemosphere. 1994. Vol. 29 (12): 2619-2624.
- Ibáñez J A, Berná L M y Valerdi R.** Desalación por membranas. 1^o edición. Murcia. DM. 1997.
- Instituto nacional de estadística** (Gabinete de prensa, 8 de marzo), 2001. www.ine.es.
- Instituto Nacional de estadística**, 2003. www.ine.es.
- Ionics, Inc.** Case Study: integrating membrane processes with evaporation to achieve economical zero liquid discharge at the Doswell combined cycle facility. 1994.
- Ionics, Inc.** Worldwide Headquarters: Reducir la salinidad de aguas depuradas urbanas para su reutilización agrícola. 1999.
- Juhera J.** Tratamiento de efluentes en la industria textil. Revista de Química Textil. 1993. N^o. 114: 42-51.
- Kemmer F.** The Nalco water handbook. USA. 2nd Edition. McGraw-Hill. 1989.

- Kharlamova T A y Gorokhova L T.** The use of electrocoagulation for the purification of phenol containing effluents. Soviet journal of water chemistry and technology. 1982. Vol. 4 (2): 81-84.
- Kosters P.** The perception of water now and in the future. Water quality Europe 2000. Zeist, Holanda. 2000. Artículo en www.waterqualityeurope.com.
- Kovalenko Y A y Otletoy V V.** Differences of chemical and electrochemical coagulation mechanisms. Soviet journal of water chemistry and technology. 1987. Vol. 9 (3): 52-56.
- Kumar M S, Vaidya A N, Shivaraman N y Bal A S.** Biotreatment of Oil-Bearing Coke-Oven Wastewater in Fixed-Film Reactor: A Viable Alternative to Activated Sludge Process. Environmental-Engineering-Science. 2000. Vol. 17 (4):221.
- Lens P, Pol L H, Wilderer P y Asano T.** Water recycling and resource recovery in industry: Analysis, technologies and implementation. London. IWA. 2002.
- Lin S H y Peng C F.** Treatment of textile wastewater by electrochemical method. Wat. res. 1994. Vol. 28 (2): 277-282.
- Linsheng Z y Bobias B.** A method of cationic activator-aluminium salt coagulation combined with electro-flotation in treatment of waste dyeing water. Water treatment. 1992. Vol. 7: 221-232.
- Lipe K M; Sabatini D A; Hasegawa M A y Harwell J H.** Micellar enhanced ultrafiltration and air stripping for surfactant contaminant separation and surfactant reuse. Ground water monitoring and remediation. 1996. Vol. 16 (1): 85-92.
- Lloret G.** Los problemas medioambientales en el sector metal-mecánico: análisis de su estado y propuestas de actuación de AIMME. Pinturas y acabados industriales. 1992. Vol. 34 (199):82-104.
- Maata R y Tabakov D.** Possibilities for purification of effluents from pesticide production using magnetic treatment and electrocoagulation. Aqua fennica. 1987. Vol. 17 (2): 239-244.
- Machu W.** Galvanotecnia moderna. 1964.
- Maes M.** Technologies propes et sobres Tome I: L'economie emergent. Paris. Pierre Johanet & Fils. 1996.

- Mameri N; Yeddou A R; Lounici H; Belhocine D; Grib H y Bariou B.** Defluoridation of septentrional Sahara water of North Africa by electrocoagulation process using bipolar aluminium electrodes. *Water research*. 1998. Vol. 32 (5): 1604-1612.
- Matis K A y Backhurst J R.** Laboratory studies of electrolytic flotation as a separation technique, *Solid-Liquid separation*. London. J. Gregory, Ed., Ellis Horwood. 1984.
- Matis KA y Zouboulis A I.** Electrolytic flotation: an unconventional technique. *Flotation Science and engineering*. New York. Marcel Dekker. 1995. 385-413.
- Matveevich V A; Drondina R V; Romanov A M y Novikov G I.** Soviet journal of water chemistry and technology. 1984. Vol. 6 (4): 31-36.
- Merck E.** Análisis del agua. Darmstadt.
- Mersmann A.** Crystallization technology handbook. New York. Marcel Dekker, Inc. 1995.
- Meseguer C, Cabeza R, Coll M y Crespi M.** El filtro percolador: Un tratamiento secundario alternativo para las aguas residuales industriales. *Revista de química textil*. 1995. N°. 121:100-106.
- Metal Finishing:** Guidebook and directory. Issue 98. 1998.
- Metcalf and Eddy.** Wastewater engineering. Treatment, Disposal and Reuse. 4th Edition. McGraw-Hill. 2003.
- Narkis N, Scheneider-Rotel M.** Ozone-induced biodegradability of a non-ionic surfactant. *Water research*. 1980. Vol. 14: 1225-1232.
- Nemerov N L y Dasgupta A.** Tratamiento de vertidos industriales y peligrosos. Van Nostrand Reinhold. A division of wadsworth, Inc. 1991. Traducción al castellano: Madrid. Ediciones Díaz Santos. 1998.
- NetzerA, McNutt J, Dollar W B.** Combined Municipal-Industrial Wastewater Treatment in Garland, Texas. *Proceedings of the Conference on Combined Municipal/Industrial Wastewater Treatment*, March 25-27. Dallas. 1980.
- Novikova S P; Shkorbatova T L y Sokol E Y.** Purification of effluents from the production of synthetic detergents by electrocoagulation. *Soviet Journal of water chemistry and technology*. 1982. Vol. 4 (4): 82-87.

- Ogutveren U B y Koparal S.** Electrocoagulation for oil-water emulsion treatment. Journal of environmental science and health. Part A: Environmental science and engineering. 1997. Vol. A32 (9 & 10): 2507-2520.
- Ogutveren U B; Gonen N y Koparal S.** Removal of dye stuffs from waste water: electrocoagulation of acilan blau using soluble anode. Journal of environmental science and health. Part A: Environmental science and engineering. 1992. Vol. A27 (5): 1237-1247.
- Oma K H; Clarke A N; Megehee M M y Wilson D J.** Soil clean-up by surfactant washing. III. Design and evaluation of the integrated pilot-scale surfactant recycle system. Separation Science and technology. 1993. Vol. 28 (15 & 16): 2319-2349.
- OPTI (Observatorio de Prospectiva Tecnológica Industrial) y Ministerio de Ciencia y Tecnología.** Medio Ambiente Industrial. Tercer informe de prospectiva tecnológica industrial. Futuro tecnológico en el horizonte del 2015. Madrid. OPTI. 2001-2002.
- Osmonics.** Pure water handbook. 2nd edition. Minnetonka. Osmonics, Inc. 1997.
- Paul A B.** Electrolytic treatment of turbid water in package plant. Reaching the unreached: Challenges for the 21st century. Loughborough University, Leicestershire. UK. 1996
- Perineau F; Molinier J y Gaset A.** Adsorption de surfactants sur le dechet lainier de carbonisage. Water research. 1982. Vol. 16 (2): 189-197.
- Pouet M F y Grasmick A.** Urban wastewater treatment by electrocoagulation and flotation. Water science and technology. 1995. Vol. 31 (3 & 4): 275-283.
- Pozhidaeva E Y; Sinitsyna L; Akul'shina V D y Reznikova S S.** Thorough purification of electroplating plant effluent by electrocoagulation. Soviet Journal of water chemistry and technology. 1989. Vol. 11 (7): 659-661.
- Queralt R.** Cálculo simplificado de los costes de inversión en la depuración de aguas residuales industriales. 1993. Tecnología del agua. Vol. 107: 29-35.
- Queralt R y Martínez E.(1)** Aguas residuales en la industria de tintes y acabados textiles. I: Su origen en el proceso de producción. Tecnología del agua. 1997. Vol. 171: 41-49.

- Queralt R y Martínez E.(2)** Aguas residuales en la industria de tintes y acabados textiles. II: Parámetros analíticos y procesos de depuración. Tecnología del agua. 1998. Vol. 174: 69-82.
- Ramalho R S.** Tratamiento de aguas residuales. 2ª edición. Ed. Reverté. Barcelona. 1996.
- Ramirez E R; Barber L K y Clemens O A.** 32nd industrial waste conference. Proceedings, Purdue University. 1978. pp: 183-188.
- Raucq D; Pourcelly G y Gavach C.** Production of sulphuric acid and caustic soda from sodium sulphate by electromembrane processes. Comparison between electroelectrodialysis and electrodialysis on bipolar membrane. Desalination. 1993. Vol. 91: 163-175.
- Rocati V, Ribera J, Bosch F, Garrote L A y Fernández de Velasco E.** Manual de minimización en galvanotecnia. Valencia. AIMME. 2001.
- Rott U y Minke R.** Overview of wastewater treatment and recycling in the textile processing industry. Water science and technology. 1999. Vol. 40 (1): 137-144.
- Sánchez Cano G.** Tecnologías electroquímicas para tratamiento de efluentes industriales. Ingeniería Química. Noviembre 1995: 113-122.
- Sanfan W.** Studies on economic property of pretreatment process of brackish water using electrocoagulation (EC) method. Desalination. 1991. Vol. 82 (1 & 3): 365-373.
- Schmidt G.** Temas para el siglo XXI: Fuente de vida Sana. Recuperar los ríos. Ríos con Vida. Problemas de los ríos de España. 2000.
- Serdobol'skii E N; Anisimova M I y Babkin V A.** Study of the influence of electrocoagulation conditions on the efficiency of pulp and paper mill effluent purification. Khimiya Drevesiny (Riga). 1976. N° 6: 76-80.
- Smolin S K; Klimenko N A y Timoshenko M N.** Equilibrium adsorption of surfactants by active carbons of differing porous structure. Soviet journal of water chemistry and technology. 1991. Vol. 13 (10): 23-28.
- Smolin S K; Timoshenko M N y Klimenko N A.** Intradiffusion kinetics of surfactant adsorption by activated carbons of different porous structure. Journal of water chemistry and technology. 1992. Vol. 14 (9): 6-9.

- Smolin S K; Timoshenko M N y Klimenko N A.** Specific dynamics of adsorption of nonionic surfactant in stationary activated carbon bed. *Soviet Journal of water chemistry and technology*. 1991. Vol. 13 (6): 495-499.
- Somlev V y Tishkov S.** Anaerobic corrosion and bacterial sulphate reduction: Application for the purification of industrial wastewater. *Geomicrobiological Journal*. 1994. Vol. 12: 53-60.
- Sykes R M y Rubin A J.** Treatability of a nonionic surfactant by activated sludge. *Journal of the water pollution control federation*. 1979. Vol. 51 (1): 71-77.
- Szynkarczuk J, Kan J, Hassan T A T y Donini J C.** Electrochemical coagulation of clay suspensions. *Clays & clay minerals*. 1994. Vol. 42 (6): 667-673.
- Tanaka S y Ichikawa T.** Effects of photolytic pretreatment on biodegradation and detoxification of surfactants in anaerobic digestion. *Water science technology*. 1993. Vol. 28 (7).
- TECATO, S.L.** Evaporación. Vizcaya
- The Johns Hopkins School of Public Health.** El problema de la contaminación. Population Information Program. Center for Communication Programs. Baltimore, USA. Vol. 26, nº 1. 1998.
- Toshikatsu Sata.** Studies on ion exchange membranes with permselectivity for specific ions in electrodialysis. *Journal of membrane science*. 1994. Vol.93: 117-135.
- Tsai C T; Lin S T; Shue Y C y Su P L.** Electrolysis of soluble organic matter in leachate from landfills. *Wat. res.* 1997. Vol. 31 (12): 3073-3081.
- Van de Worp J J y Harder W.** Sustainable supply of water: threats & challenges. Academia Europaea-1997. Annual Scientific Meeting, Gent, 3-5 Julio de 1997.
- Van Gils G J; Pirbazari M; Kim S H y Shorr J.** Future of water Reuse-Water. Reuse symposium. Vol. 2. San Diego. 1984.
- Vernier J.** Techniques propes dans l'industrie: 22 exemples du bassin Nord-Artois-Picardie. Douai. Agence de l'eau Nord Artois Picardie. 198?.
- Vik E A, Carlson D A, Eikum A S y Gjessing E T.** Electrocoagulation of potable water. *Water research*. 1984. Vol. 18 (11): 1355-1360.

- WEF (Water Environment Federation)** Aerobic fixed-growth reactors. A special publication. Water Environment Federation, Alexandria. 2000.
- WEF (Water Environment Federation) y ASCE (American Society of Civil Engineers).** Design of municipal wastewater treatment plants. Volume 1. Brattleboro. Book Press, Inc. 1992.
- Weinberg H y Narkis N.** Physic-chemical treatments for the complete removal of non ionic surfactants from effluents. Environmental Pollution. 1987. Vol. 45 (4). 245-260.
- Wesley E, Jr.** Industrial Water Pollution Control. 2nd Edition McGraw-Hill. 1989.
- Wilcock A; Brewster M y Tincher W.** Using electrochemical technology to treat textile wastewater: three case studies. American dyestuff reporter. August 1992. pp: 15-22.
- World Commission on Environment and Development.** Our Common Future. Oxford University Press. 1987.
- WRCSA, LDE y AWWARF.** Tratamiento del agua por procesos de membrana. Principios, procesos y aplicaciones. Mcgraw Hill iberoamérica. Water Research Commission of South Africa, Lyonnaise Des Eaux and Am. Water Works Associat. Research Foundation. 1999
- www.ctv.es/USERS/arca/prensa/2002/feb/seprona01.htm, Santander. Febrero 2002.
- www.redes.org.uy/uruguay7liberaliza.htm, 26/08/02.
- www.vatech.ch. 2003.
- Xu S y boyd S A.** Cationic surfactant sorption to a vermiculitic subsoil via hydrophobic bonding. Environmental science and technology. 1995. Vol. 29 (2): 312-320.
- Yeom C K, Kim C U, Kim B S, Kim K J y Lee J M.** Recovery of anionic surfactant by RO process. Part I. Preparation of polyelectrolyte complex anionic membrane. Journal of membrane science. 1998. Vol. 143 (1 & 2): 207-218.
- Zouboulis A I y Matis K A.** Electrolytic flotation of chromium from dilute solutions. Environmental technology letters (Lancaster-UK). 1989. Vol. 10 (6): 601-612.

**ANEXO: FUNDAMENTOS Y APLICACIONES DE LAS
TECNOLOGÍAS UTILIZADAS**

Como ampliación de lo comentado en la sección **2 Tecnologías utilizadas** del apartado **Antecedentes**, a continuación se describen los fundamentos teóricos-prácticos y las aplicaciones de las tecnologías de tratamiento de efluentes utilizadas en este trabajo.

A.1 Adsorción con carbón activo

La adsorción con carbón activo es una tecnología bien desarrollada capaz de eliminar eficazmente un amplio rango de compuestos orgánicos solubles, dando lugar a un efluente de muy alta calidad.

Es un proceso mediante el cual un contaminante soluble (adsorbato) es eliminado del agua por contacto con una superficie sólida (adsorbente). La adsorción puede darse mediante dos mecanismos no excluyentes (Groso G, 1997):

a) Fisisorción:

No existe intercambio de electrones entre adsorbente y adsorbato, de ahí la reversibilidad del proceso. La adsorción se explica mediante fuerzas de Van der Waals cuyas características principales son:

- **Inespecificidad:** Cualquier molécula es atraída en mayor o menor medida por el carbón.
- **Aditividad:** La fuerza total de adsorción es la suma de todas las interacciones individuales entre el adsorbato y las placas de grafito que componen la estructura del carbón.
- **Corto alcance:** A una distancia mayor de alrededor de dos capas moleculares, estas fuerzas son despreciables; por lo tanto el carbón no adsorbe más de dos o tres capas de moléculas.

b) Quimisorción.

Irreversible, debido a las modificaciones químicas que se producen en adsorbato y adsorbente.

La eficiencia del proceso de adsorción de las moléculas orgánicas, bien sea mediante la vertiente física o química, depende de las características físico-químicas del adsorbato y del adsorbente.

Entre las del adsorbato destacan:

- **Peso molecular:** A mayor valor, mayor fuerza de atracción, siempre que el tamaño de la molécula no supere el del poro.
- **Polaridad:** A menor polaridad, mayor fuerza de atracción.
- **Estructura:** Moléculas ramificadas se adsorben con mayor fuerza que las lineales.
- **Sustituyentes:** La presencia de átomos de cloro, bromo o yodo da lugar a una mayor fuerza de atracción.
- **Solubilidad:** Al aumentar la solubilidad del adsorbato en fase líquida disminuye la fuerza de adsorción. Este factor está bastante relacionado con la polaridad.

Entre las del adsorbente cabe citar:

- **Superficie total de adsorción:** Es una medida general de la capacidad de adsorción. Se proporciona en m^2/g .
- **Distribución de tamaños de los poros:** Los poros tienen distintos tamaños: <2 nm (microporos), <50 nm (mesoporos), y >50 nm (macroporos). La adsorción óptima se da cuando el tamaño de los poros predominantes está entre 1 y 5 veces el de las partículas a eliminar.
- **Contenido en cenizas:** Depende de la naturaleza del carbón y pueden ser eliminadas con lavados.

- **Grado de oxidación:** Depende del modo de activación. Los métodos de activación son: térmicos, con vapor de agua o químicos.
- **Naturaleza del carbón:** vegetal (madera de pino), lignítico, bituminoso y de concha de coco. Las diferentes características que presenta cada uno de ellos lo hace más adecuado para una tipología de efluentes que para otros (tabla A.1).

Naturaleza del carbón	Aplicación principal	Observaciones
Vegetal	Agua residual con colores intensos y/o cantidades importantes de grasas aceites y otros componentes de alto peso molecular. Industria textil, alimentaria y petroquímica.	Carbón con alto nivel de macroporosidad. Es poco duro, por lo que se usa en polvo.
Lignítico	Contaminantes diversos. Aguas residuales urbanas.	Distribución de tamaños de poro homogénea. Baja dureza.
Bituminoso	Contaminantes de peso molecular intermedio. Potabilización de agua superficial y/o con ligero color debido a algas.	Mesoporosidad alta en el rango cercano a la microporosidad. Dureza intermedia.
Concha de coco	Eliminación de olor, sabor y compuestos volátiles en agua superficial. Potabilización de agua de pozo, agua residual contaminada con solventes volátiles y otras moléculas de bajo peso molecular. Decloración.	Alta microporosidad. Elevada dureza y resistencia a la abrasión.

Tabla A.1. Clasificación del carbón en base a su naturaleza y aplicación del mismo (Groso G, 1997).

Los sistemas usualmente empleados son las cubas de mezcla y las columnas. En las primeras se adiciona una dosis de carbón activo, generalmente en polvo, que luego es eliminado por sedimentación. En las segundas, los montajes tienen distintas características de funcionamiento: columnas únicas, en serie o en paralelo, por gravedad o a presión, flujo ascendente o descendente. Es frecuente el uso de carbón activo granular (CAG) o *pelets* (carbón activo en polvo densificado), que disminuyen la pérdida de carga a lo largo de la columna, aunque la cinética de adsorción sea algo menor que con carbón en polvo. En este caso la disposición de un lecho de arena o unos dispositivos de rejillas en la base de la columna impiden la fuga de restos de carbón.

La evaluación del funcionamiento de esta tecnología en aplicaciones concretas se realiza mediante la construcción de las isotermas de adsorción.

Los mecanismos intrínsecos de adsorción pueden ser muy variados según la naturaleza físico-química de los adsorbatos y adsorbentes. Por ello, son muchos los modelos que existen para tratar de justificar los mecanismos que tienen lugar. Así, tenemos las isothermas de Langmuir, Freundlich, Toth y Myers. Cada una se emplea para distintos tipos de solutos y solventes, por lo que debe seleccionarse la más adecuada en cada caso.

La isoterma de Freundlich suele dar bastantes buenos resultados cuando se trata de adsorción en fase líquida. La ecuación final del modelo es

$$q = K_f C^n \quad [1.1]$$

donde:

q: cantidad de adsorbato adsorbido por unidad de masa de carbón.

K_f y n: parámetros termodinámicos del proceso.

C: concentración del adsorbato en el equilibrio con el carbón activo.

La representación doble logarítmica permite extraer una línea, muchas veces recta, en la cual interpolar un valor de concentración de adsorbato y así obtener el valor de q asociado. El cálculo según la ecuación permite obtener la cantidad de carbón necesaria por unidad de volumen de efluente.

$$m_{CA} = \frac{C}{q} \quad [1.2]$$

donde:

m_{CA} : masa carbón activo por litro de efluente tratado.

El carbón activo es utilizado en múltiples aplicaciones. Algunos ejemplos se citan a continuación:

- **Potabilización:** Se eliminan restos de plaguicidas, hidrocarburos, detergentes y otros compuestos aromáticos que pudiera contener un agua de pozo o superficial (AWWA, 2002).
- **Declaración:** Se trata de una etapa de tratamiento previa otras para las que el cloro es un problema. Tal es el caso de la ósmosis inversa con membranas de poliamida (Groso G, 1997).
- **Tratamiento biológico:** En determinados casos la adición de carbón activo a un sistema biológico ayuda a retener compuestos orgánicos perjudiciales para el funcionamiento del mismo, al mismo tiempo que se mejora la sedimentabilidad del fango. Es el caso de efluentes procedentes de la industria farmacéutica o de plaguicidas (Nemerov N L y Dasgupta A, 1998).
- **Decoloración:** Tanto en el seno de tratamientos biológicos como en etapas terciarias, la adsorción de colorantes orgánicos (normalmente a bajas concentraciones) permite eliminar el color del efluente. El ejemplo habitual de este uso es la industria textil (Queralt R y Martínez E, 1998).

A.2 Coagulación-floculación

Los tratamientos físico-químicos de coagulación-floculación basan sus efectos en la dosificación de determinados reactivos que permiten la formación de una fase sólida que contiene a los contaminantes, fácilmente separable de la fase líquida, libre de contaminantes. Los fenómenos físicos asociados a este fenómeno son la coagulación y la floculación.

En la primera fase se produce, mediante la adición de unas sales con elevada carga, la desestabilización de la carga superficial de las partículas coloidales o emulsionadas que las mantiene en suspensión.

Una vez desestabilizada esta carga y eliminadas las fuerzas de repulsión se produce la floculación o agrupación de las partículas dando lugar a flóculos de tamaño suficiente para ser separados por sedimentación, flotación o filtración.

Los reactivos más utilizados son las sales de Al, Ca y Fe y los polielectrolitos de alta masa molecular, bien aniónicos, no iónicos o catiónicos (tabla A.2).

Coagulantes	Floculantes
Sulfato de aluminio	Poliaminas
Policloruro de aluminio	Acrilamidas.
Cloruro férrico	Poliacrilamidas
Sulfato ferroso	Poliacrilatos
Hidróxido de calcio	Taninos condensados
Aluminato sódico	Poly-DADMAC

Tabla A.2. Relación de sustancias coagulantes y floculantes de uso habitual (Kemmer F, 1989 y Lens P y cols., 2002).

Los reactivos más eficaces, sus dosis y el pH óptimo de adición de los mismos dependen de la naturaleza físico-química del efluente a tratar. Aunque existen ciertos fundamentos teóricos que pueden informar de los productos más adecuados, es la experiencia la que determina las condiciones óptimas de tratamiento. Normalmente los coagulantes inorgánicos se dosifican en el rango 25-300 mg·L⁻¹ y los orgánicos a dosis menores. Los inorgánicos suelen bajar el pH, lo que supone la adición de reactivos alcalinos de compensación, mientras que los segundos suelen ser considerablemente más caros.

El montaje general de este dispositivo puede hacerse por cargas o en continuo. El modo continuo permite una automatización y una capacidad de tratamiento mayores. Serán necesarias dos cubas en serie donde adicionar los reactivos: una primera de agitación rápida donde se adicionan los coagulantes y ajustadores de pH y una segunda de agitación lenta donde se adiciona el floculante y se permite el crecimiento óptimo de los flóculos. Los tiempos de retención de estas etapas suelen estar entre los 20 y 60

minutos. Las etapas siguientes consisten en elementos separadores y compactadores de los sólidos formados.

Otra alternativa es el reactor o floculador estático constituido por un serpentín de tubería de paso de luz creciente. El sistema puede tener de 4 a 8 codos. La alimentación de los reactivos se realiza en línea y según la secuencia establecida para los reactores convencionales. El aumento del paso de luz permite una disminución de la velocidad del efluente, lo que facilita la formación del flóculo e inhibe su rotura. Tiempos de contacto entre 20 y 60 segundos suelen ser suficientes para la correcta formación de los flóculos (Metcalf and Eddy, 2003).

Esta tecnología es de uso común en aquellos efluentes que contengan partículas coloidales en suspensión. Estas partículas pueden ser arcillas, sílice, hierro y otros metales combinados formando hidróxidos, compuestos coloreados, restos de materia orgánica, microorganismos, aceites emulsionables, etc. (Kemmer F, 1989). Algunos de los sectores implicados se enumeran a continuación: galvanotecnia, textil, minería, cerámica, potabilización, etc.

El lugar de aplicación depende del objetivo planteado. Algunas veces puede tratarse de una etapa principal (galvanotecnia), un pretratamiento de desbaste (efluentes urbanos, potabilización, etc.) o condicionado por los requerimientos de las etapas posteriores (eliminación de sólidos coloidales previo a una etapa de ósmosis inversa, p.e.). Otra posibilidad menos habitual es que se aplique como tratamiento secundario (en efluentes textiles para eliminación de color, p.e.).

A.3 Cristalización

Se trata de una operación unitaria más de la ingeniería química aplicada en muchos procesos productivos. Lleva a cabo la formación de productos sólidos a partir de disoluciones saturadas en dichos productos. La aplicación al tratamiento de aguas residuales industriales supone en muchos casos la separación de unos contaminantes que una vez extraídos pueden ser reutilizados como materia prima o como subproducto.

El proceso de cristalización de una sal sucede cuando en la disolución o el efluente se da una sobresaturación de la misma. Entonces el equilibrio químico se desplaza según el principio de Le Chatelier, reduciendo la concentración de los iones y construyendo un entramado cristalino.

Por tanto el motor que empuja este proceso es el gradiente de concentración de sobresaturación, cuanto mayor es este exceso de especies iónicas en unas condiciones determinadas, mayor será la cantidad de las mismas que pasará a la fase sólida.

La saturación o solubilidad de las sales depende de numerosos factores, como la naturaleza de los iones, la temperatura y la presencia de otros iones que inhiben, potencian o alteran el proceso de cristalización, entre otros.

La forma en que se consigue el nivel de sobresaturación necesario determina el tipo de cristalización llevado a cabo. Las formas más comunes son las siguientes (Mersmann A, 1995):

- **Por enfriamiento:** De aplicación cuando la solubilidad de las sustancia a cristalizar aumenta considerablemente con la temperatura (figura A.1). Es el caso de disoluciones concentradas en nitratos potásico, sódico o amónico, ácido cítrico y urea, p.e. El enfriamiento consigue hacer sobresaturada una disolución que a una temperatura dada está en equilibrio.

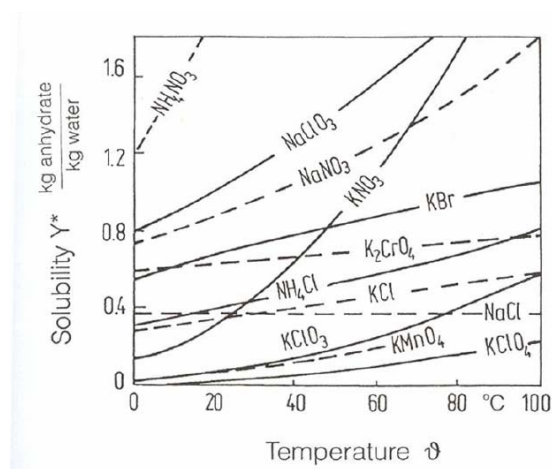
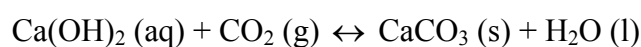
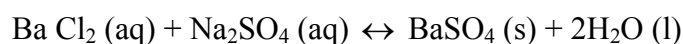


Figura A.1. Solubilidad de diferentes compuestos inorgánicos en función de la temperatura (Mersmann A, 1995).

- **Por evaporación:** Aplicable a especies cuya solubilidad aumenta ligeramente, permanece constante o incluso disminuye con la temperatura (figura A.1) tales como cloruro sódico, amónico y potásico, ácido salicílico y ácido tereftálico, p.e. En este caso se suele preferir la evaporación de la disolución a través de un aumento de la temperatura, ya que de esta forma se obtiene un aumento de la concentración de las sales por reducción del volumen de la disolución hasta alcanzar el nivel de sobresaturación.
- **Por evaporación y enfriamiento:** Se combinan los dos efectos anteriores simultáneamente, a través de un descenso de la presión y de la temperatura. De ese modo se consigue la concentración del producto por pérdida de agua y el desplazamiento del punto de equilibrio químico por cambio de la temperatura. Lógicamente este proceso es de aplicación a productos del primer tipo (como los mencionados en el caso de la cristalización por enfriamiento) y el resultado es una cinética más rápida.
- **Por inmersión en disolventes:** La adición de determinadas sustancias orgánicas en disoluciones de diversas sustancias inorgánicas supone proporcionar un cambio radical a su curva de solubilidad, favoreciendo la cristalización de las mismas. Un ejemplo de ello es la cristalización de sulfato sódico mediante la adición de metanol.
- **Por reacción:** La adición de un determinado reactivo preparado en disolución o en forma gaseosa en cantidades adecuadas produce la combinación del mismo con otra especie presente en la disolución o efluente. En este caso el proceso es muy similar al de una precipitación corriente. A continuación se citan algunos ejemplos:



En cuanto a tratamiento de efluentes se refiere, las formas de uso más comunes son la cristalización por enfriamiento y por evaporación, siendo la temperatura la variable que gobierna las dos etapas principales que tienen lugar: la nucleación y el crecimiento.

El control de estas etapas unido a las propiedades intrínsecas del producto y de la disolución determinan las características finales del producto extraído. Estas características son principalmente: tamaño y pureza.

La cristalización de una sustancia comienza con la etapa de nucleación dando lugar a un número determinado de diminutos cristales en el seno de la disolución. A partir de entonces se produce el crecimiento de los mismos hasta que son extraídos o hasta que se alcanza de nuevo la saturación de la disolución. Un grado de sobresaturación elevado implica una elevada tasa de nucleación, lo que dará lugar a cristales de pequeño tamaño y viceversa. Por tanto el control de las rampas de temperatura afectan en gran medida las propiedades granulométricas del producto obtenido.

Sin embargo, la naturaleza física de los cristales hará más o menos presentes los fenómenos de desgaste y aglomeración. Así, los cristales de nitrato potásico son muy blandos, lo que limita la obtención de un tamaño grande, ya que su erosión es fuente de nuevos sitios de nucleación y crecimiento. En otros casos, dos cristales en fase de crecimiento pueden quedar soldados por la estructura que los rodea originando cristales más grandes que los previstos.

Las impurezas presentes en el efluente pueden afectar de diferente manera al proceso. Por una parte la etapa de nucleación puede verse favorecida ante la presencia de pequeñas partículas de tamaño coloidal, las cuales son utilizadas como superficie de soporte para iniciar el crecimiento cristalino. Y por otra parte estas impurezas, incluida el agua, pueden intercalarse o adsorberse en la red cristalina causando una pérdida de valor más o menos importante del producto o subproducto obtenido.

El primer aspecto es controlable mediante un tratamiento previo que consiga la eliminación de las partículas.

El segundo aspecto es de más difícil manejo. Sin embargo como norma general los coeficientes de distribución de la impureza sobre cristal en relación a la disolución son más bajos a temperaturas bajas. Por tanto, un proceso a bajas temperaturas combinado con una tasa de nucleación pequeña y lavados posteriores con disolución sin cristalizar (con niveles de concentración menores en impurezas) que favorecen los procesos de desorción son las soluciones de primera aproximación para mejorar la pureza de los cristales. Otra alternativa utilizada es llevar a cabo etapas de recristalización.

Según el modo de trabajo, los cristalizadores siguen diferentes diseños. La mayor parte siguen básicamente las tres configuraciones siguientes tanto en sistemas de enfriamiento como de evaporación (Mersmann A, 1995):

- El reactor de mezcla agitado (STR) contiene una camisa exterior por la que se establece el gradiente térmico necesario (figura A.2). Un agitador crea una agitación radial que mantiene la disolución-mezcla en suspensión. La extracción de los cristales se suele realizar por abajo. Este sistema favorece los procesos de desgaste, lo que lo hace útil para la obtención de productos duros o blandos en los que el tamaño del cristal no sea un parámetro importante.
- El reactor de circulación forzada (FC) contiene el intercambiador de calor en un módulo diferente del de cristalización (figura A.2). Quedan así separadas las etapas de nucleación y crecimiento. Se produce una agitación axial menos vigorosa que en el caso precedente. La extracción se ha de realizar por abajo y previamente a la bomba de recirculación.
- El reactor de lecho fluidizado (FB) suele dar lugar a cristales de mayor tamaño que los dos casos anteriores (figura A.2). Esto es debido en parte a una separación física de las etapas de nucleación y crecimiento, ya que el intercambiador de calor se halla separado del reactor de mezcla. Este hecho unido a la distribución heterogénea de los cristales provocada por la agitación axial implica que por la bomba de circulación sólo pasen cristales pequeños. Esto evita el desgaste y erosión de los elementos de mayor tamaño. Los

cristales gruesos son extraídos por sedimentación de la zona inferior del reactor.

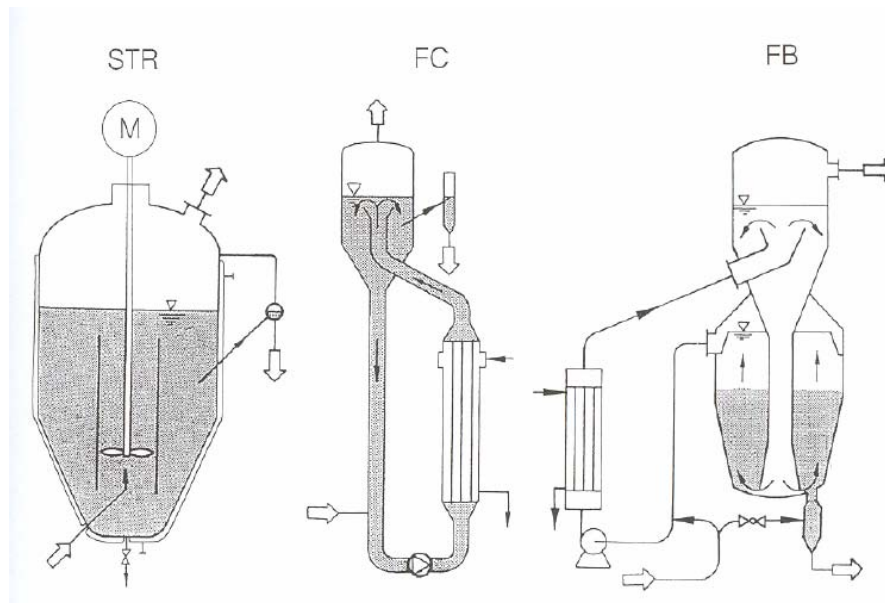


Figura A.2. Diseños de cristalizadores. (STR) reactor de mezcla agitada, (FC) reactor de circulación forzada y (FB) reactor de lecho fluidizado

El proceso puede llevarse a cabo por cargas o en continuo dependiendo del volumen a tratar, del método y configuración del sistema y de las características deseadas en el producto final. Así los sistemas por cargas están más adaptados para tratar pequeños volúmenes, si bien suelen dejar más impurezas sobre los cristales, especialmente en la parte final del ciclo, cuando se hallan más concentradas.

Todo proceso de cristalización requiere de una etapa de separación de los cristales respecto de la disolución de la que proceden. Esta separación o escurrido de los cristales puede llevarse a cabo por diferentes sistemas tales como centrífugas, tornillos sin fin e hidrociclones. Estos últimos además son capaces de mejorar la distribución de tamaño de las partículas descartando y devolviendo al reactor aquellos cristales que no superen un determinado tamaño.

Entre las aplicaciones de la cristalización al tratamiento de aguas residuales industriales destacan las siguientes:

- Cristalización y recuperación de ácido cítrico y adípico en efluentes procedentes del sector agroalimentario (Vatech, 2003).
- Cristalización y recuperación de sulfato amónico y sulfato sódico tras evaporación en sistemas de tratamiento de purines (Vatech, 2003).
- Cristalización y recuperación de fluoruro cálcico en efluentes procedentes de la industria de semiconductores (Ionics, Inc., 1994).
- Cristalización y recuperación de NaOH, y sales de cobre, plata, zinc, cadmio y hierro en efluentes procedentes de baños de anodizado y recubrimiento de superficies. El material recuperado se utiliza para regenerar los baños (Vatech, 2003).
- Purificación de baños de decapado de ácido sulfúrico o ácido clorhídrico y obtención de sulfato o cloruro ferroso, respectivamente, como subproductos (Hartinger, 1994).
- En el sector petroquímico se utiliza como etapa de concentración de los rechazos provenientes de EDR y OI con la finalidad de alcanzar vertidos cero (Ionics, Inc., 1994).

A.4 Electrocoagulación

La electrocoagulación-electroflotación combina el efecto de la coagulación y de la flotación utilizando como motor de estos fenómenos la corriente eléctrica.

El dispositivo convencional mínimo consta de una cuba en la que se sumergen los electrodos, normalmente placas rectangulares, donde los cátodos se alternan con los ánodos enfrentando sus superficies. Los ánodos han de ser de un material capaz de solubilizarse ante la aplicación de una diferencia de potencial: Fe, Al o incluso Cu. En el caso de utilizar ánodos inertes ya no hablaríamos de electrocoagulación, por la ausencia de generación de coagulante, sino de electroflotación.

La electroflotación tiene lugar como consecuencia de la electrólisis del agua, tanto en el seno de los cátodos, donde se reduce produciendo H₂ gaseoso, como en el de los ánodos, donde se oxida produciendo O₂ (en menor medida). Estos gases adquieren

forma de microburbujas y adhieren las partículas del efluente compactándolas en la zona superior de la cuba.

Cuando el equipo funciona en modo continuo se crea un flujo de efluente ascendente. Esta corriente facilita el rebose de los lodos flotados. La separación de los mismos del efluente tratado depende en buena medida del diseño del sistema.

Los fenómenos físico-químicos que se producen en una cámara de electrocoagulación son múltiples y están enlazados entre sí. Estos procesos son: electroquímicos, coagulación-floculación y flotación. A continuación se detalla el fundamento de cada uno de ellos.

a) **Procesos electroquímicos**

La aplicación de un potencial eléctrico da lugar a las reacciones de oxidación y reducción sobre las superficies de los ánodos y cátodos, respectivamente.

- **Reacciones en los ánodos**

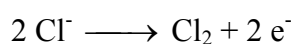
- **Solubilización de los ánodos:** Cuando los ánodos están constituidos por metales tales como Al o Fe se produce la disolución de los mismos en forma de cationes. Los electrones liberados circulan por el conductor metálico hacia el cátodo donde esperan a ser incorporados a otras especies cercanas a la superficie del mismo. Esta reacción puede representar hasta un 90 % de la corriente total circulante (Kovalenko Y A y Otletov V V, 1987). El otro 10 % corresponde a la producción de especies cloradas, O₂ procedente de la electrolisis del agua y a la oxidación electroquímica de los propios contaminantes del efluente.

Los cationes liberados ejercen su función como coagulante, interaccionando directamente con las propias condiciones del medio y con los contaminantes presentes en el mismo.

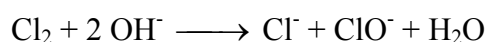
El mecanismo del proceso de coagulación presenta algunas diferencias respecto al que tiene lugar cuando se trata de la adición de sales. La presencia de un campo eléctrico, la acidez extrema sobre la interfaz ánodo-efluente, la hidráulica del sistema y la ausencia del contraión sulfato (presente mayoritariamente cuando se trata de coagulantes químicos) son las causas principales de estas diferencias.

- **Oxidación de Cl⁻:** En presencia de efluentes que contienen Cl⁻, bien de forma natural o por adición controlada de sal, se pueden producir oxidaciones que dan lugar a especies cloradas: Cl₂, ClOH y ClO⁻, en orden decreciente de poder oxidante (Kovalenko Y A y Otletov V V, 1987).

Las reacciones que dan lugar a estos productos se pueden resumir como sigue:



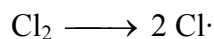
En el cátodo, como se verá posteriormente, se produce una alcalinización que favorece la reacción:



La presencia relativa de cada una de estas especies radica en el pH del medio en las cercanías de la superficie de los electrodos. A pH menor de 4 la especie mayoritaria es la forma diatómica, Cl₂; en el intervalo pH 4-7, predomina la forma HClO y por encima de pH 7 será mayoritaria la forma ClO⁻. Esto significa que en presencia de ánodos de aluminio el poder oxidante de las especies cloradas será algo mayor que en presencia de ánodos de Fe, debido al mayor descenso de pH que tiene lugar sobre la superficie de los mismos.

La importancia de la presencia de estos compuestos radica en su propia capacidad oxidante, lo que da lugar a un proceso añadido de tratamiento sobre las materias contaminantes del efluente. La otra cara de la moneda es la capacidad que tienen estos oxidantes para clorar los compuestos orgánicos pudiendo generarse así

especies de mayor toxicidad que las iniciales. Ello ocurre si se producen radicales $\text{Cl}\cdot$ que se adicionan a las moléculas orgánicas del efluente.



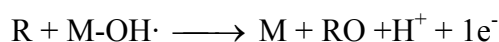
- **Electrólisis del agua:** Corresponde a la oxidación del H_2O cuando se sobrepasa la diferencia de potencial de rotura, cercano a 2,0 V. (Atkins P W, 1991). Esta oxidación da lugar a una generación de O_2 gas en forma de microburbujas, el cual presenta dos efectos:
 - Por un lado es un oxidante capaz de atacar a los contaminantes.
 - Por otro, participa en los fenómenos de flotación, mediante los cuales las partículas contaminantes y el hidróxido de Al o Fe se adsorben sobre la superficie de las microburbujas y son arrastradas a la superficie en una trayectoria ascendente.
- **Oxidaciones directas de las especies contaminantes:** Este mecanismo ha de ser predominante cuando se trabaja con electrodos insolubles (Ti/Pt, Ti/ PbO_2 , Ti/ IrO_2), debido a que el paso de corriente no se desvía al proceso de disolución de ánodos. En cualquier caso es un mecanismo también confirmado con ánodos de Al y Fe en el tratamiento de efluentes que contienen lignina (Kovalenko Y A y Otletov V V, 1987).

El mecanismo de reacción se puede resumir en tres etapas (Gutiérrez M C y Crespi M, 1999):

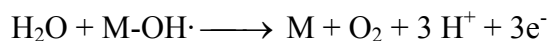
- 1.- Descarga anódica de H_2O con formación de radicales hidroxilo adsorbidos sobre la superficie metálica (M):



2.- Oxidación del producto orgánico:



3.- Reacción colateral:

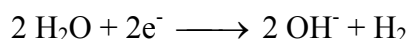


Del conjunto de las tres etapas se desprenden consecuencias colaterales que ya conocíamos, como son la formación de O_2 y la acidificación de la disolución en el entorno del ánodo.

• Reacciones en los cátodos

Los electrones que llegan desde los ánodos son donados a especies que están en la disolución. Si en el medio existen metales disueltos y el potencial es adecuado se puede producir la deposición de los mismos sobre los cátodos. De lo contrario, será la reducción del agua la que mantendrá el circuito eléctrico cerrado.

En este caso se produce la generación de H_2 gas en forma de microburbujas, responsables, junto con el O_2 procedente de los ánodos, de la flotación de las sustancias coloidales y sólidas. La reacción que tiene lugar es:



Esta rotura del agua da lugar a una alcalinización del medio en las cercanías de la superficie del cátodo, lo que acentúa el gradiente de pH entre dos placas ánodo-cátodo.

El H_2 generado puede actuar como agente reductor sobre algunos grupos funcionales dados a la hidrogenación, como dobles enlaces $C=C$ y $N=N$ presentes en moléculas comunes en productos industriales. La superficie del propio cátodo (de Fe, por ejemplo) puede actuar como catalizador (Wilcock A y cols., 1992).

b) Proceso de coagulación-floculación

La disolución de los ánodos da lugar, como se ha comentado con anterioridad, a la formación de Al o Fe soluble capaz de actuar como coagulante. Sin embargo el mecanismo que sigue el coagulante en su proceso presenta algunas diferencias respecto a la coagulación-floculación convencional (Kovalenko Y A y Otletov V V, 1987).

En esencia, la gran diferencia de los óxidos-hidróxidos formados mediante electrocoagulación frente a los formados por coagulación química es el grado de cristalinidad más bajo de los primeros. Esta característica confiere una mayor capacidad de adsorción sobre los contaminantes a eliminar.

En el caso de los ánodos de Fe, se produce la disolución a Fe^{2+} . En este estado de oxidación el Fe sigue varias vías:

- Oxidación directa con sustancias presentes en el efluente para formar complejos solubles o insolubles.
- Oxidación con el O_2 o Cl_2 liberado simultáneamente en el ánodo.
- Hidrólisis a $Fe(OH)_2$ y posterior oxidación a $Fe(OH)_3$. En realidad, el proceso no es tan secuencial, lo que da lugar a productos que son una mezcla de hidróxidos de Fe (II) y Fe (III) y sus oxihidratos, cuya composición se parece a la hidromagnetita.

En el caso de los ánodos de Al la situación es similar, con el añadido de que la valencia del Al al abandonar el ánodo es inferior a 3, con valores en el rango 1,7-2,0. Este hecho condiciona enormemente las propiedades cristaloquímicas y composición de los óxido-hidróxidos.

En disoluciones acuosas de Al^{3+} a pH 5 se produce la hidrólisis del aluminio que da lugar a especies intermedias: $Al(OH)^{2+}$ y $Al(OH)_2^+$ (especies Al_1), $Al_2(OH)_2^{4+}$ (especie Al_2), $Al_{13}(OH)_{32}^{7+}$ (especie Al_{13}) y complejos hidroxilo con propiedades de partículas coloidales (Al_c). Cuando la disolución es de sulfato de aluminio la especie Al_{13} está

prácticamente ausente de la disolución. A concentraciones bajas de sulfatos la especie Al_{13} comprende el 75 %, (responsable de la elevada capacidad de adsorción), las especies Al_1 y Al_2 cerca del 20 % y la especie Al_c comprende el resto. Aumentos en la concentración de Al dan lugar a aumentos en la proporción de Al_c y descensos en la proporción de Al_{13} , manteniéndose en un nivel constante la proporción de Al_1+Al_2 .

En el seno de la interfaz acuosa entre ánodo y cátodo se establecen dos gradientes de pH, uno horizontal, a lo largo de la distancia entre ánodo y cátodo, y otro vertical, en el sentido de la corriente hidráulica. El primero tiene lugar como consecuencia de las reacciones de oxidación del agua y de la propia hidrólisis del catión liberado que se dan sobre la superficie de los electrodos, produciéndose una acidificación importante sobre ánodos con valores de pH de 0-2,5 cuando se trata de Al y 3,5-4,1 con ánodos de Fe. En los cátodos tiene lugar la reducción del agua, lo que supone un pH alcalino sobre la superficie.

El otro gradiente se establece como consecuencia del exceso de iones Al^{3+} y Al_1 o Fe (II/III), que se produce conforme asciende el efluente. En este sentido se va llevando a cabo una continuación de la hidrólisis (con un descenso gradual del pH del seno de la disolución conforme se asciende), con la formación de los complejos óxidos-hidróxidos finales tipo Al_{13} de estructura desordenada y con gran capacidad de adsorción. Además, durante la formación de estos complejos más avanzados se pueden obtener complejos insolubles con las sustancias contaminantes (caso de ácidos fulvónicos, proteínas, ligninas, sustancias húmicas, grasas, etc.).

El pH del efluente a tratar influye notablemente en todo el proceso comentado. Por ello hay que tener en cuenta un rango de entrada óptimo, que para el caso de los ánodos de aluminio está entre 5 y 8,5 y para el hierro está por encima de 5. El caso del aluminio es más restrictivo debido a la solubilización de los óxidos-hidróxidos que se produce en medios alcalinos (figura A.3), lo que originaría el vertido del metal.

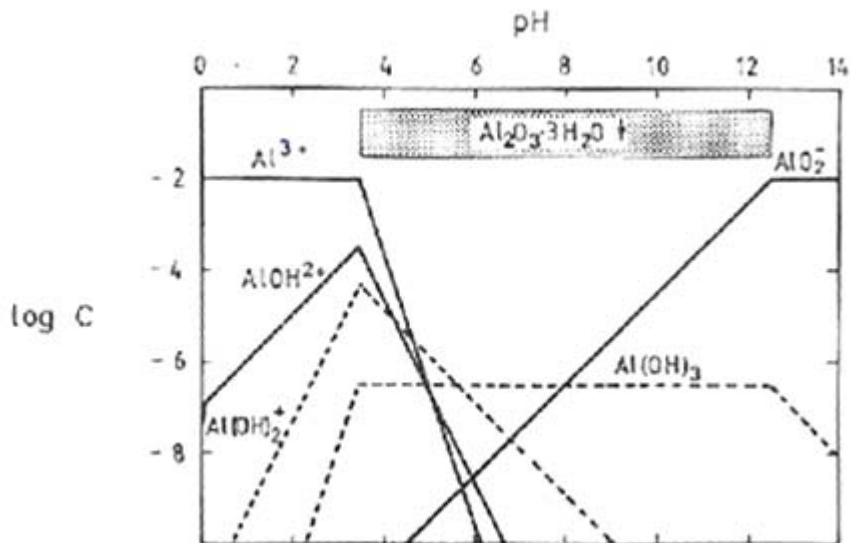


Figura A.3. Evolución de las especies presentes en una disolución de Al (III) 10^{-2} M en función del pH (Buriel F y Lucena F, 1985).

c) Proceso de flotación

La generación de O_2 pero principalmente la de H_2 (con ánodos solubles) conduce a la formación de finas burbujas, en un rango de 5-200 μm de diámetro, con un valor medio de 50 μm , e inferior a las obtenidas en flotación por aire disuelto, en torno a 287 μm (Matis K A y Backhurst J R, 1984). Estas burbujas de gran superficie efectiva atrapan con mayor eficiencia las partículas coloidales o sólidas transportándolas hacia la superficie de la cuba y permitiendo la posterior separación del efluente clarificado.

La concentración de estas burbujas vendrá determinada por la intensidad de corriente aplicada, lo cual afectará a la eficiencia del mecanismo.

Conocidos los procesos que tienen lugar en un reactor de electrocoagulación a continuación se comentan las variables que afectan a su rendimiento. En la descripción siguiente se distinguen dos tipos de variables: las de diseño y las de funcionamiento. Las primeras son prácticamente invariables, ya que conforman la estructura y forma del equipo. Por contra las segundas sí que pueden ser manipuladas a voluntad y optimizadas en función de la naturaleza del efluente.

- **VARIABLES DE DISEÑO:**
 - **Volumen de la cuba de reacción:** Este parámetro determina la capacidad volumétrica de tratamiento del sistema.
 - **Tipo de electrodos:** Se puede trabajar con electrodos solubles o insolubles. Los equipos ya vienen diseñados para trabajar con uno de estos tipos. Los solubles suelen ser de Al, Fe, acero, a veces de Cu e incluso de Ag, este último para funciones antisépticas (Edeline F, 1992). Entre los electrodos inertes están los de Ti, Ir, Pd, o grafito (Edeline F. 1992). Recordemos que la diferencia entre el uso de electrodos solubles e insolubles radica en la presencia o ausencia de fenómenos de coagulación.
 - **Forma y dimensiones de los electrodos:** Las formas varían entre las placas planas rectangulares, placas cilíndricas o mallas. La superficie eficaz de los electrodos es aquella que mirando al total de los ánodos enfrenta una superficie equivalente sobre los cátodos. A mayor superficie repartida sobre el volumen del reactor menor será la resistencia eléctrica que opone este elemento al circuito eléctrico, disminuyendo el consumo eléctrico del tratamiento. Esta superficie ha de ser distribuida en dos dimensiones. La altura de los electrodos debe cubrir convenientemente los fenómenos de flotación que se producen, de modo que al aumentar la altura se producen mejoras en los rendimientos de flotación (Novikova S P y cols., 1982). El espesor de los electrodos, en el caso de electrodos solubles, determina la duración de los mismos antes de su recambio.
 - **Distancia entre los electrodos:** Normalmente, cuando se trata de un sistema de electrodos de placas o cilíndrico se establecen distancias en el rango 10-30 mm (Pozhidaeva L G y cols., 1989; Gladkii A I y cols., 1991; Tsai C T y cols., 1997 y EPA, 1998). Para un volumen dado de reactor este factor se traduce en la posibilidad de trabajar con una mayor o menor superficie eficaz.

- **Hidráulica del sistema y separación de lodos:** En este sentido los equipos disponibles difieren enormemente unos de otros. Algunos sistemas crean una corriente en laberinto, lo cual facilita la mezcla y minimiza los volúmenes muertos, pero no se produce una separación inicial de efluente y lodos que aproveche el fenómeno de flotación (figura A.4.a). Otros inyectan el efluente desde arriba y extraen el clarificado por abajo, los lodos gasificados que tienden a ascender se recogen por arriba y los que consiguen sedimentar por abajo (figura A.4.b). Algunos diseños alimentan desde abajo, lugar donde se produce la electrocoagulación; allí las burbujas siguen una tendencia ascendente, lo que provoca el arrastre de lodos que son recogidos en una cuba; mientras tanto el clarificado se sale de esa tendencia ascendente vertical y rebosa a un lado (figura A.4.c). Por último existen diseños en electroflotación (ánodos inertes) de alimentación superior y recogida del clarificado inferior (figura A.4.d). La disposición prácticamente horizontal de los electrodos permite una flotación eficaz que lleva los lodos a la superficie de donde son arrastrados fuera de la cuba.

- **Cámara de desgasificación:** En algunos diseños se opta por colocar a la salida de la mezcla efluente/lodos una cuba de reposo. Allí no sólo termina el proceso de formación de los complejos contaminante-coagulante, sino que se reduce la concentración del coagulante solubilizado en el posterior clarificado (Kovalenko Y A y Otletov V V, 1987).

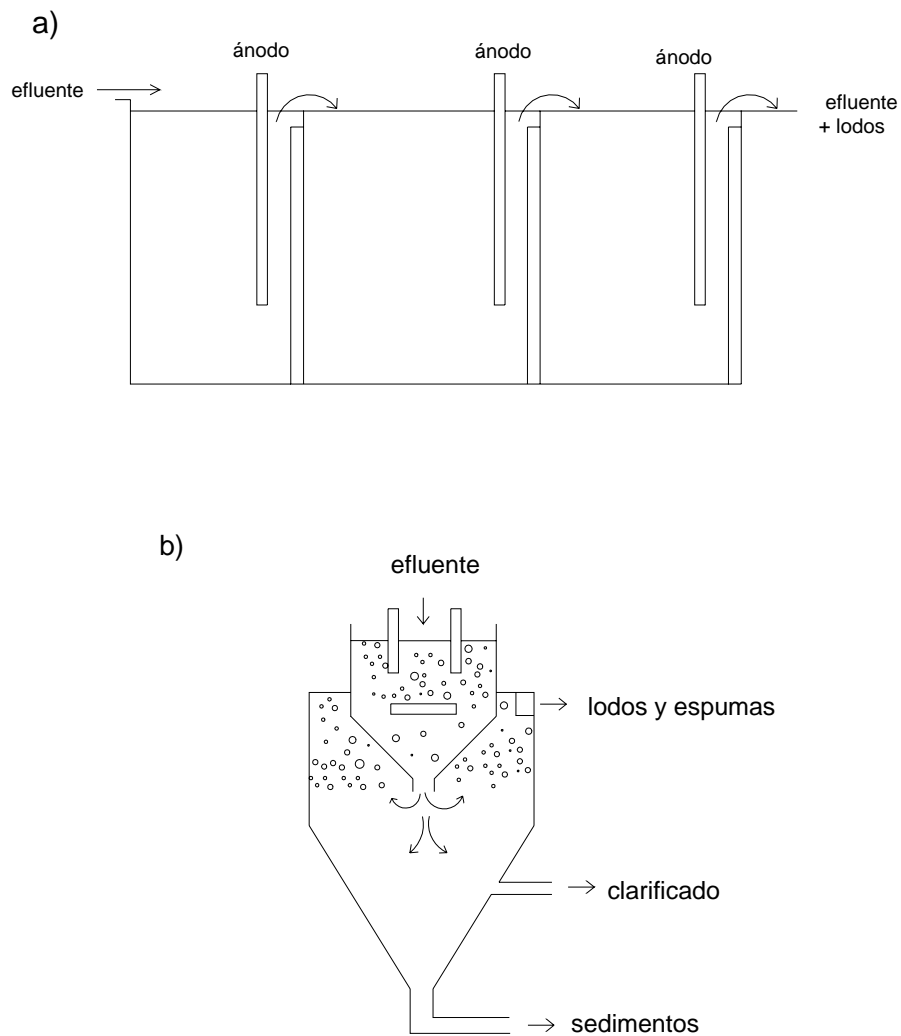


Figura A.4. Diseños comerciales de equipos de electrocoagulación: a) en laberinto; b) inyección superior; c) Sistema ELCOFLOT (Edeline F, 1992). Diseño comercial de equipo de electroflotación: d) esquema convencional (Edeline F, 1992).

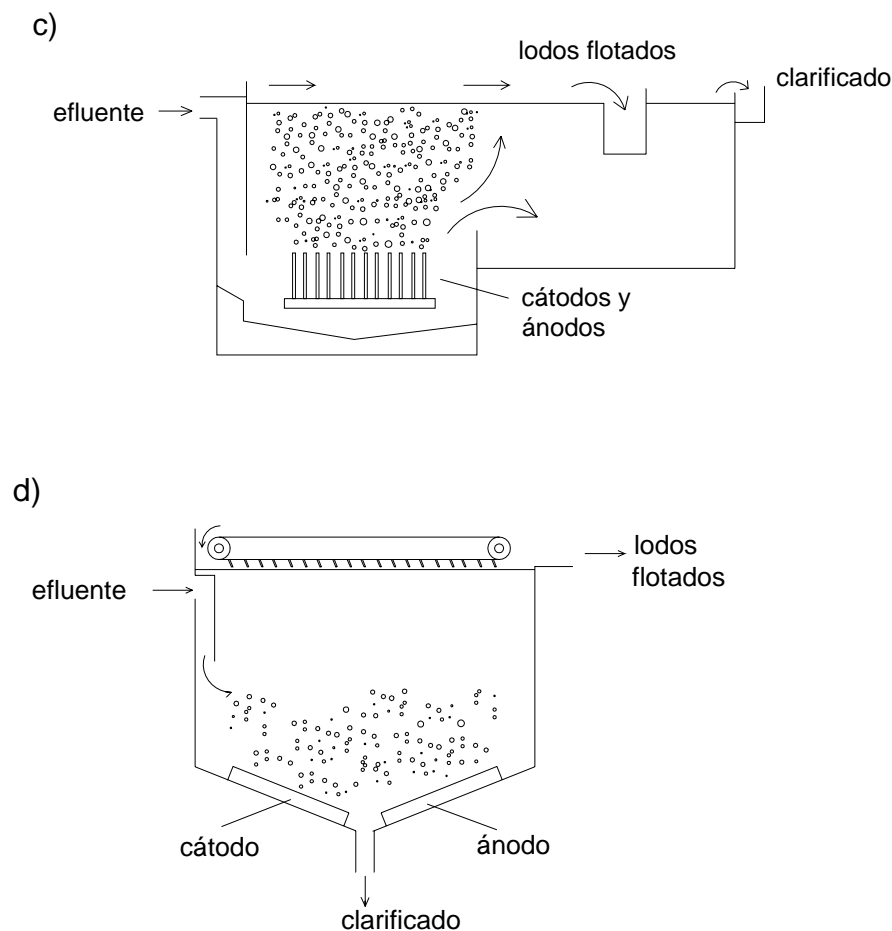


Figura A.4. (Continuación) Diseños comerciales de equipos de electrocoagulación: a) en laberinto; b) inyección superior; c) Sistema ELCOFLOT (Edeline F, 1992). Diseño comercial de equipo de electroflotación: d) esquema convencional (Edeline F, 1992).

- **Variables de funcionamiento:**

- **Intensidad o densidad de carga (A o A/m^2):** Este parámetro determina la dosis de coagulante aplicada sobre un volumen dado de efluente, en el caso de los ánodos solubles, y la capacidad de flotación del sistema, siendo mayor, normalmente, conforme mayor es la intensidad. Al mismo tiempo determina, junto con la salinidad del efluente, el consumo eléctrico de la celda y el nivel de producción de lodos.

La densidad de carga aplicada oscila en gran medida en función del diseño del equipo y de las características del efluente a tratar; generalmente se trabaja en el rango 30-600 A/m² (tabla A.3).

Tipo de efluente	I (A/m ²)	Observaciones	Referencia
Efluentes con lignina	50-600	Uso de Al y Fe como ánodos. Modo continuo. Cámara de maduración.	Kovalenco, Y A y cols., 1987.
Taladrinas	40	Dosis ánodo: 400 g/m ³ . Coste energético: 7,8 kWh/m ³ . Modo continuo.	Gladkii A I y cols., 1991.
Aguas de tratamiento de superficies metálicas	66	Modo continuo.	Pozhidaeva L G y cols., 1989.
Lixiviados de vertedero	100-750	Ánodos de Al o Fe y cátodos de Cu. Modo cargas.	Tsai C T y cols., 1997.
Efluentes con detergentes	100	Ánodos de Al o Fe. Adición de CaCl ₂ como electrolito.	Novikova s P y cols., 1982.

Tabla A.3. Relación de ejemplos prácticos donde se refleja la densidad de carga aplicada en función de la naturaleza del efluente a tratar.

- **Caudal o tiempo de retención:** El caudal de alimentación establece el tiempo de contacto del efluente con los electrodos y con todos los fenómenos que allí tienen lugar: reacciones electroquímicas, dosis de coagulante, flotación, etc. Junto con la intensidad y el voltaje es la variable que más determina la capacidad de tratamiento de esta tecnología.
- **Salinidad o conductividad del efluente:** Un aumento de conductividad mediante la adición de sal reduce notablemente el consumo energético del proceso. El coste de este reactivo es bajo, incluso se puede hacer uso de agua de mar. Además, con la adición de NaCl se obtienen especies oxidantes que pueden ayudar a mejorar la eficacia del proceso. Por contra, este mismo fenómeno ralentiza un tanto la cinética de depuración, por la lógica competencia de reacciones que tienen lugar en el ánodo. En cualquier caso esta sal es la que mejores resultados suele dar, más incluso que otras sales más estables como Na₂SO₄ (Gutiérrez M C y cols., 1999).

- **Temperatura del efluente alimentado:** La efectividad del tratamiento aumenta con las altas temperaturas, incluso hasta 60 °C (Esipovich L Y, 1988). Sin embargo, a veces calentar el efluente hasta estos valores puede crear un sobrecoste que no compense la mejor eficiencia obtenida.

La electrocoagulación/electroflotación, aunque de manera todavía minoritaria ha sido experimentada y aplicada en multitud de tipologías de efluentes. A continuación se enumeran algunas de estas aplicaciones:

- Defluorización del agua. En esta aplicación se ha utilizado tanto la electrocoagulación con corriente alterna como con corriente continua (Matveevich V y cols., 1984; Drondina R V y Drako I V, 1993; Mameri N y cols., 1998). En el segundo caso el aluminio solubilizado convertido en hidróxido presenta una gran capacidad de adsorción del ion fluoruro.
- Emulsiones agua-aceite o taladrinas agotadas (Ogutveren, U B y Koparal S, 1997).
- Efluentes urbanos (Pouet M F y Grasmick A, 1995).
- Efluentes que contienen tintes (Ogutveren, U B y cols., 1992; Linsheng Z y Dobias B, 1992).
- Aguas salobres (Sanfan W, 1991).
- Efluentes procedentes del tratamiento de superficies metálicas (Pozhidaeva E Y y cols., 1989).
- Efluentes con cromo. Por reducción del Cr (VI) a Cr (III) y eliminación en forma de hidróxido (Gorodovykh V E y cols. 1988; Zouboulis A I y Matis K A, 1989).
- Efluentes con plaguicidas (Maatta R y Tabakov D, 1987).
- Aguas con fenoles (Kharlamova T A y Gorokhova L T, 1982).
- Detergentes (Novikova S P y cols., 1982).
- Suspensiones de arcillas (caolinita y bentonita) (Szynkarczuk J y cols., 1994; Paul A B, 1996).
- Efluentes del sector curtidos (Ramírez E R y cols., 1978).

- Potabilización de aguas. Se suman los efectos de la coagulación y la desinfección por formación de ClO^- en el ánodo a partir de los Cl^- presentes en el efluente (Costaz P y cols., 1983; Vik E y cols., 1984).
- Efluentes de la industria del papel (Serdobol'skii E N y cols., 1976).
- Lixiviados de vertederos (Tsai C T y cols. 1997).

A.5 Electrodiálisis

La electrodiálisis es una técnica separativa de átomos y moléculas cargadas eléctricamente. Las especies iónicas en solución, orgánicas o minerales, ácidos, bases o sales son transportadas a través de membranas iónicas permselectivas (unas negativas, permeables a los cationes y otras catiónicas, permeables a los aniones) bajo la acción de un campo eléctrico (los iones positivos, cationes, migran hacia el electrodo negativo cátodo y los iones negativos, aniones, hacia el electrodo positivo ánodo).

La disposición alternativa de las membranas permite crear dos tipos de compartimentos por los que fluye el agua: un primer compartimento del que escapan los iones creándose en su seno agua desmineralizada, y otro correspondiente al que recibe y concentra los iones, convirtiendo el agua en una corriente de concentrado (figura A.5).

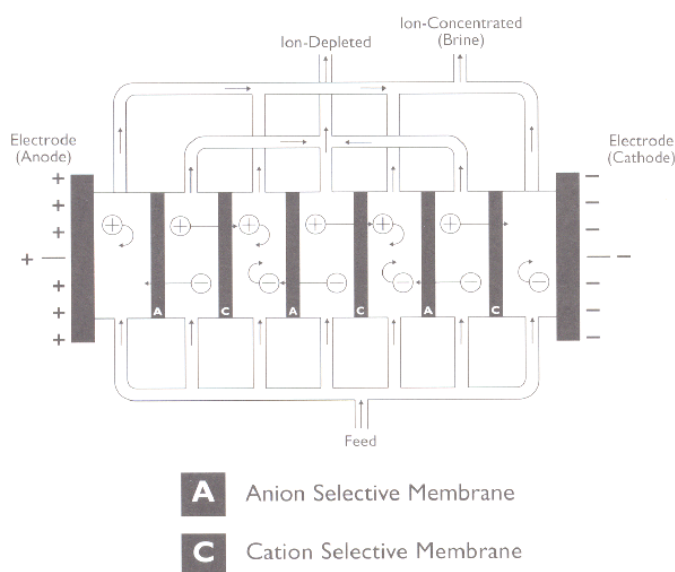


Figura A.5. Esquema del funcionamiento de un sistema de electrodiálisis (Osmonics, 1997).

El diseño de una instalación de electrodiálisis es diferente en función del objetivo que se persiga (WRCSA, LDE y AWWARF, 1999). Sin embargo existen elementos comunes que definen una celda de electrodiálisis. Esta celda se dispone en un módulo con membranas orientadas verticalmente, separadas unas de otras por espaciadores de flujo. El módulo consta de pares de celdas las cuales comprenden una membrana catiónica, un espaciador de flujo de diluido, una membrana aniónica y un espaciador de flujo de concentrado igual que el de flujo de diluido. Adicionalmente a estos pares de celdas, cada módulo contiene, a priori, dos electrodos con los correspondientes compartimentos para posibilitar un correcto ensamblaje y para habilitar la circulación de la disolución de limpieza. Estos electrodos constituyen los puntos de aplicación de la diferencia de potencial. Los materiales de estos electrodos deben soportar las condiciones agresivas que supone la generación de sustancias oxidantes, –caso del ánodo, donde se puede generar cloro, ozono y un medio acidificado–, o incrustaciones, –caso del cátodo, donde se pueden depositar metales o hidróxidos metálicos–. Por ello se hace circular una disolución de limpieza que arrastre o minimice el efecto de estas sustancias.

De lo anteriormente comentado se desprende que por un módulo de electrodiálisis circulan tres, cuatro o incluso cinco corrientes de agua: la alimentación, el concentrado, el diluido y una o dos corrientes de limpieza de electrodos.

Como se ha citado, el diseño de una instalación puede ser variado en cuanto a los criterios siguientes (WRCSA, LDE y AWWARF, 1999):

- **Circuitos hidráulicos:** Según se trate de un sistema abierto o cerrado, el diseño contempla diferentes flujos hidráulicos. En el primer caso existe una única alimentación correspondiente al efluente a tratar en los módulos, dispuestos normalmente en varias etapas hidráulicas. A la salida se obtienen dos corrientes, la de concentrado y diluido.

En el segundo caso se establece un doble circuito cerrado. Inicialmente se dispone de dos depósitos con efluente inicial. La alimentación se realiza de modo compartimentalizado, entrando el efluente de un depósito por los compartimentos

intermembrana de diluido, y el efluente del otro en los compartimentos intermembrana de concentrado y retornando cada unos de ellos a los depósitos iniciales. Marcando el tiempo de trabajo del módulo se establece la cuantía del intercambio iónico y con ello la calidad del diluido y concentrado.

Otra particularidad en este sentido se refiere a los circuitos de limpieza de los electrodos. Dado que la modificación de pH en cada electrodo se da en una dirección, a veces se considera oportuno realizar la limpieza con líquidos de naturaleza química diferente que neutralice los efectos particulares de cada electrodo. En otros muchos casos el diseño se simplifica a un único circuito de limpieza en paralelo o en serie con los dos electrodos.

- **Número de etapas hidráulicas:** Bajo este criterio es posible utilizar un par de electrodos simultáneamente con dos módulos de membranas (figura A.6). La conexión física entre ellos corresponde a que la salida de concentrado de la primera etapa es la alimentación de concentrado de la segunda etapa, de igual modo que la salida de diluido de la primera etapa corresponde a la alimentación de diluido de la segunda. En definitiva, se trata de conseguir mayor superficie de intercambio cuando se trabaja con mayores caudales o salinidades que los de diseño de un módulo.
- **Número de etapas eléctricas:** Este criterio se suele combinar con el anterior (Figura A.6). La adición de etapas hidráulicas equivale a aumentar cada vez más la distancia entre los electrodos. Esto da lugar a una mayor necesidad de diferencia de potencial para asegurar la migración de los iones con una cinética adecuada. Por tanto, la incorporación de electrodos entre etapas hidráulicas permite reducir esta necesidad y optimizar de este modo las necesidades energéticas aumentando el rendimiento farádico del sistema. Por tanto, es posible, observar diseños de dos etapas hidráulicas con dos etapas eléctricas en las que existen dos ánodos extremos y un cátodo central que separa las etapas hidráulicas; así como diseños con tres etapas hidráulicas y dos eléctricas donde dos etapas hidráulicas se hallan unidas y mantenidas por un par de electrodos; mientras que la tercera etapa hidráulica tendrá un electrodo común con las dos anteriores.

- **Polaridad de los electrodos:** El funcionamiento correcto de las celdas de electrodiálisis requiere de la aplicación de una diferencia de potencial constante entre los electrodos, sin cambios de polaridad, ya que en ese caso no se produciría un efecto neto en el transporte de las cargas que soportan los iones presentes en el agua a tratar. Sin embargo este comportamiento trae problemas severos de ensuciamiento de las membranas principalmente por aquellas partículas cargadas de gran tamaño y por aquellas susceptibles de precipitar. Por ello se ha perfeccionado el funcionamiento de estos sistemas aplicando cambios de polaridad a los electrodos de modo regular. De este modo se produce un cambio en el sentido del transporte de las cargas, lo que supone una limpieza de las membranas. Estos cambios tienen lugar 3 o 4 veces por hora y van acompañados de una automatización hidráulica que permite canalizar adecuadamente las corrientes de diluido y concentrado a la salida de la instalación de tratamiento.

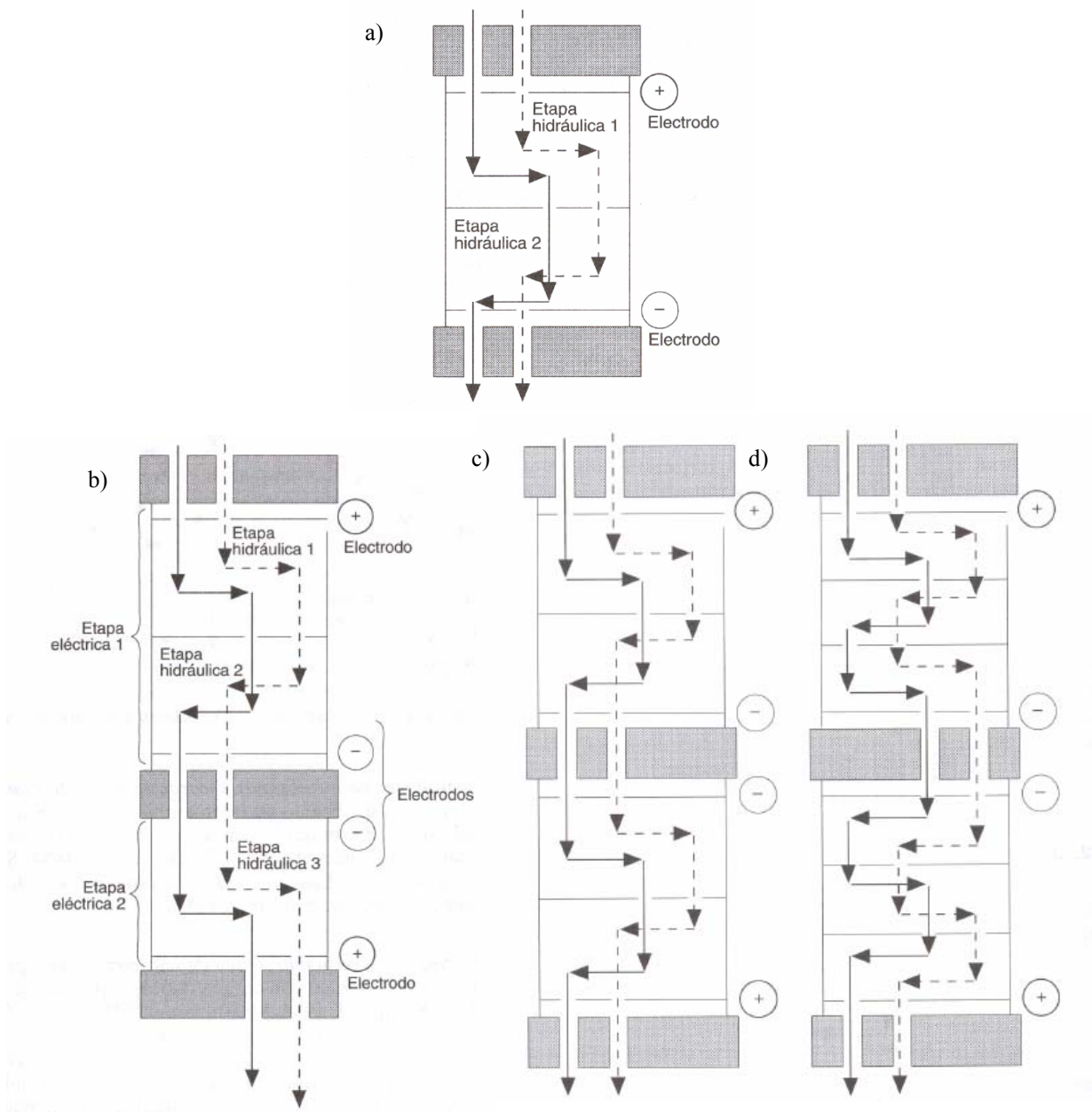


Figura A.6. Esquema de la estructura de un sistema de electrodiálisis como combinación de etapas hidráulicas y eléctricas. A) Dos etapas hidráulicas y una eléctrica. B) Dos etapas eléctricas y tres hidráulicas. C) Dos etapas eléctricas y cuatro hidráulicas. D) Dos etapas eléctricas y seis hidráulicas. (WRCSA, LDE y AWWARF, 1999).

El funcionamiento eléctrico óptimo de un módulo de electrodiálisis se determina a partir de un ensayo que cuantifica la intensidad o diferencia de potencial máxima permitida de modo que se minimice la superficie de membranas necesaria así como el rendimiento farádico o consumo eléctrico.

Conforme se aumenta la diferencia de potencial aplicada aumenta de modo proporcional la intensidad que circula por el circuito eléctrico. Sin embargo, llega un momento en el que se pierde la linealidad, lo cual viene motivado por un desfase cinético entre la velocidad de migración desde la superficie de una cara de la membrana hasta la otra y la velocidad de difusión desde el seno del líquido en su compartimento hacia la superficie de la membrana. Este hecho ocasiona una capa de líquido con bajas concentraciones de iones, lo que aumenta la resistencia eléctrica neta del circuito. A este hecho hay que añadir la mayor posibilidad de generar un efecto de electrólisis del agua, con lo cual se produce un transporte de iones H^+ y OH^- que hará bajar el rendimiento farádico, lo que supone desperdiciar energía en transportar sustancias ajenas a las del problema inicial.

La determinación del rendimiento farádico para situaciones de trabajo por cargas suponiendo que la especie a concentrar sea KNO_3 se realiza según la siguiente expresión:

$$\frac{\text{Equivalentes transferidos } KNO_3}{\text{Equivalentes transferidos totales}} = \frac{(C_i - C_o) \cdot V \cdot F / PM}{n \cdot I_m \cdot (t_i - t_o)} \quad [5.1]$$

donde:

C_i : concentración de KNO_3 a un tiempo t_i , $g \cdot L^{-1}$.

C_o : Concentración de KNO_3 al comenzar el ensayo, $g \cdot L^{-1}$.

V : Volumen de muestra que sufre la transferencia, L.

F : Faraday, $96.500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$.

PM : peso molecular, en este caso $101,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

n : número de celdas.

I_m : intensidad media medida en el intervalo $t_o=0$ y t_i , A.

ti: Tiempo desde comienzo del ensayo, s.

to: Tiempo de comienzo del ensayo, s

Por otra parte, la aplicación del potencial eléctrico en un sistema por cargas durante un tiempo determinado establece un flujo de trabajo se puede establecer según:

$$J = \frac{V}{t \cdot S} (L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}) \quad [5.2]$$

donde:

J: flujo de producto, bien concentrado o diluido, cada uno de ellos con un valor mitad respecto del de alimentación, $L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$.

V: volumen de alimentación en uno de los depósitos de alimentación, L.

t: tiempo de reacción del ensayo, h.

S: superficie total de membrana, m^2 .

Este valor, aunque aparentemente irreal, puesto que no existe un flujo real de agua a través de la membrana, ayuda a extrapolar los resultados de ensayos en equipos piloto a instalaciones que funcionen en modo continuo y a estimar la superficie de membrana necesaria.

Existen numerosas aplicaciones de la electrodiálisis. Algunas de ellas son las siguientes:

- **Desalación de agua de mar o salobre.** Esta técnica compite con la ósmosis inversa y se hace rentable cuando no es necesario llegar a niveles de calidad del permeado inferiores a $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de TDS, como es el caso de agua de riego en las Islas Canarias u otros fines industriales (WRCSA, LDE y AWWARF, 1999, Ionics, Inc., 1999).

- **Producción de sal de mesa.** Se utiliza como pretratamiento previo a la etapa de evaporación (WRCSA, LDE y AWWARF, 1999).

- **Tratamiento de efluentes industriales.**
 - En galvanotecnia permite la reutilización de las sales de los baños de recubrimiento y del agua de enjuague (Rocafí V y cols., 2001).

 - El circuito de agua de las torres de refrigeración requiere de una purga constante de agua con creciente contenido en sales. El tratamiento por electrodiálisis permite reutilizar el agua y separar en un volumen menor las sales acumuladas (WRCSA, LDE y AWWARF, 1999).

 - En instalaciones donde se persigue vertido cero, (sector petroquímico) el uso de EDR supone por una parte, una etapa de obtención de permeado que puede ser refinado y reutilizado, y por otra una etapa de preconcentración del rechazo previo tratamiento mediante evaporación y cristalización (Ionics, Inc., 1994).

A.6 Evaporación

La evaporación es una técnica térmica que consiste en la calefacción de una disolución a una temperatura superior a la de su punto de ebullición, para separar parcialmente el disolvente (generalmente agua). La calefacción se realiza por intercambio térmico con un fluido caliente. De esta forma se consiguen dos fases: concentrado y condensado.

La evaporación es uno de los métodos más seguros y eficaces para separar el agua de los componentes con los que se encuentra mezclada, (exceptuando aquellos efluentes con altos contenidos en componentes volátiles o mezclas azeotrópicas), pero los altos costes de gestión energética del método tradicional, destilación simple a presión atmosférica, lo convierten en un proceso inaceptable bajo una perspectiva económica.

Las partes esenciales de las que consta un evaporador son:

- Cámara de calefacción.
- Cámara de evaporación.
- Superficie de calefacción, la cual separa ambas cámaras.

La forma y disposición de ambas cámaras diseñada para lograr un funcionamiento eficaz y un valor máximo de transmisión de calor varían de unos tipos de evaporación a otros. Así, existen los evaporadores de camisa y los de superficie tubular, bien de tubos horizontales o verticales.

El funcionamiento de un evaporador se rige por las leyes de transmisión de calor de acuerdo a la expresión siguiente:

$$q = U \cdot A \cdot (T_e - T_i) \quad [6.1]$$

donde:

q: Flujo de calor (J/s)

A: Superficie de evaporación (m²).

(T_e-T_i): Diferencia de temperaturas entre el agente de calefacción o temperatura exterior (T_e) y el efluente a tratar o temperatura interior (T_i).

U: Coeficiente de transmisión de calor. Mide la resistencia al flujo de energía calorífica de la zona de mayor temperatura hacia la de menor temperatura. Depende de la capacidad calorífica de los materiales que constituyen la barrera entre las dos cámaras, de su espesor; de la capacidad calorífica del agente de calefacción y del efluente; y de las características del movimiento en el seno del evaporador.

Un evaporador industrial debe contemplar en su diseño diferentes aspectos que afectan a su correcto funcionamiento (Tecato, S.L., Kemmer F, 1989):

- **Tipo de agente de calefacción:** El vapor de agua es una de las sustancias más empleadas, especialmente en sistemas de envergadura media (>250 L/h) por sus numerosas ventajas. Entre ellas destacan: elevada entalpía de vaporización, lo que supone grandes transferencias de energía por unidad de masa, de fácil adquisición, no es una sustancia tóxica, se puede conducir fácilmente. Normalmente este vapor se consigue mediante una caldera a gasoil o gas natural.

El agua líquida a elevada temperatura es otra opción aunque evidentemente de menor eficiencia.

En equipos a pequeña escala (<250 L/h) es más asequible el uso de electricidad como fuente de energía. Ello condiciona el sistema de calefacción, utilizándose un gas halón o un hidrocarburo como agente calefactante y a la vez condensante.

- **Formación de espumas:** La vigorosa ebullición que tiene lugar durante el proceso puede facilitar en muchos casos la generación de espumas que da lugar a una presencia de aerosoles mezclados con el vapor. Para minimizar el efecto de arrastre existen diversas alternativas:
 - Adición de productos químicos antiespumantes. Modifican la interfase inhibiendo la formación de espuma. Entre este tipo de productos se encuentran los aceites sulfonados.
 - Incorporación de elementos mecánicos. Colocación de deflectores que frenan el impulso de los aerosoles, produciéndose además la condensación de la mezcla vapor aerosol y dejando pasar sólo una fracción de vapor.
 - Colocación de un hidrociclón en los sistemas de evaporación con circulación forzada. La entrada tangencial del líquido en evaporación por la parte superior de la cámara ejerce un efecto centrífugo que facilita el descenso del líquido y de los aerosoles, dejando escapar el vapor.

- **Separación de sólidos:** La concentración del efluente a tratar suele traer la precipitación de sólidos o sales que han de separarse regularmente, bien de modo continuo o bien de modo secuencial. Por ello, conviene que en vez de un fondo plano se incorpore un fondo troncocónico que facilite su vaciado.
- **Formación de incrustaciones:** Algunos de los sólidos formados corresponden a sales cálcicas, magnésicas o silicatos. Estos se adhieren a la pared de la cámara de evaporación aumentando la resistencia calorífica del medio (disminuyendo el coeficiente de transmisión de calor) y disminuyendo el flujo de calor. Por ello se han de realizar limpiezas periódicas con una sucesión de disoluciones alcalina y ácida diluidas.

En la elección de un evaporador intervienen diversos factores relacionados con las características del efluente, su caudal, rendimientos energéticos esperados e inversión a realizar. En función de la resultante de estos parámetros se tendrá la opción óptima. Algunos de los sistemas utilizados actualmente son:

- **Evaporación atmosférica:** La cámara de evaporación está abierta a la atmósfera no produciéndose la posterior condensación del vapor. Es útil en casos en los que interesa recuperar el concentrado. Se presenta viable en aquellos lugares con humedades ambientales bajas que favorecen la cinética de evaporación.
- **Evaporación multietapa o de efectos múltiples:** Se trata de una cadena en serie de reactores de 2, 3 y hasta 8 etapas. Así, el vapor obtenido de una etapa es utilizado como agente de calefacción en la siguiente. Para ello se han de conseguir presiones de agente de calefacción y de cámara de evaporación descendentes según se avanza en las etapas. De esta manera se mantiene la capacidad de condensación del agente de calefacción y se mantiene el gradiente de temperatura ($T_e - T_i$) que permite el flujo de calor. Este sistema presenta como ventaja un gran ahorro en el consumo de vapor, lo que disminuye en gran medida los costes de explotación. Por contra, la superficie de evaporación aumenta también, lo que supone un coste creciente de inversión conforme se plantea un número mayor de etapas.

- **Termocompresión:** En este caso el vapor obtenido desde la cámara de evaporación se utiliza como agente de calefacción en el mismo reactor. Para ello el vapor obtenido ha de ver aumentada su presión consiguiendo así aumentar su temperatura de condensación. Esta compresión puede llevarse a cabo mediante dos sistemas:
 - **Compresión térmica:** El vapor obtenido en el reactor es mezclado parcialmente a través de un eyector con vapor (agente de calefacción) a alta presión (al menos 8 bar para que el eyector funcione correctamente), obteniéndose un agente de calefacción con una presión media (figura A.7). De este modo existen dos purgas que han de ser condensadas: la del vapor obtenido que no ha sido mezclado y el que ha sido mezclado, el cual se extrae de la cámara de calefacción. Este método produce rendimientos sorprendentes, sin embargo el máximo rendimiento sólo es válido para unas condiciones muy rígidas de diseño.

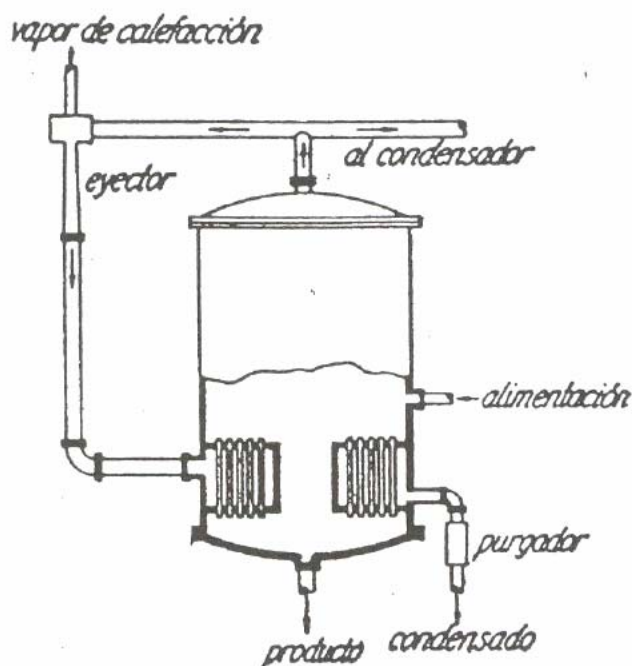


Figura A.7. Esquema del funcionamiento de un sistema de evaporación de termocompresión térmica (Tecato, S.L.).

- **Compresión mecánica:** En este caso se establece un circuito cerrado del vapor, el cual es comprimido mediante un compresor o turbina (figura A.8). De este modo se produce una aportación adicional de vapor de calefacción. Dado que el balance de materia se ha de mantener, la propia cámara de calefacción dispone de un purgado que libera el exceso de vapor frío para su condensación. Esta técnica produce rendimientos energéticos importantes cuando se trata de evaporar efluentes con puntos de ebullición poco diferentes al del agua.

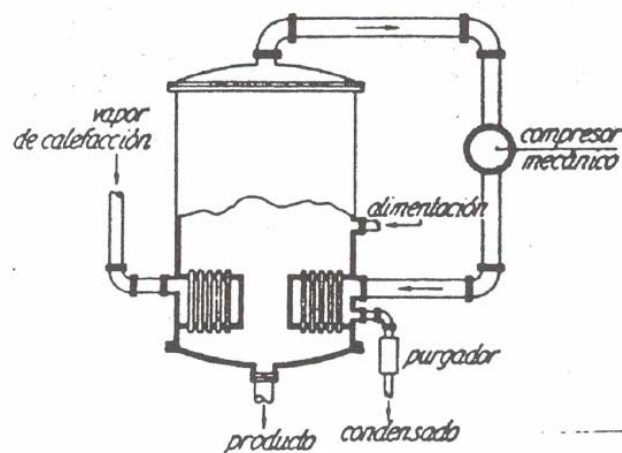


Figura A.8. Esquema del funcionamiento de un sistema de evaporación de termocompresión mecánica (Tecato, S.L.).

- **Evaporación a vacío:** La presión en la cámara de evaporación es mínima, lo que facilita la ebullición del efluente a bajas temperaturas, 40-50 °C. Esta opción presenta las siguientes características:
 - Se puede utilizar cuando existe disponibilidad en la fábrica de vapor de agua residual a baja presión. En su defecto es común el uso de gases térmicos (halones o hidrocarburos) que trabajan con la ayuda de energía eléctrica.
 - Da lugar a un aumento de gradiente de temperatura ($T_e - T_i$) por descenso de T_i , lo que supone un aumento del flujo de energía calorífica y por tanto un aumento de la velocidad de evaporación. Se consigue así disminuir el tamaño del equipo para obtener un caudal de tratamiento dado. Sin embargo hay que

tener en cuenta que el coeficiente de transmisión de calor disminuye también conforme disminuye T_i ; esto es debido a que la entalpía de vaporización aumenta ligeramente, por tanto hay que buscar la temperatura de equilibrio óptima.

- El bajo valor de T_i se hace necesario cuando se pretende recuperar con el concentrado, sustancias que se muestren inestables a temperaturas mayores.
- El consumo energético se ve ligeramente reducido debido a varios factores: por un lado, la temperatura del agente de calefacción es más cercana a la del ambiente, – T_e puede estar en el rango 50–80 °C–, por tanto el gradiente de temperatura con el exterior es menor y las pérdidas a través del sistema de aislamiento son menores. Por otro lado, el efluente no ha de ser calentado a temperaturas tan altas y esto supone un ahorro en la energía necesaria que se ha de aportar, si bien es verdad que se ha de realizar un aporte adicional para la producción del vacío.

La evaporación en sus distintas modalidades ha sido y está siendo utilizada habitualmente. A continuación se citan algunos ejemplos:

- La aplicación más voluminosa es la de desalación de agua de mar, aunque gradualmente está siendo sustituida por las tecnologías de membranas (WRCSA, LDE y AWWARF, 1999 e Ibáñez, J A y cols., 1997).
- En el sector metalmecánico se utiliza con varios objetivos (Tecato, S.L):
 - Concentrar los contaminantes obtenidos de la regeneración de resinas de intercambio iónico utilizadas para eliminación de metales.
 - Obtener lodos metálicos concentrados y con ello más baratos de gestionar.
 - Regenerar baños agotados de decapado con ácido clorhídrico, mediante la evaporación del ácido. Valorización del lodo metálico, comúnmente cloruro férrico.
 - Reutilización del agua procedente de las emulsiones de taladro y corte contaminadas.
 - Reutilización de las aguas de templado.

- En el sector agroalimentario se utiliza como una unidad de proceso en la concentración de vinos y zumos, y en la concentración y recuperación de soluciones que contienen azúcares o proteínas.
- En el sector de formulación de productos de limpieza se presenta como una opción casi única para el tratamiento de vertidos debido a la alta variabilidad de las características de los efluentes y a la falta de eficacia de tecnologías más económicas.
- En el sector petroquímico se utiliza como etapa de concentración de los rechazos provenientes de EDR y OI con la finalidad de alcanzar vertidos cero (Ionics, Inc., 1994).
- En la industria de la goma se utiliza para la recuperación de las sales de vulcanización al tiempo que se depuran las aguas de lavado.
- En el sector de las artes gráficas su aplicación se extiende a la concentración de los baños de revelado y fijación, y a la recuperación de tintas de las aguas de lavado.

A.7 Ósmosis inversa

La ósmosis inversa es una técnica separativa por filtración tangencial que permite la retención y concentración de las sustancias de pequeño tamaño, incluidos iones atómicos, a través del paso del agua por una membrana semipermeable. Todo ello se hace posible mediante la aplicación de un gradiente de presión mayor al gradiente de presión osmótica del efluente a tratar. Este proceso presenta una entrada de agua y dos salidas (figura A.9). Estas salidas se denominan permeado y rechazo. Las características de cada una de las salidas son las siguientes:

- **Permeado:** Corriente que atraviesa las membranas de ósmosis, con ausencia casi total de sales y compuestos orgánicos. La eficacia de la filtración ronda un 95-99,9 % dependiendo del tipo de membrana.
- **Rechazo:** Corriente que contiene casi todos los compuestos que no deja pasar la membrana, encontrándose a una concentración entre 2-8 veces superior a la solución de alimentación dependiendo del grado de recuperación de agua impuesto al sistema y que es función de la presión de trabajo, caudal, temperatura,

salinidad de la alimentación y regulación del retorno, principalmente, para una superficie de membrana determinada.

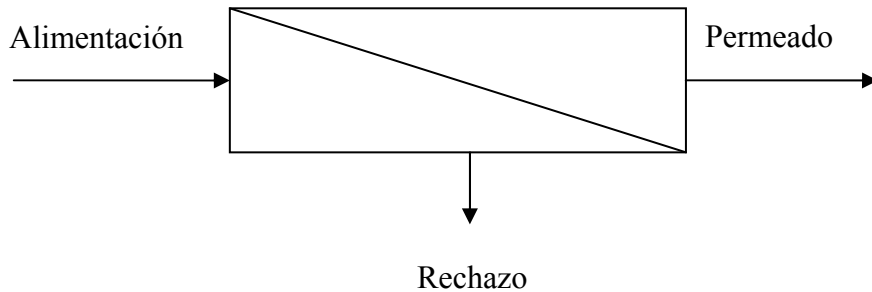


Figura A.9. Esquema funcional de un sistema de ósmosis inversa.

En la ósmosis inversa los modelos de filtración porosos no concuerdan con el comportamiento de estas membranas. Estas membranas han de ser consideradas como unas barreras de difusión no porosas en las que las transferencias tienen lugar por disolución de las especies moleculares o atómicas del efluente en el interior de la membrana, y seguidamente por difusión de las mismas bajo el efecto de gradientes de concentración y de presión que modifican el potencial químico de la solución en el material de la membrana.

Existe un cierto número de variables relacionadas entre sí que definen el funcionamiento de un sistema de filtración. Su comprensión pasa por conocer algunas expresiones matemáticas que establecen dichas relaciones:

Como se ha comentado con anterioridad, la fuerza motriz que controla el paso de agua a través de la membrana es el gradiente de presión establecido en el efluente. Así, la ecuación que rige este flujo es (Ibáñez, J A y cols., 1997):

$$J_a = \frac{D_a C_a V_a}{RT} \left(\frac{\Delta P - \Delta \Pi}{e} \right) = K_1 (\Delta P - \Delta \Pi) \quad [7.1]$$

donde:

J_a : Flujo de agua a través de la membrana, $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$.

Da: coeficiente de difusión del agua en la membrana, $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Ca: Concentración de agua en la membrana, $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$.

Va: Volumen parcial molar del agua, $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$.

R: Constante de los gases, $\text{atm} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

T: Temperatura absoluta, °K.

ΔP : Presión de alimentación, atm. Entendido con precisión es la diferencia de presión entre la alimentación y la corriente de permeado.

$\Delta \Pi$: Presión osmótica de la alimentación, atm. Al igual que en el caso anterior, realmente es la diferencia de presión osmótica entre la alimentación y el permeado.

e: Espesor de la membrana, m.

K_1 : constante de resistencia al flujo de la membrana, función de la temperatura, $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$.

La presión osmótica de la disolución o efluente a tratar varía según la siguiente expresión:

$$\Delta \Pi = \Delta C_s RT = \frac{\Delta m RT}{PM} \quad [7.2]$$

donde:

$\Delta \Pi$: Presión osmótica, atm.

ΔC_s : Diferencia de concentración molar del soluto en el seno del líquido a cada lado de la membrana, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

PM: Peso molecular del soluto, $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Δm : Diferencia de concentración másica del soluto en el seno del líquido a cada lado de la membrana, $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$.

La ecuación que gobierna el transporte del soluto es:

$$J_s = D_s K_d \left(\frac{C_s - C_p}{e} \right) = K_2 (C_s - C_p) \quad [7.3]$$

donde:

J_s : Flujo de soluto a través de la membrana, $\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$.

D_s : coeficiente de difusión del soluto en la membrana, $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$.

K_d : Coeficiente de distribución. Describe la afinidad relativa del solvente por la membrana, adimensional.

C_s : Concentración de soluto en la membrana, $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$.

C_p : Concentración de soluto en el lado de la membrana correspondiente al permeado, $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$.

e : espesor de la membrana, m.

K_2 : constante de resistencia al flujo de la membrana, $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$.

Se establece como grado de rechazo de sales en primera aproximación:

$$R = \left(1 - \frac{C_p}{C_a}\right) \cdot 100 \quad [7.4]$$

donde:

R : rechazo de sales de la membrana, %.

C_p : concentración de soluto en la corriente de permeado, $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$.

C_a : concentración de soluto en la corriente de alimentación a la entrada de la membrana, $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$. Expresiones más precisas calculan este parámetro como promedio de la concentración de soluto a la entrada y salida de la membrana (corriente de rechazo).

El concepto de recuperación o conversión queda condicionado en su definición por las aplicaciones históricas de la tecnología donde mayoritariamente el producto de interés ha sido el permeado. Cuando lo que interesa es el concentrado el concepto parece un tanto apartado. En cualquier caso es habitual usarlo según la expresión siguiente:

$$\text{Rec} = \left(\frac{Q_p}{Q_a} \right) \cdot 100 \quad [7.5]$$

donde:

Rec: Recuperación, %.

Qp: Caudal de permeado, $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.

Qa: Caudal de alimentación neto. No se tiene en cuenta el caudal de retorno por parte de la corriente de rechazo, $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.

El análisis de estas ecuaciones permite extraer las siguientes conclusiones:

- El flujo de permeado es proporcional a la diferencia entre la presión de trabajo y la presión osmótica del efluente. Por tanto, a mayor concentración salina, mayor presión se ha de aplicar para mantener el caudal. La presión de trabajo entra en el rango de los 5 bar (ultrabaja presión) a los 70 bar utilizados en desalación de agua marina.
- Un incremento de presión de trabajo trae consigo un aumento del flujo de permeado y dado que el paso de sales no está gobernado por esta variable, las sales que pasan al permeado se diluyen, disminuyendo por tanto el valor de la concentración de sales en el permeado.
- Un aumento de la temperatura trae consigo un incremento del caudal de permeado a igualdad de presión de trabajo. Dado que este efecto es menos significativo en el paso de sales (el flujo depende de la temperatura indirectamente a través del coeficiente de difusión), se favorece un descenso de la concentración de sales en el permeado.
- Un descenso en el caudal de alimentación no repercute inicialmente en el flujo de permeado, produciendo un incremento de la recuperación. Sin embargo, la concentración de sales promedio de alimentación C_a se ve modificada ya que el

grado de concentración es mayor; lo que supone un aumento de la presión osmótica y una menor capacidad de producción de flujo de agua.

- Un incremento de la presión de trabajo o un descenso del caudal de alimentación acentúa lo que se conoce como el fenómeno de **concentración de polarización**. Este hecho tiene en cuenta que la concentración de solutos en las proximidades de la membrana, en contacto con la corriente de alimentación, es mayor que en el seno de la misma. Cuanto mayor es la concentración de soluto en la superficie de la membrana, mayor paso de soluto se produce. A su vez, tiene lugar un aumento de la presión osmótica, lo que redundaría en una presión de trabajo neta inferior a la esperada por el incremento de presión establecido. Este fenómeno favorece a medio y largo plazo un aumento de la concentración de sales en el permeado, un descenso de la recuperación y, lo que es peor, un ensuciamiento más pronunciado de las membranas.

El tipo de membrana más comúnmente utilizado es el de espiral, dado que es una de las formas más compactas de montaje y relativamente fácil de limpiar (figura A.10). Los materiales comúnmente utilizados actualmente son derivados de poliamida de mayores prestaciones –aunque vulnerables al cloro– que sus antecesoras de acetato de celulosa, muy sensibles a pH fuera del rango 5-8.

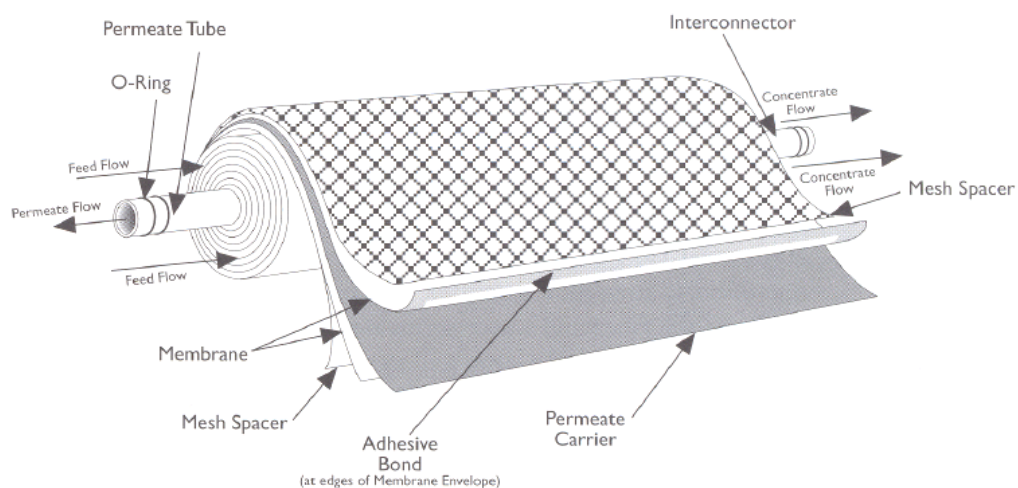


Figura A.10. Esquema estructural de una membrana tipo espiral. (Osmonics, 1997).

El diseño de una instalación enfocada para la obtención de permeado de elevada calidad se realiza según etapas. Una etapa puede contener un número importante de módulos trabajando en paralelo. El rechazo de estos módulos puede alimentar una etapa posterior con un número inferior de módulos. A su vez cada módulo puede estar compuesto por la unión de varias membranas en serie introducidas en una carcasa o "housing". Luego se pueden incorporar retornos de los rechazos a las conducciones de alimentación, con el fin de aumentar la tasa de recuperación y conseguir mayores niveles de concentración en el rechazo (Figura A.11).

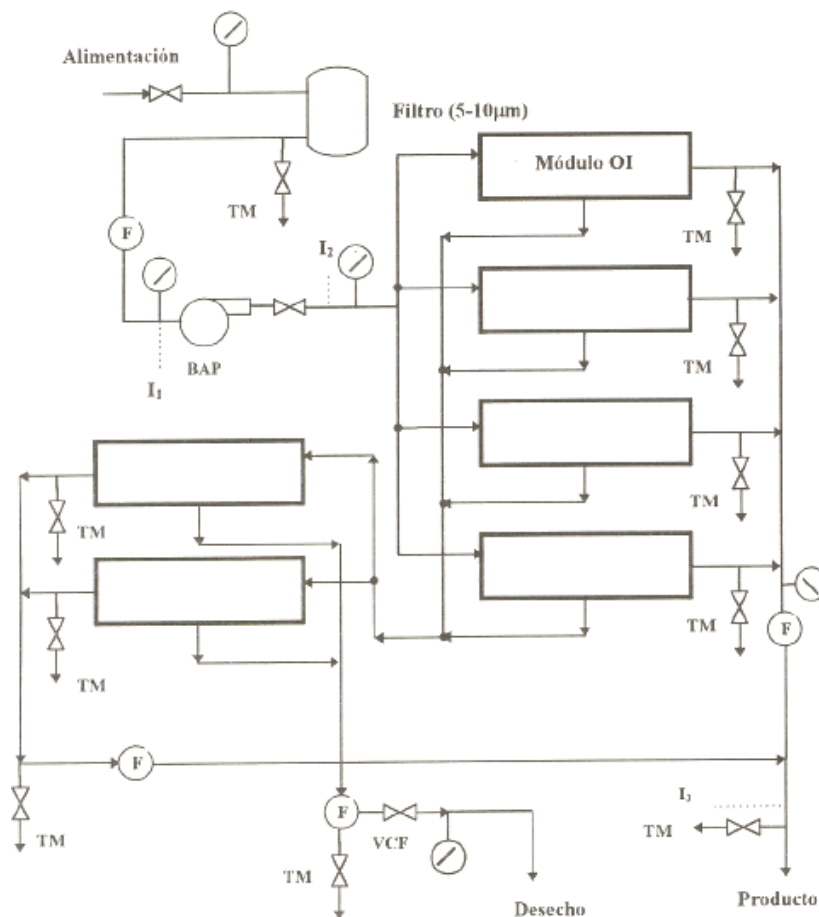


Figura A.11. Diseño de una instalación de OI en dos etapas en paralelo. La primera etapa consta de 4 módulos en paralelo, cuyos rechazos alimentan la segunda etapa que consta de 2 módulos. (Ibáñez J A y cols., 1997).

Aparte de este diseño general propio de grandes instalaciones de desalación de aguas de mar o salobres existen otros sistemas de menor envergadura, aunque no de menor complejidad (Figura A.12). La incorporación de bucles abiertos o cerrados permite la obtención de mayores niveles de recuperación de permeado o lo que es lo mismo, mayores niveles de concentración de solutos en el rechazo, si bien se trata de aplicaciones más desarrolladas para sistemas de UF y MF.

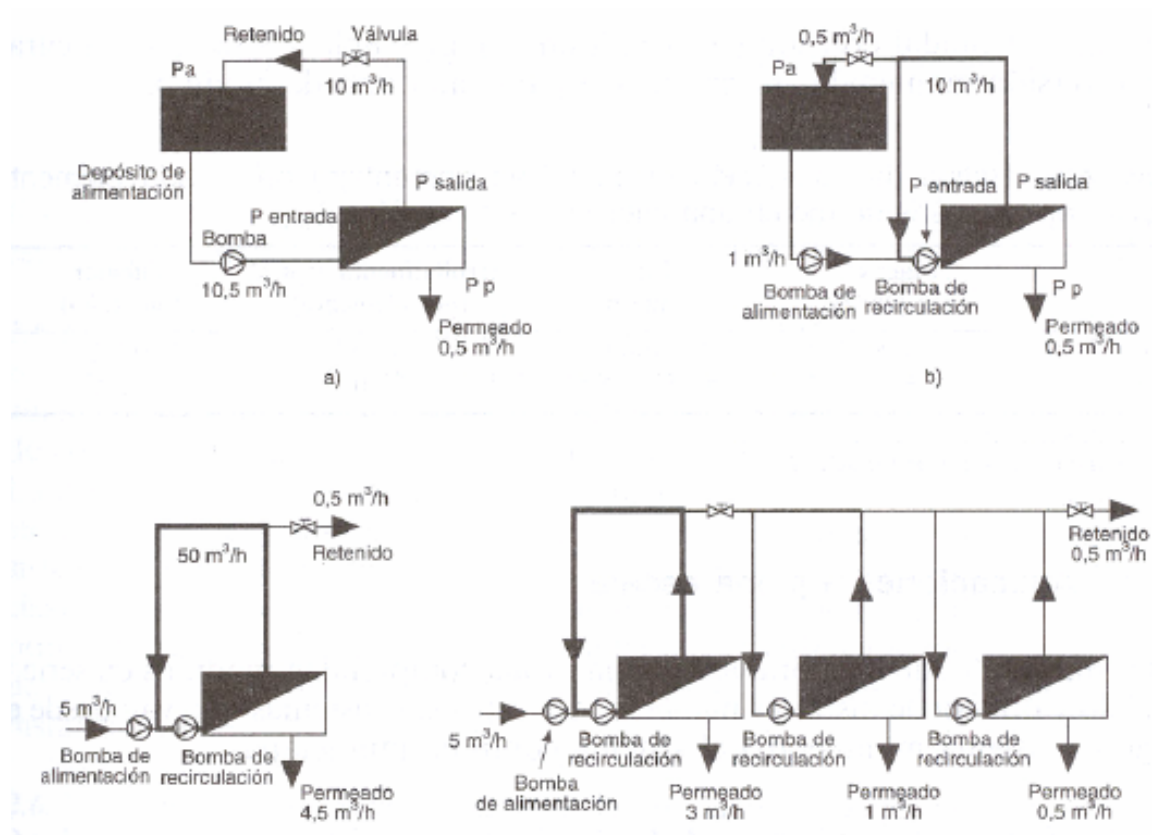


Figura A.12. Posibles configuraciones de montaje de equipos de OI. A) bucle abierto para funcionamiento por cargas. B) Bucle cerrado para funcionamiento por cargas con ahorro de energía. C) Bucle semi-cerrado en monoetapa para funcionamiento continuo. D) Bucle semi-cerrado en multietapa para funcionamiento continuo (WRCSA, LDE y AWWARF, 1999).

Una instalación de ósmosis inversa requiere, además, un pretratamiento severo, consistente en la eliminación de partículas sólidas y oxidantes e inhibición de los

compuestos incrustantes, con la finalidad de mantener las membranas en buen funcionamiento durante un tiempo razonable. A veces el agua obtenida requiere también de etapas de postratamiento según el uso final del permeado (carbonatación, cloración, etc.).

Entre las aplicaciones de la ósmosis inversa cabe realizar una clasificación previa distinguiendo aquellas en las que el producto buscado es un permeado libre de solutos de las que buscan además una concentración de materiales recuperables a través de la corriente de concentrado.

- Recuperación del permeado.
 - Desalación de aguas salobres y marinas para abastecimiento urbano e industrial (WRCSA, LDE y AWWARF, 1999).
 - Descontaminación de aguas de abastecimiento: eliminación de nitratos, plaguicidas, etc. (WRCSA, LDE y AWWARF, 1999).
 - Obtención de agua ultrapura para uso en la industria de la electrónica (Lens P y cols, 2002).
 - Tratamiento terciario para reutilización del agua depurada en el proceso: sector textil, metal-mecánico, curtidos, papeleras, farmacéutico, riego, etc (Metcalf y Eddy, 2003).

- Recuperación del concentrado
 - Recuperación de sales metálicas de baños de recubrimiento en galvanotecnia Rocatí, V y cols., 2001).
 - Recuperación de materias primas en la industria agroalimentaria (WRCSA, LDE y AWWARF, 1999).
 - Pretratamiento de concentración antes de evaporación y/o cristalización en el sector petroquímico (Ionics, Inc, 1994).

A.8 Microfiltración

En líneas generales esta tecnología funciona de manera similar a la ósmosis inversa. No obstante presenta algunas características importantes que las diferencia de la OI. Algunas de ellas se enumeran a continuación:

- Mecanismo de separación. En este caso la separación se produce por tamaño de poro y no por diferencias de difusión a través de la membrana.
- Se utiliza una elevada diversidad de estructuras: tubular, fibra hueca, y espiral. Las dos primeras permiten realizar lavados en flujo inverso.
- El corte molecular se establece para partículas de tamaño superior (400.000 Dalton) que no son solubles sino sólidas: bacterias, virus, y partículas coloidales.
- Los materiales utilizados son más variados: polipropileno, polisulfona, cerámicas, polivinilalcohol, etc.
- Los niveles de recuperación por módulo son mucho más elevados, del orden del 80 al 98 %, mientras que un módulo de OI no debe superar el 15-20 %.
- La presión de trabajo es muy inferior respecto de la utilizada en la ósmosis inversa, del orden de 2-6 bar. La menor resistencia hidráulica que ofrece la membrana unido a la ausencia de fenómenos osmóticos reduce de modo importante las necesidades de energía.
- Aunque el ensuciamiento de las membranas sigue siendo uno de los problemas fundamentales de esta tecnología, en este sistema es posible minimizar los ciclos de limpieza química mediante diversos sistemas de limpieza periódica por flujo inverso. En unos diseños se produce un paso de permeado en dirección inversa durante unos segundos. En otros se usan pulsos de aire comprimido.

Entre las aplicaciones más habituales cabe destacar las siguientes (WRCSA, LDE y AWWARF, 1999):

- Pretratamiento de sistemas de OI de abastecimiento urbano, abastecimiento industrial y reciclaje industrial. Este sistema está sustituyendo en algunos casos

a los pretratamientos mediante tecnologías de coagulación-flotación debido a su menor producción de lodos.

- Etapa de desinfección en potabilización.
- Regeneración de pinturas en grandes cabinas de proceso.
- Recuperación de materias primas (proteínas, p.e) en industrias agroalimentarias y farmacéuticas.
- Regeneración de baños de desengrase en industrial del sector metal-mecánico (Rocatí V y cols, 2001).

A.9 Tratamiento biológico mediante fangos activados y filtro percolador

El uso de microorganismos biológicos para el tratamiento de aguas residuales es un fenómeno utilizado desde muy antiguo. Hasta la modernización de las sociedades durante los 2 últimos siglos ha sido común realizar los vertidos a los ríos donde la propia capacidad de autodepuración de los mismos hacía desaparecer la carga contaminante vertida. Esa capacidad de autodepuración, hoy ampliamente rebasada en muchos lugares del mundo, es mantenida por la microfauna que habita en las aguas naturales. La concentración de estos seres vivos en un recinto controlado y optimizado para llevar a cabo la depuración de efluentes es lo que se denomina un tratamiento biológico.

Existen múltiples clasificaciones que definen la amplia gama de posibilidades en relación a estos procesos. A continuación se comentan algunas de ellas (Metcalf and Eddy, 2003):

- Por el tipo de metabolismo:
 - **Aerobio**: Ocurre en presencia de oxígeno, también denominado respiración aerobia.
 - **Anaerobio**: Ocurre en ausencia de oxígeno, también denominado fermentación.
 - **Anóxico**: Se trata de una respiración anaerobia en la que en vez de oxígeno se utiliza nitrato.

- **Facultativo:** Los organismos funcionan como aerobios o anaerobios según las condiciones del medio.

- Por el tipo de proceso:
 - **Cultivo en suspensión:** Los microorganismos responsables del proceso son mantenidos en suspensión con el líquido en flóculos de 50-200 micras de tamaño. Posteriormente se produce una separación por decantación de los mismos y el agua tratada.
 - **Cultivo fijo:** Los microorganismos se encuentran adheridos a soportes formando capas. Estos soportes pueden ser fijos o pueden encontrarse en suspensión con el líquido.
 - **Combinados:** Se trata de procesos que combinan en serie algunas de las etapas anteriores.

- Por el tipo de función desarrollada:
 - **Eliminación de carbono:** es la función principal y mayoritaria. La reacción global consiste en la oxidación de la materia orgánica contaminante para producir energía, gases (que son enviados a la atmósfera: CO₂, CH₄, etc.) y los metabolitos necesarios para producir nueva biomasa. En el proceso, el nitrógeno presente en la materia orgánica es transformado en amonio.

 - **Eliminación de nutrientes:** Tiene por objeto la eliminación de nitrógeno, –amonio y/o nitratos presentes en el efluente–, así como la de fósforo, presente en forma de fosfatos, polifosfatos y fósforo enlazado a moléculas orgánicas.

En el primer caso los microorganismos llevan a cabo la destrucción del nitrógeno mediante dos etapas de oxidación (nitrificación). En la primera el amonio pasa a nitrito y en la segunda éste a nitrato. A continuación le sigue una etapa de reducción del nitrato a nitrógeno gas, denominada

denitrificación. El nitrógeno por tanto es eliminado, al igual que el carbono, en forma de gas.

En el caso del fósforo, el proceso supone la eliminación por acumulación celular. Siguiendo unas determinadas pautas de proceso la biomasa es capaz de acumular en su interior el fósforo presente en el efluente. De esta manera, llevando a cabo la purga de la biomasa, se produce la eliminación del fósforo en forma sólida.

- **Contacto:** Este término hace referencia a la capacidad que tienen los microorganismos para adsorber sobre su superficie partículas en suspensión. En este caso sin conseguir la oxidación de la contaminación es posible la separación de la misma cuando se lleva a cabo la purga del fango.

A continuación se describe con más detalle el fundamento y funcionamiento de los sistemas biológicos utilizados en este proyecto, así como de sus aplicaciones: fangos activos, filtro percolador y combinación filtro percolador-fangos activos.

- **Fangos activos (reactor de mezcla completa)**

Este sistema consta de dos módulos: el reactor aireado de mezcla completa y el decantador secundario o clarificador (figura A.13). En muchas aplicaciones, antes del reactor se suele colocar un decantador primario. Sin embargo, existen algunas aplicaciones industriales donde no se contempla esta etapa o se pospone al tratamiento biológico. Dado que se trata de un reactor de mezcla completa, se puede afirmar que las propiedades o características del líquido presente en el reactor son similares a las del efluente, salvando las debidas a los fangos que se separan en la fase de decantación. Este sistema lleva a cabo la recirculación del fango necesario hacia el reactor, purgando el resto como residuo sólido del proceso.

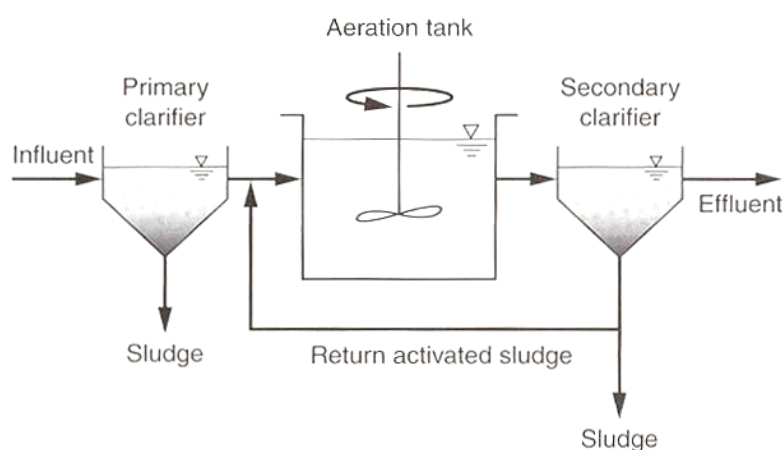


Figura A.13. Esquema de los elementos que componen un sistema de fangos activos. (Metcalf and Eddy, 2003).

Los parámetros que controlan el diseño o el funcionamiento correcto del sistema ligan variables hidráulicas y biológicas según las siguientes relaciones que no dejan de ser meras aproximaciones y simplificaciones:

- **Tiempo de retención hidráulico:** En cierto modo es el tiempo que tienen los microorganismos para llevar a cabo su proceso de descontaminación del vertido o el tiempo que el vertido permanece en el reactor. Se expresa como:

$$\theta = \frac{V_r}{Q_a} \quad [9.1]$$

donde:

θ : tiempo de retención hidráulica (del reactor), h.

V_r : Volumen del reactor, m³.

Q_a : Caudal alimentación de influente, m³·h⁻¹.

En líneas generales, no es un parámetro muy importante para el diseño, sino más bien un parámetro de chequeo tras el diseño, dado que para un influente de una naturaleza determinada existen unos rangos de referencia. Así, para aguas domésticas se establece en 2-6 horas, mientras que para efluentes industriales puede oscilar entre 25 y 50 h.

- **Tiempo de retención celular:** Debido a la presencia de un sistema de separación sólido-líquido y retorno de los microorganismos al reactor, el tiempo medio que un microorganismo permanece en el reactor es diferente al del influente. En buena aproximación este tiempo se establece según la expresión:

$$\theta_c = \frac{V_r X_r}{Q_{p1} X_p + Q_e X_e} = \frac{V_r X_r}{Q_{p2} X_r + Q_e X_e} \approx \frac{V_r}{Q_{p2}} \quad [9.2]$$

donde:

θ_c : tiempo de retención celular, h.

X_r : concentración de biomasa en el reactor, mg·L⁻¹.

Q_{p1} : Caudal de purga realizado desde el decantador, m³·h⁻¹.

X_p : concentración de biomasa en la corriente de recirculación o purga, tras la etapa de decantación, mg·L⁻¹.

Q_{p2} : Caudal de purga realizado desde el reactor, m³·h⁻¹.

Q_e : Caudal del efluente. En estado estacionario equivale a Q_a , m³·h⁻¹.

X_e : Concentración de biomasa en el efluente, mg·L⁻¹.

Como se observa en la ecuación anterior, existen dos opciones para calcular o establecer el tiempo de retención celular. Desde un punto de vista experimental es mucho más cómodo utilizar la parte final de la expresión, realizando la purga desde el reactor. Cuanto mayor sea la calidad del efluente, y mejor funcione la etapa de sedimentación, menor será la concentración de biomasa en el efluente, lo que hará más válida la aproximación final, la cual únicamente relaciona el volumen del reactor con el caudal de purga.

Este parámetro oscila en estos sistemas en el rango 5-15 días y suele ser el utilizado en muchos casos como parámetro de partida para el diseño y control de las instalaciones.

- **Relación alimento-microorganismos:** Se define como la cantidad de alimento, contaminante o sustrato disponible por unidad másica de microorganismos. Matemáticamente se expresa como:

$$F/M = \frac{S_0}{\theta X_r} \quad [9.3]$$

donde:

F/M: Relación alimento sustrato, h^{-1} o d^{-1} .

S_0 : Concentración de contaminante o carbón orgánico presente, normalmente expresado como DBO_5 o DQO o COT , $mg \cdot L^{-1}$.

Los valores típicos de este parámetro van desde $0,04 d^{-1}$ en procesos de aireación extendida a $1,0 d^{-1}$ de sistemas con carga alta.

Otro parámetro, que en este caso elimina el factor biomasa en la carga orgánica de alimentación, es la carga volúmica. Se suele expresar como $Kg DBO_5 \cdot m^{-3} \cdot d^{-1}$ y su valor puede ir desde 0,3 a más de 3,0, según se trate de sistemas más lentos más rápidos.

- **Tasa de utilización específica de sustrato:** Es una medida normalizada del sustrato o contaminante consumido por los microorganismos respecto a la concentración de biomasa y al tiempo de retención hidráulico.

$$U = \frac{Q_a}{V_r} \frac{S_0 - S_e}{X} = F/M \frac{S_0 - S_e}{S_0} = \frac{F/M \cdot E}{100} \quad [9.4]$$

donde:

U: Tasa de utilización de sustrato, h^{-1} .

Se: Concentración de alimento o sustrato a la salida del reactor o decantador, $mg \cdot L^{-1}$.

E: Eficiencia del proceso en cuanto a la eliminación de contaminante, alimento o sustrato, %.

En la literatura este parámetro también recibe el nombre de carga másica (Cm), aunque a veces suele ser confundido con la relación alimento-microorganismos (F/M); no en vano cuando los rendimientos de depuración son muy elevados el valor numérico de ambos parámetros se iguala.

Finalmente existen dos ecuaciones extraídas del balance de biomasa y de sustrato que relacionan estos parámetros con los parámetros cinéticos microbiológicos e hidráulicos del sistema:

$$\frac{1}{\theta_c} = \frac{\mu_{\max} S_e}{K_s + S_e} - K_d \quad \Rightarrow \quad S_e = \frac{K_s(1 + K_d \cdot \theta_c)}{\theta_c(\mu_{\max} - K_d) - 1} \quad [9.5]$$

$$\frac{1}{\theta_c} = YU - K_d = Y \frac{Q_a(S_0 - S_e)}{V_r X_r} - K_d \quad \Rightarrow \quad X_r = \frac{\theta_c Y(S_0 - S_e)}{\theta(1 + K_d \cdot \theta_c)} \quad [9.6]$$

donde:

μ_{\max} : Velocidad máxima específica de crecimiento de microorganismos, h^{-1} . Se puede considerar una constante del sistema para una temperatura dada, un tipo de fango y un tipo de agua concretos.

K_s : Concentración de sustrato a la que se obtiene la mitad de la velocidad máxima de utilización de sustrato, $mg \cdot L^{-1}$. También se puede considerar constante para un sistema determinado.

Y : Coeficiente que relaciona la producción de biomasa por unidad de sustrato consumida, adimensional. También se trata de una constante del sistema.

K_d : Coeficiente de descomposición endógena, h^{-1} . Tiene en cuenta el hecho de que en el sistema se dan otros fenómenos como la muerte celular y la depredación que modifican las relaciones estequiométricas y cinéticas del proceso de metabolización del sustrato. Es una corrección que tiene en cuenta la distribución de edades de los microorganismos y que no todos ellos se encuentran en la fase exponencial de crecimiento. También se puede considerar una constante para un sistema concreto definido.

De estas dos ecuaciones se puede realizar cualquier conjetura sobre el funcionamiento del sistema y el modo en que cada variable afecta a las demás. De la primera se puede apreciar cómo aparentemente la concentración de contaminante a la salida del reactor es únicamente función del tiempo de retención celular y de los parámetros cinéticos, dejando de lado los parámetros hidráulicos, la concentración inicial de sustrato y la concentración de biomasa. Sin embargo, la dependencia entre las variables se cierra con la segunda ecuación.

Así, la concentración de contaminante en el efluente se puede comandar regulando el tiempo de retención celular mediante el volumen de fango purgado diariamente. Cuando el valor de este parámetro aumenta, la concentración de sustrato disminuye, sin embargo, esto sucede a costa de aumentar la concentración de fango en el sistema. Asimismo una concentración mayor de sustrato en el influente parece no afectar a la calidad del efluente si no se modifica el tiempo de retención celular. Esto teóricamente será cierto si se aumenta la cantidad de fango purgado, puesto que la mayor utilización de sustrato tenderá a aumentar la concentración de biomasa en el reactor. Como se verá más adelante, el control del sistema depende en gran medida del control y regulación

del decantador, presentando éste limitaciones que no se aprecian en las ecuaciones anteriores.

Existen, no obstante, una serie de factores que han de ser tenidos en cuenta tanto en las etapas de diseño como de explotación de una instalación para garantizar el correcto funcionamiento de la misma (Degrèmont, 1991 y Metcalf and Eddy, 2003). Estos son los siguientes:

- **Aireación:** La presencia de oxígeno es uno de los requisitos básicos que caracteriza este tipo de tratamiento. El suministro del mismo puede realizarse mediante sistemas de superficie que agitan el líquido desde la interfase con la atmósfera, o mediante la introducción de aire u oxígeno puro a presión con la ayuda de sistemas que facilitan el intercambio del gas con el medio líquido (difusores, inyectores, etc.). El objetivo final es mantener una concentración de oxígeno disuelto normalmente no inferior a $1,5-2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ o más si se busca una mayor tasa de nitrificación, tratando de maximizar la transferencia desde la fase gaseosa a la líquida. No en vano, el sistema de aireación de una instalación puede representar hasta el 40 % de los costes de explotación de una planta (WEF y ASCE, 1992).

Una manera de establecer una estimación de las necesidades de oxígeno en relación a la materia orgánica a eliminar, sin tener en cuenta la eliminación de nitrógeno es la dada por la siguiente expresión (Ramalho R S, 1996):

$$O_r = Qa \cdot (S_o - S_e) - 1,42 \cdot [Y \cdot Qa(S_o - S_e) - K_d \cdot X_r \cdot V_r] \quad [9.7]$$

donde:

O_r : Oxígeno requerido $\text{Kg}\cdot\text{h}^{-1}$.

La constante 1,42 es un factor estequiométrico de oxidación de la materia orgánica correspondiente a la biomasa.

Esta ecuación tiene en cuenta una disminución de las necesidades de oxígeno habida cuenta de que la materia orgánica purgada (biomasa) no es oxidada. Este factor muestra claramente que tiempos de retención celular elevados introducen un aumento de las necesidades de oxígeno, lo que traducido a costes de explotación obliga a evaluar y buscar el punto óptimo entre la cantidad de lodos producida y el consumo de oxígeno.

- **Nutrientes:** Se entiende por nutrientes aquellos elementos diferentes del carbono que son necesarios para el correcto funcionamiento del metabolismo microbiano. Los principales son el nitrógeno y el fósforo, siendo menos importante el control de hierro, calcio, magnesio, potasio, sodio, etc. ya que se requieren en pequeñas cantidades que suelen encontrarse en los influentes o como impurezas en los reactivos que puedan requerirse.

En algunas ocasiones los vertidos industriales carecen parcial o totalmente de alguno de estos elementos. Por tanto, se hace necesaria la adición de los mismos. Una regla ampliamente utilizada es crear y mantener la siguiente relación másica de nutrientes a la entrada del reactor:

$$\frac{DBO_5}{100} : \frac{NKT}{5} = \frac{P}{1} \quad [9.8]$$

Los reactivos que se suelen añadir son: urea, cloruro amónico, amoniaco, fosfato amónico, fosfato sódico, ácido fosfórico, bifosfato potásico o sódico. La elección de estos reactivos depende de las necesidades de cada uno de estos nutrientes.

- **Sedimentabilidad del fango:** Un efluente de calidad no sería posible sin una separación del fango adecuada. Los factores que determinan el buen funcionamiento de un decantador son diversos, desde factores relacionados con el diseño y dimensiones del mismo, hasta el comportamiento del fango frente a las fluctuaciones típicas de las condiciones de reacción. Asimismo el volumen de recirculación del fango sedimentado hacia el reactor también repercute en el comportamiento del sistema.

El índice de volumen de fango (SVI, $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$) es el indicador más utilizado para evaluar y después regular el sistema de decantación y recirculación de fango. Se rige por la expresión siguiente:

$$SVI = \frac{V_f}{SSV} \quad [9.9]$$

donde:

V_f : volumen de fango sedimentado procedente de 1 L de muestra del reactor en 30 minutos, $\text{mL}\cdot\text{L}^{-1}$.

SSV : Sólidos en suspensión volátiles. También se puede usar el término SST, sólidos en suspensión totales, $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

Valores altos de este parámetro ($>200 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$) indican una sedimentación de mala calidad, debido a diversas causas:

- Excesiva carga de alimentación de sólidos al decantador ocasionada por una concentración de biomasa elevada en el reactor o por utilizar un caudal de recirculación excesivo. Esto se traduce en una entrada superior de biomasa para las dimensiones del decantador.
- Presencia de organismos filamentosos.
- Poblaciones microbianas poco estables.
- Flóculos pequeños y dispersos.

Valores normales de SVI oscilan ente 70 y $150 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$.

Como ya se apuntó en epígrafes anteriores, la relación entre la concentración de contaminante o sustrato del efluente, la concentración de biomasa y el tiempo de retención celular viene en cierto modo limitada por la conexión que el sistema presenta con el decantador. Así, aparentemente es ideal trabajar purgando la mínima cantidad de fango, ya que teóricamente la concentración de sustrato del efluente será mínima y el coste asociado al tratamiento de los lodos también. Esta

situación supondría una concentración elevada de biomasa en el reactor, lo que en algún momento supone rebasar la capacidad de alimentación de sólidos de un decantador de dimensiones normales. La construcción de decantadores sobredimensionados supondría un excesivo coste inicial, además de una mayor necesidad de recirculación y costes de bombeo. Además los costes de aireación pueden ser proporcionalmente mayores a lo esperado por un descenso de la transferencia sobre un medio con unas condiciones de salinidad y tensión superficial más desfavorables. Con este ejemplo se deduce la profunda relación que tiene el diseño de una planta con el funcionamiento óptimo y los costes de inversión y explotación. El buen funcionamiento de un decantador se consigue cuando la carga de sólidos alimentada al mismo está en el rango $4-6 \text{ Kg SST}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, con picos ocasionales de hasta $8 \text{ Kg SST}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, incluidos los sólidos debidos a la recirculación. Este parámetro prioritario debe estar acompañado por unos valores adecuados del parámetro hidráulico, el cual debe oscilar entre 16 y $28 \text{ m}^3\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ con picos de $40-64 \text{ m}^3\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$, excluyendo el caudal debido a la recirculación, ya que éste no afecta a la velocidad ascensional.

La recirculación del fango se puede establecer en función de varias estrategias o variables de referencia. Se puede hacer uso del valor de SVI utilizando la siguiente expresión:

$$\frac{Q_r}{Q_a} = \frac{1}{\frac{100}{X_r \cdot \text{SVI}} - 1} \quad [9.10]$$

donde:

Q_r : Caudal de recirculación, $\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$.

X_r : concentración de biomasa esperada en el reactor, % p/v.

Otra regla es establecer un rango de nivel de altura en el decantador, determinado por la experiencia de la instalación.

Por último, utilizando el valor del volumen de fango sedimentado a los 30 minutos en una probeta es posible realizar una estimación alternativa del caudal de recirculación. Esta se obtiene calculando el tanto por ciento de volumen sedimentado respecto de volumen sobrenadante multiplicado por el caudal de alimentación. Para que la estimación sea válida hay que tomar la precaución de que el ratio de volúmenes no sea inferior al 15 %.

En general se establecen razones de recirculación que oscilan entre 25 % y 150 % respecto del caudal de alimentación, siendo además éste un parámetro variable para un sistema dado, debido a la poca estabilidad de las características del fango.

Los fangos activos son de aplicación universal ante cualquier vertido que contenga materia orgánica de relativa biodegradabilidad ($DBO_5/DQO > 0,2$). En esta área suelen entrar, además de los vertidos domésticos (WEF y ASCE, 1992), los vertidos de las industrias agroalimentarias, papeleras, de curtido, textiles, farmacéuticas, químicas etc. En algunos casos, la relación de biodegradabilidad exigida no se cumple inicialmente; para ello se suelen llevar a cabo pretratamientos de oxidación parcial que facilitan la labor posterior de los microorganismos.

La gran ventaja de este sistema biológico vigente hasta los años 70-80 es precisamente la amplia experiencia existente en su funcionamiento. Si bien carece de las ventajas que ofrecen sistemas alternativos y/o mejorados –eliminación de nutrientes, menores consumos de oxígeno, compacidad del reactor, etc.– la alta calidad del efluente tratado, la relativa sencillez de construcción y mantenimiento, así como la elevada flexibilidad y adaptabilidad ante futuras mejoras de la instalación justifican su extensa aplicación.

- **Filtro percolador.**

Este sistema consta de un reactor relleno de un material de soporte (normalmente de plástico en cualquiera de sus variedades geométricas), de elevada superficie y volumen libre (>95 %), donde se ubica la biomasa que llevará a cabo la oxidación biológica de la materia orgánica. El influente es alimentado por arriba de forma homogénea sobre toda

la superficie horizontal del filtro. Esto se lleva a cabo mediante la rotación de un grupo de brazos distribuidores que giran a una velocidad determinada.

Este reactor suele ir acompañado de un decantador posterior donde se separan los restos de biomasa desprendidos del efluente clarificado. Los diseños pueden complicarse tanto como se quiera con la finalidad de mejorar las condiciones de funcionamiento y rendimiento de la instalación (figura A.14) (WEF y ASCE, 1992; WEF, 2000; y Metcalf and Eddy, 2003). Así, es posible encontrar instalaciones con un filtro percolador y dos decantadores (uno previo y otro posterior) entrelazados por corrientes de recirculación de efluente y fangos. También existen instalaciones con dos filtros percoladores conectados con dos o tres decantadores. Las recirculaciones de mezcla fango-efluente y fango decantado son también muy variadas y su función es conseguir mitigar el efecto de los malos olores y atascamientos por falta de mojado, y de mejorar los rendimientos de depuración, así como de controlar el espesor de la biocapa o biofilm y ganar en capacidad orgánica de carga.

La aireación del sistema se realiza mayoritariamente por corrientes ascendentes y descendentes (dependiendo de la temperatura relativa del aire ambiental respecto de la del aire del reactor) que penetran en el reactor y circulan por los huecos del relleno de soporte. En diseños de grandes dimensiones estas corrientes son reforzadas por sistemas de ventilación motorizados.

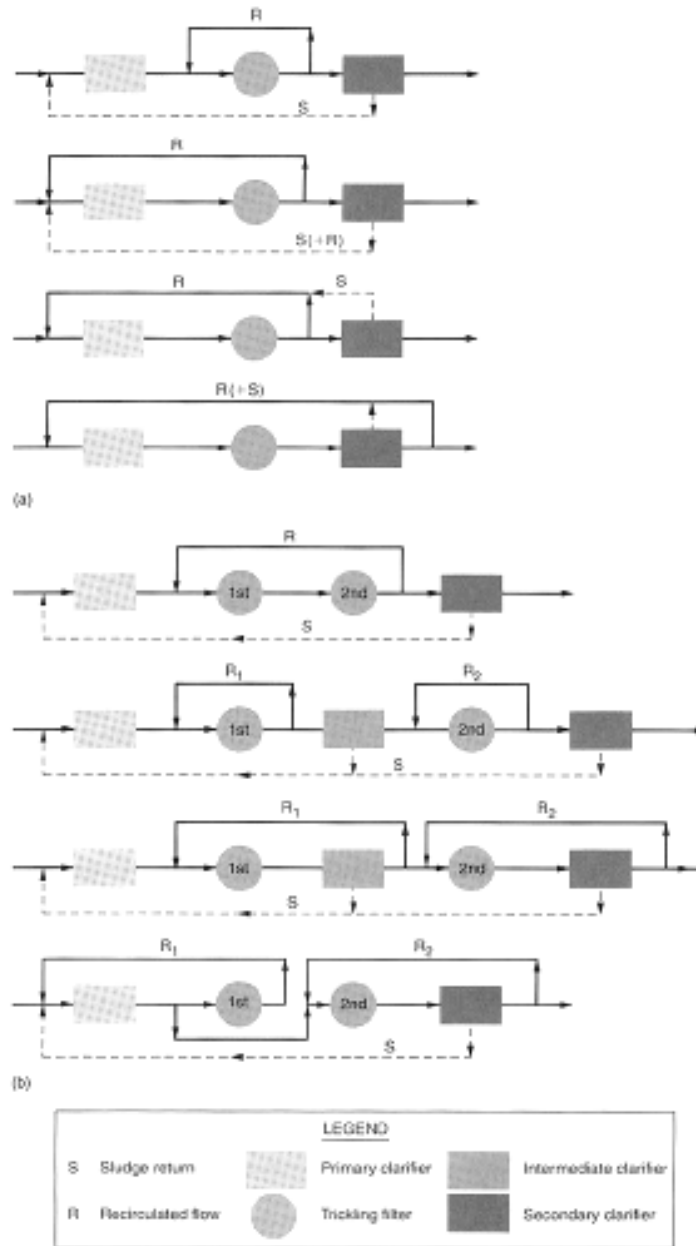


Figura A.14. Diversas configuraciones en la construcción de filtros percoladores. A) Sistemas constituidos por un filtro percolador y dos decantadores con diferentes modos de recirculación de fangos. B) Sistemas constituidos por dos filtros percoladores y dos o tres decantadores con diferentes modos de recirculación de fangos (Metcalf and Eddy, 2003).

Los fenómenos biológicos que tienen lugar sobre la superficie del soporte siguen un proceso dinámico de formación y destrucción al tiempo que se produce la degradación de los contaminantes (Figura A.15) (Crespi M, 1999).

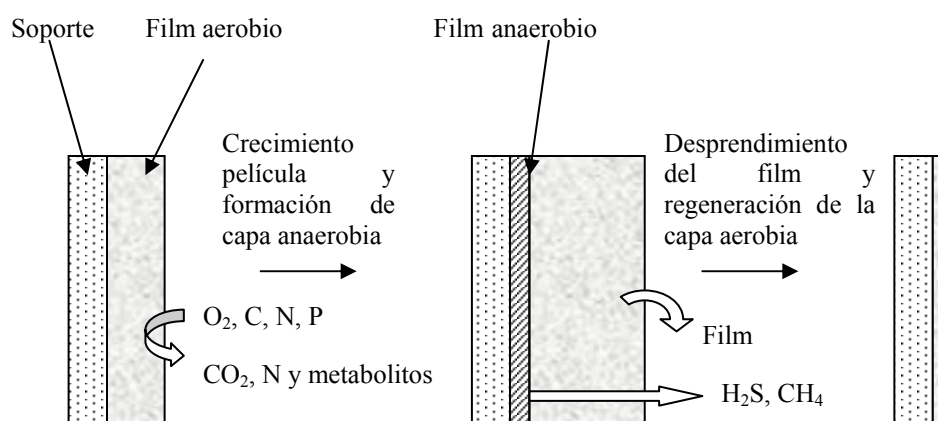


Figura A.15. Modelo dinámico del tratamiento biológico en un filtro percolador.

La oxidación de estos contaminantes se hace posible mediante procesos de transporte dirigidos por difusión. Existen dos sentidos de difusión, uno de entrada hacia el interior de la película seguido por los contaminantes, nutrientes y oxígeno; y otro de salida con los productos de deshecho: bicarbonato, nitratos y los contaminantes degradados. A medida que se degradan los compuestos orgánicos, esta capa se hace más gruesa y llega un momento en el que el oxígeno y los nutrientes no alcanzan la zona interna estableciéndose entonces una zona anaerobia. Llegados a este punto, la producción de gases (H_2S, CH_4) genera una fuerza de empuje hacia el exterior que provoca el desprendimiento de la película como un flóculo que debe quedar retenido en un decantador.

Los parámetros que rigen el diseño y funcionamiento de un filtro percolador son los siguientes (WEF y ASCE, 1992 y Metcalf and Eddy, 2003):

- **Carga orgánica de alimentación:** Se refiere a la carga másica neta de contaminantes o sustrato alimentada al reactor. Se expresa en $Kg\ DBO_5 \cdot m^{-3} \cdot d^{-1}$. Si existe recirculación interna del efluente no se suele tener en cuenta.

- **Carga hidráulica:** Se refiere al caudal admisible neto por un reactor. Se expresa en $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$. Igual que en el caso anterior, no se tiene en cuenta el caudal de recirculación que pueda existir.

Estos dos parámetros determinan una clasificación básica de los filtros percoladores (tabla A.4). Así los hay de baja carga, media carga, alta carga, y desbaste. En líneas generales, cuanto más carga se solicita, más recursos energéticos son necesarios para mantener el rendimiento de depuración deseado, aunque por contra se dispondrá de un reactor menos voluminoso. La altura del reactor ronda los dos metros para las cargas baja y media, pudiendo llegar a los 12 y 6 metros en los casos de alta carga y desbaste, respectivamente. Ajustando los parámetros de diseño, volumen y superficie, a los rangos establecidos para la carga orgánica e hidráulica, se extrae la altura necesaria.

Parámetro	Carga baja	Carga media	Carga alta	Carga alta	Desbaste
Material soporte	Piedra	Piedra	Piedra	Plástico	Piedra o plástico
Carga hidráulica ($\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$)	1-4	4-10	10-40	10-75	40-200
Carga orgánica ($\text{Kg DBO}_5 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$)	0,07-0,22	0,24-0,48	0,4-2,4	0,6-3,2	>1,5
Altura (m)	1,8-2,4	1,8-2,4	1,8-2,4	3,0-12,2	0,9-6,0
Ratio recirculación	0	0-1	1-2	1-2	0-2
Velocidad de dosificación ($\text{mm} \cdot \text{paso}^{-1}$)	10-30	15-45	15-120	15-180	40-240
Eficiencia depuración (% DBO_5)	80-90	50-80	50-90	60-90	40-70

Tabla A.4. Clasificación de los tipos de filtro percolador según los parámetros de diseño convencionales (Metcalf and Eddy, 2003).

- **Relación de recirculación:** Se define como la relación entre el caudal de efluente que es retornado sobre el mismo reactor desde la zona inferior y el caudal de alimentación. Cuando se trata de reactores de baja carga no suele hacerse uso de esta opción, sin embargo cuando se trata de reactores de media o alta carga de alimentación la relación de recirculación puede adquirir valores entre 0,5 y 4 o superiores, hasta 10 o más en el caso de determinadas aguas industriales (WEF y ASCE, 1992). Esta corriente permite, entre otras cosas, amortiguar los picos de carga orgánica disminuyendo el impacto sobre la calidad del efluente, además de evitar la presencia de moscas y malos olores y de mantener el soporte limpio con un espesor de capa adecuado y sin obturaciones.
- **Velocidad de dosificación (DR “Dosing Rate” o SK):** Relaciona la altura o profundidad de líquido descargado con el paso de un brazo distribuidor. Se expresa según la ecuación siguiente (tabla A.4):

$$DR = \frac{(1 + R)(q)(10^3 \text{ mm/m})}{(A)(n)(60 \text{ min/h})} \quad [9.11]$$

donde:

DR: velocidad de dosificación, $\text{mm} \cdot \text{paso}^{-1}$.

R: Relación de recirculación respecto del caudal de alimentación.

q: Carga hidráulica de alimentación del influente, $\text{m}^3 \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$.

A: número de medios brazos del sistema distribuidor.

n: velocidad rotacional de los brazos distribuidores, $\text{revoluciones} \cdot \text{minuto}^{-1}$.

Lo ideal es buscar valores de DR altos. De esa manera se consiguen importantes ventajas como son: mejor eficiencia de mojado del soporte, lo que implica un mejor aprovechamiento de la superficie útil de soporte y una eliminación de olores y moscas; mejor lavado de los sólidos de biocapa desprendidos, lo que disminuye la presencia de caminos preferenciales y facilita la circulación de aire a través del volumen libre.

Este objetivo se suele conseguir disminuyendo la velocidad rotacional de los brazos bien por medios mecánicos o eléctricos, bien aumentando la tasa de recirculación como ya se apuntó con anterioridad.

- **Tipo de material de soporte:** Como ya se ha mencionado, este material ha de combinar una gran superficie con un elevado volumen libre. La búsqueda de materiales baratos es primordial, ya que el volumen de un filtro puede ser muy importante. De ahí que históricamente se haya utilizado la piedra como material, si bien ésta no cumplía el requisito relacionado con el volumen libre. Además, la tendencia actual es la de construir filtros de gran altura, lo que restringe todavía más la búsqueda de materiales sumamente ligeros y resistentes química y mecánicamente. Los plásticos (PVC o PE) de pequeño tamaño ubicados al azar o los estructurales verticales o inclinados son los que actualmente están siendo implantados.

El uso de filtros percoladores presenta varias ventajas respecto del uso de reactores de fangos activados (Meseguer C y cols., 1995; Metcalf and Eddy, 2003):

- Menores requisitos de energía.
- Menor coste de explotación (menor necesidad de control y mano de obra especializada).
- Funcionamiento más sencillo con menos problemas posibles (“bulking”, p.e.).
- Mayor capacidad de compactación del fango.
- Mayor estabilidad frente a picos de carga orgánica y sustancias tóxicas.

Como principales desventajas se citan:

- Costes de construcción superiores.
- Periodo largo de puesta en marcha.
- Menor capacidad de depuración o menores rendimientos a igualdad de carga orgánica de alimentación.
- Menor capacidad de degradación de compuestos lentamente biodegradables (tensioactivos, colorantes, etc.)

- Mayores posibilidades de padecer problemas de olores, insectos y caracoles que pueden obstruir conducciones.
- Mayor sensibilidad a las temperaturas bajas, lo que obliga a reducir la aireación en invierno cerrando ventanas de aspiración inferior.
- Menor aprovechamiento del volumen total del reactor por la formación de caminos preferenciales en el curso descendente del influente.
- Cuando no existe diferencia de temperatura entre el aire ambiente y el influente o aire contenido en el interior del reactor se hace necesaria una ventilación forzada.

En cualquier caso su aplicación está bastante extendida en el ámbito industrial, especialmente en el sector textil (Meseguer C y cols., 1995 y Crespi, 1999), papelería, químico y petroquímico (Kumar M S, y cols., 2000), etc.

- **Combinación filtro percolador-fangos activos.**

Se trata de una alternativa de diseño utilizada en la ampliación de ciertas instalaciones de tratamiento, así como en la construcción de instalaciones nuevas. El objetivo final de esta combinación es aprovechar las ventajas que cada uno de los módulos por separado presenta. Las características que definen este tipo de sistema son:

- Mayor resistencia a picos de carga orgánica de alimentación.
- Mayor eficiencia volumétrica del sistema, es decir mayor rendimiento de depuración a menor volumen de instalación.
- Menor consumo energético.
- Mejor sedimentabilidad de los fangos debido a la más difícil presencia de filamentosos.
- Elevada calidad en las características del efluente final.

El funcionamiento hidráulico de uno de los sistemas habituales se resume como sigue (figura A.16):

El influente es alimentado al filtro percolador, produciéndose una recirculación del mismo en las condiciones ya comentadas. El efluente es directamente canalizado a la balsa de aireación, sin decantación previa, introduciendo al mismo tiempo la biomasa arrastrada en el filtro percolador. Allí tiene lugar la continuación de la reacción biológica con la subsiguiente decantación y obtención del efluente final. Los fangos decantados son recirculados sobre el propio reactor de aireación.

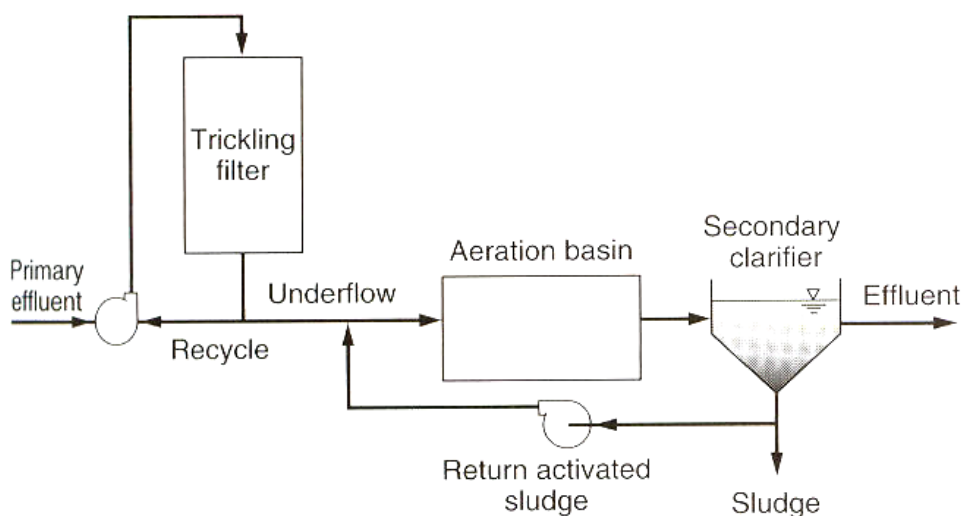


Figura A.16. Esquema hidráulico de un sistema combinado filtro percolador-fangos activos (Metcalf and Eddy, 2003).

En términos generales se estima que la combinación de un sistema filtro percolador-fangos activos (FP/FA) produce unas reducciones significativas en el volumen de cada módulo respecto de los mismos módulos funcionando solos en el tratamiento de un influente; así, el volumen del filtro percolador representa un 10-40 % y el de un reactor de fangos activos representa el 30-50% (WEF, 2000).

Los parámetros de diseño descritos con anterioridad son válidos para esta combinación. Los rangos habituales utilizados para el funcionamiento óptimo de este tipo de instalación son los siguientes (WEF, 2000 y Metcalf and Eddy, 2003):

- Carga orgánica de alimentación al filtro percolador con soporte plástico ($\text{Kg DBO}_5 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$): 1,2-4,8.

- Carga hidráulica de alimentación al filtro percolador ($\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$): 1,8-12,2
- Tiempo de retención celular en fangos activos (días): 2,0-7,0 (indicado para aguas domésticas).
- Tiempo de retención hidráulico en fangos activos obviando caudal de recirculación (horas): 1-4 (indicado para aguas domésticas).
- Relación alimento/biomasa en el proceso de fangos activos (Kg DBO_5 en el efluente primario $\cdot \text{Kg SSV}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$): 0,7-1,2.
- Concentración de biomasa en fangos activos ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ sólidos en suspensión totales): 1.500-4.000.
- Pico de velocidad del decantador ($\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$): 2,0-3,5.

Otros sistemas introducen recirculación de fangos procedentes del decantador hacia el filtro percolador o un decantador intermedio entre el filtro percolador y la balsa de aireación.

Las aplicaciones de estos sistemas combinados son las mismas que las comentadas para el filtro percolador y fangos activos: efluentes del sector textil, papelerero, etc. (Eckenfelder, W W y Quirk, T P, 1983).