

Estudio de viabilidad de un proceso de eliminación de amonio mediante electrooxidación en la EDAR Valle del Vinalopó (Elda)

Alumno: Ángel Cid Amor¹

Tutores: Nuria Boluda Botella² y José María López Cabanes³

¹ Universidad de Alicante (angel.cid@udc.es)

² Universidad de Alicante

³ Universidad de Alicante y UTE Depuración Valle del Vinalopó

Resumen

La legislación vigente impone una serie de restricciones en la composición de los vertidos de aguas residuales al medio natural. Una de ellas es una limitación en la concentración de nitrógeno amoniacal, un compuesto que a altas concentraciones puede ser perjudicial para los seres vivos del medio acuático.

Un método de eliminación novedoso de este contaminante es a través de la electrooxidación u oxidación electroquímica. En este trabajo se describirá el proceso y se estudiarán diferentes investigaciones ya publicadas tanto a escala laboratorio como a escala piloto de la aplicación de este método para aguas residuales y se tratará de obtener conclusiones de ellas.

La estación depuradora de aguas residuales Valle del Vinalopó, en el municipio de Elda, no dispone de ningún método de eliminación de este contaminante por lo que se estudiará la viabilidad de este método para resolver el problema, utilizando como base los estudios publicados por numerosos autores. El coste medio aproximado final de este método para este caso en concreto fue de 0,74 €/m³ de agua tratada, por lo que no parece ser una solución óptima en la actualidad.

Abstract

The existing legislation imposes many restrictions on the composition of wastewater discharges to the environment. One of them is the concentration of ammonia nitrogen, a compound that at high concentrations can be harmful to living organisms in the aquatic environment.

A novel method for removal of this contaminant is through electrooxidation (as known as electrochemical oxidation). In this paper, this process will be

described and various published researches using wastewater, both laboratory and pilot scale, will be studied and conclusions from them will be obtained.

The wastewater treatment plant Valle del Vinalopó, in Elda, has no method of removing this contaminant so the feasibility of this method for solving the problem will be studied, using as a basis the published researches. The final average cost of this method applied for this particular case was 0,74 €/m³ of treated water, so it does not seem to be the best solution nowadays.

Palabras clave

Electrooxidación, nitrógeno amoniacal, oxidación electroquímica, amonio, agua residual, eliminación

Keywords

Electrooxidation, ammonia nitrogen, electrochemical oxidation, ammonium, wastewater, removal

1 Introducción

El amonio presente en las aguas residuales es un producto tóxico que procede principalmente de haber sido excretado de forma natural por el metabolismo de los animales, además del procedente del uso de fertilizantes y de la emisión de efluentes en procesos industriales. Su principal problema es que provoca eutrofización, consistente en el crecimiento descontrolado de algas en el medio acuático. Esto es debido a que el nitrógeno es, junto con el fósforo, el principal nutriente que necesitan las plantas para desarrollarse [Liu et al., 2009].

Las principales formas de eliminación de nitrógeno amoniacal del agua son: arrastre con aire, cloración al break-point, precipitación química, tratamiento biológico y electrooxidación. Este método tiene las siguientes ventajas: facilidad de operación, bajo coste de implantación, único reactivo la electricidad, generación de pocos subproductos, poca superficie en planta y arranque y paro inmediatos. La principal desventaja es el alto coste energético y por tanto operacional debido al alto consumo eléctrico.

La electrooxidación es un cambio químico producido en un líquido conductor por la acción de la energía eléctrica que lo atraviesa. Al aplicar una diferencia de potencial entre dos electrodos insertos en el líquido (ánodo y cátodo) se producen una serie de reacciones químicas en las especies disueltas en el líquido capaces de ser oxidadas o reducidas de forma que en el ánodo se oxidan y en el cátodo se reducen [Consolider Tragua, 2010]. En la Figura 1 puede verse el esquema de un proceso de oxidación electroquímica [Anglada et al., 2009]. La electrooxidación de aguas residuales se utiliza para transformar las sustancias nocivas disueltas en el agua en otras no contaminantes o, al menos, de naturaleza menos peligrosa que las originales.

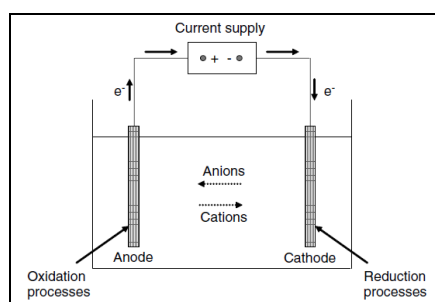


Figura 1 – Esquema de un proceso de oxidación electroquímica [Anglada et al., 2009]

Las reacciones que se producen en la célula electroquímica se pueden clasificar en directas (tienen lugar en la superficie del electrodo) e indirectas (tienen lugar en el seno del electrolito y existe un compuesto mediador). A la vez que tienen lugar las reacciones de oxidación o reducción de los

componentes tóxicos a eliminar, pueden tener también lugar otras reacciones no deseadas que pueden llegar a consumir gran parte de la energía eléctrica que se esté suministrando. Las dos principales son la oxidación anódica y la reducción catódica del agua. Hay que tratar de evitarlas en la medida de lo posible y ello se consigue en gran parte eligiendo bien el material de los electrodos.

La electrooxidación de nitrógeno amoniacal de aguas residuales es un proceso complejo ya que el agua residual contiene muchos más elementos que nitrógeno amoniacal y muchos son susceptibles de ser oxidados y/o reducidos, por lo que competirán con el nitrógeno y harán que disminuya la eficacia del proceso al utilizar parte de la energía eléctrica suministrada. Un proceso de oxidación electroquímica está fuertemente influenciado por las características del agua a tratar. Entre ellas, la más importante es la conductividad eléctrica, sobre todo la aportada por el ión cloruro, ya que, además de inducir una mayor conductividad eléctrica al electrolito, interviene químicamente en la eliminación del nitrógeno amoniacal.

Las reacciones por las que pasa el amonio hasta convertirse en nitrógeno gas en la celda electrolítica se describen a continuación [*Zhenhai et al., 2011*]: primero los cloruros del agua se oxidan en el ánodo en presencia de una corriente eléctrica (electrones) y se forma cloro gas. Este cloro gas inmediatamente reacciona con el agua para formar ácido hipocloroso (HClO) e ión hipoclorito (ClO^-), que son los responsables de la oxidación del amonio. El ácido reacciona con ellos para formar monocloraminas, dicloraminas y ácido hiponitroso. En un último paso, las dicloraminas reaccionan con el ácido hiponitroso para formar nitrógeno gas, ácido hipocloroso y cloruros.

Los componentes principales del agua que afectan a la electrooxidación de nitrógeno amoniacal son:

pH

El pH tiene un efecto relativamente poco importante en la actividad de la electrooxidación [*Vanlangendonck et al., 2005*] y la velocidad de eliminación de amonio no se ve influenciada por este factor excepto a pH's muy alcalinos ($\text{pH} > 11,5$) debido a la generación espontánea de cloratos (ClO_3^-) en la oxidación de los cloruros lo que provoca un descenso del rendimiento total del proceso al competir su formación con la eliminación del amonio en la electricidad suministrada.

Materia orgánica

La materia orgánica presente en el agua (DQO) tiene un efecto negativo sobre la eliminación de amonio por electrooxidación ya que es oxidable y compite en la utilización de la energía eléctrica suministrada. La oxidación de la materia

orgánica tiene lugar por vía directa principalmente y no por indirecta como el amonio [Díaz et al., 2011].

Cloruros

La concentración de cloruros es junto con la densidad de corriente el parámetro más influyente para obtener una electrooxidación de nitrógeno amoniacal más rápida y a menor coste. Cuanto mayor sea la concentración de esta especie mayor será la velocidad de eliminación de nitrógeno debido a la mayor formación de cloro molecular y por consiguiente mayor formación de ácido hipocloroso e ión hipoclorito, responsables de la reacción del nitrógeno amoniacal a nitrógeno gas. En la Figura 2 puede verse la importancia de este parámetro [Liu et al., 2009].

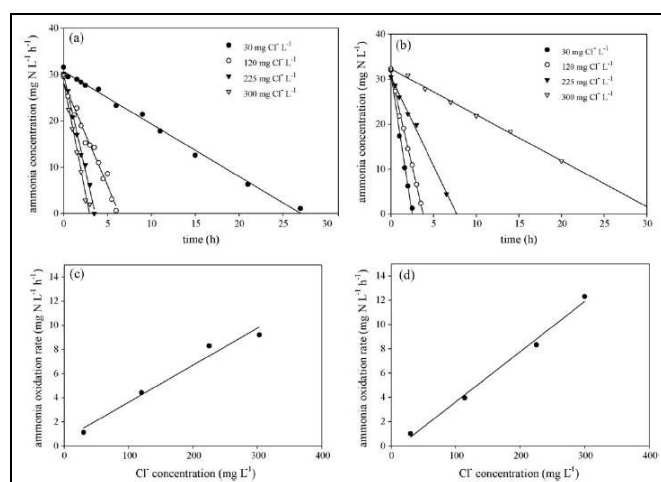


Figura 2 – Influencia de los cloruros en la electrooxidación de nitrógeno amoniacal; izquierda: ánodo de iridio sobre titanio; derecha: ánodo de rutenio sobre titanio [Liu et al., 2009]

Densidad de corriente

La densidad de corriente aplicada (J), es decir, la intensidad eléctrica dividida por la superficie de los electrodos es un parámetro fundamental en el proceso de electrooxidación del amonio. Por norma general, si se aplica una mayor densidad de corriente se obtendrá una mayor velocidad de eliminación del contaminante, pero ello va a suponer un mayor coste energético, una menor eficacia de ánodo y una menor selectividad [Vanlangendonck et al., 2005].

El objetivo de este estudio consiste en averiguar cuales serán las condiciones de electrooxidación de amonio en la EDAR Valle del Vinalopó, aplicando los parámetros obtenidos en otras investigaciones similares. Para ello se establecerá una metodología concreta y se aplicarán una serie de valores procedentes de índices relativos que servirán de ayuda para calcular las dimensiones de todas las variables necesarias para obtener el coste total de operación en caso de implantación del sistema en la EDAR. Se establecerá un coste total aproximado en euros por cada metro cúbico de agua tratada.

2 Parte experimental

La metodología que se va a emplear en este estudio para la implantación de un sistema de electrooxidación en la EDAR Valle del Vinalopó está basada en un modelo usado en [Alfara et al., 2004], donde fue empleado para la implantación de un sistema similar a escala piloto con los datos obtenidos a escala laboratorio. Los resultados en aquel caso fueron muy satisfactorios ya que se obtuvo un error máximo de un 10% comparando las predicciones del modelo con los valores medidos posteriormente una vez implantado el sistema piloto.

Las características de este modelo están reflejadas en la Figura 3 y se resumen a continuación:

- Se calcula el volumen de reactor electrolítico necesario para un determinado tiempo de retención hidráulico y un flujo continuo de agua
- Conociendo las concentraciones inicial y objetivo de nitrógeno amoniacal y aplicando una dosis de carga evaluada a partir de otros estudios, se obtiene la intensidad eléctrica total necesaria para llevar a cabo la operación
- El siguiente paso es conocer el área total de electrodos necesaria y para ello hay que utilizar la magnitud de densidad de corriente, la cual ha de ser seleccionada según experiencias anteriores
- Una vez conocida la superficie total de los electrodos y la superficie de cada uno de ellos, se calcula el número de electrodos necesario
- Por último, y dependiendo del voltaje aplicado y de la conductividad eléctrica del agua residual, se propone una fórmula de cálculo de la separación óptima de los electrodos

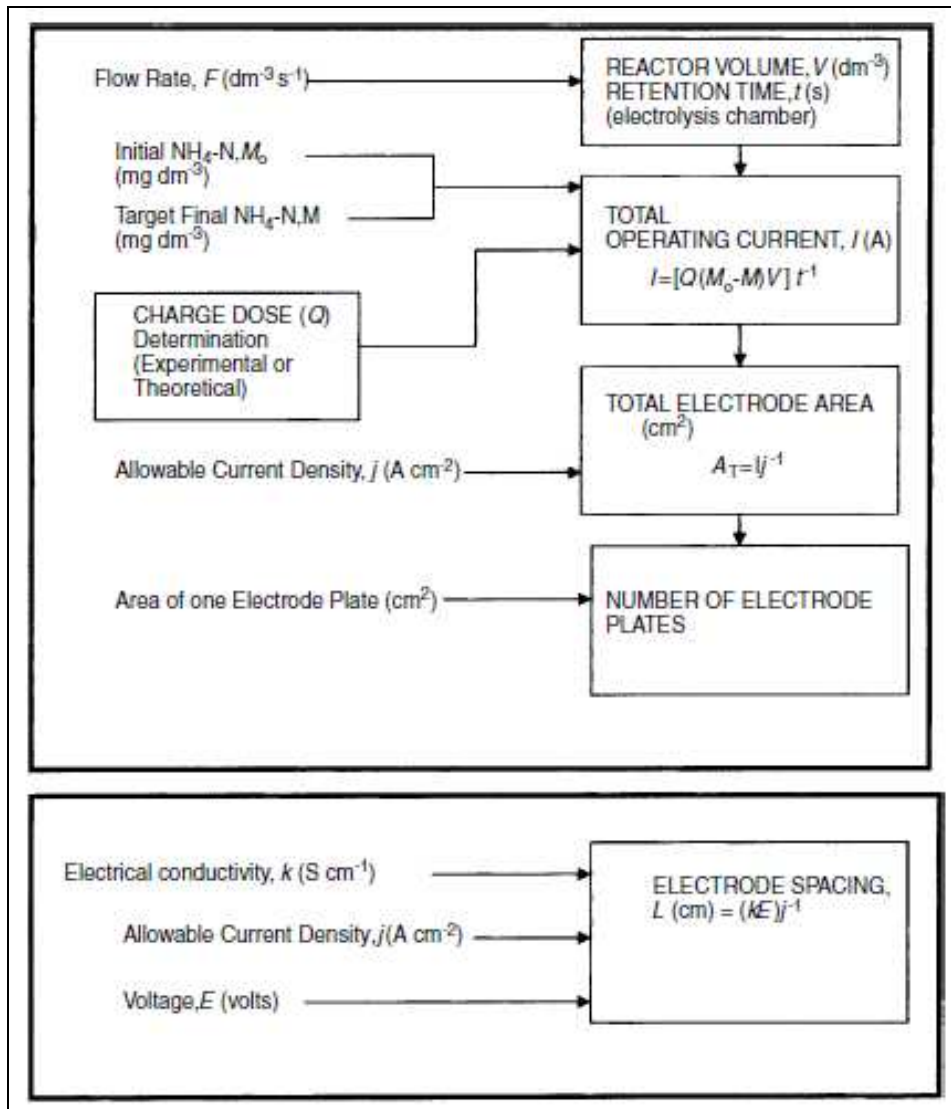


Figura 3 – Diagrama esquemático de un modelo matemático para la implantación a escala de un sistema de electrooxidación de amonio [Alfara et al., 2004]

3 Resultados y discusión

La EDAR Valle del Vinalopó no dispone de ningún sistema de eliminación de nitrógeno amoniacal. Esto es debido a que en el año que fue diseñada la planta no existía ninguna restricción legislativa en este sentido. En caso de existir una normativa al respecto en aquel entonces, obviamente la solución más sencilla y económica hubiese sido un tratamiento biológico por nitrificación y desnitrificación. Por tanto, esta EDAR incumple casi de forma sistemática la normativa de vertidos en materia de nitrógeno amoniacal, ya que no dispone de ningún medio para eliminarlo. No obstante, es frecuente que en los meses estivales y debido a las altas temperaturas que favorecen la actividad microbiológica, el agua sí nitrifique, aunque lógicamente esto no es suficiente.

Con la EDAR ya construida, la solución de la implantación de un sistema biológico tiene el inconveniente del coste, ya que habría que realizar una obra civil nueva de dimensiones considerables, y del espacio, debido a las reducidas dimensiones de la parcela (la estación depuradora está situada en una orografía que forma una especie de cuña hacia la carretera y limitada por las fincas vecinas). Se plantea por tanto una solución mediante electrooxidación, que permitiría eludir la obra civil, aunque será necesario un cálculo de dimensiones debido a la escasa superficie libre de la depuradora. Además de la ventaja de evitar la obra civil, la oxidación mediante métodos electroquímicos tiene numerosas ventajas frente al tratamiento biológico (ya descritas en el apartado 1) como la mayor facilidad y automatización de operación, además de la parada y puesta en marcha instantánea cuando se desee.

El tratamiento de aguas residuales por electrooxidación es un método muy novedoso y los estudios de los que se dispone son muy escasos. La implantación de sistemas de oxidación electroquímica para aguas residuales a escala piloto es muy baja y a escala industrial en grandes plantas casi inexistente. Por lo tanto, es difícil hacer una aproximación de predicción de cómo este método puede funcionar en una EDAR a pleno rendimiento. No obstante, y teniendo en cuenta las limitaciones que los cálculos puedan tener, se procede a calcular a continuación todas las variables necesarias para la implantación de un sistema que, sin más reactivo que la electricidad, sea capaz de eliminar el nitrógeno amoniacal presente en el agua de salida de la EDAR Valle del Vinalopó hasta niveles que cumplan la legislación vigente. En el caso de esta depuradora, el valor límite de vertido que impone la Confederación Hidrográfica del Júcar es de 7 mg/L.

La mejor opción de instalación de un método de electrooxidación de amonio en una depuradora es en el agua de salida de ésta, ya que contiene baja DQO y ello aumenta la eficacia del proceso. Las características medias del agua de

salida de la EDAR Valle del Vinalopó están resumidas en la Tabla 1 [Historiales de la EDAR Valle del Vinalopó].

Tabla 1 – Características medias del 2013 del agua de salida (EDAR Valle del Vinalopó) [Historiales de la EDAR Valle del Vinalopó] - *: Valor puntual

Características del agua de salida – EDAR Valle del Vinalopó			
Componente	[NH ₄ ⁺]	[Cl ⁻]	Conductividad
Valor	43.8 mg/L	400 mg/L*	2320 μS

Para el cálculo de las variables de proceso se va a seguir el método descrito en el apartado 2. Para la aplicación de este método, es necesario introducir una serie de indicadores “teóricos” procedentes de la experiencia. Estos indicadores son la dosis de carga (Q) y la densidad de corriente (J). Estos valores pueden fluctuar de forma amplia entre unos estudios y otros dependiendo de las características del agua, tipo de material anódico, etc. Es por ello, que el cálculo aproximado del coste total de operación de este sistema es difícil si no se hacen pruebas previamente con las condiciones concretas de operación de cada caso en particular. Sin embargo, y debido a la gran similitud de las características de las aguas residuales, se establecen como parámetros fijos los obtenidos por [Li y Liu, 2009], que son los siguientes:

$$Q = 93.8 \text{ (C/mg NH}_4^+ \text{ eliminado)}$$

$$J = 15.4 \text{ (mA/cm}^2\text{)}$$

CÁLCULO DE LAS VARIABLES

Como se ha indicado, para realizar los cálculos se tendrá en cuenta el método descrito en el apartado 2 y resumido en la Figura 3.

1) Volumen del reactor

El volumen del reactor se calcula teniendo en cuenta el caudal medio de aportación (15000 m³/día) y el tiempo de retención hidráulico. El tiempo de retención hidráulico es un parámetro que se debe escoger dependiendo sobre todo de la concentración de nitrógeno amoniacal a eliminar. En los estudios analizados, este tiempo no suele ser superior a 2 horas, por lo que se toma ese valor.

$$Vol = 15000 \frac{m^3}{día} \cdot 2 \text{ horas} \cdot \frac{1 \text{ día}}{24 \text{ horas}} = 1250 \text{ m}^3$$

Por tanto, se necesitará un espacio de 1250 m³ para albergar el sistema de electrooxidación.

2) Intensidad total de operación

Sabiendo que tenemos que eliminar los 43.8 mg/L de nitrógeno amoniacal de media hasta, al menos, los 7 mg/L que exige la legislación y estableciendo una dosis de carga de 93.8 C/mg, obtenemos:

$$I = \frac{93.8 \frac{A \cdot s}{mg} \cdot 1250 \text{ m}^3 \cdot \frac{1000 \text{ L}}{1 \text{ m}^3} \cdot \left(43.8 \frac{mg}{L} - 7.0 \frac{mg}{L} \right)}{2 \text{ horas} \cdot \frac{3600 \text{ s}}{1 \text{ hora}}} = 599278 \text{ A}$$

3) Superficie anódica total

Una vez conocida la intensidad total y la densidad de carga que se va a aplicar, se puede obtener la superficie total de ánodo necesaria para eliminar la concentración de amonio establecida en el tiempo de 2 horas.

$$A = \frac{599278 \text{ A}}{15.4 \frac{mA}{\text{cm}^2} \cdot \frac{1 \text{ A}}{1000 \text{ mA}} \cdot \frac{10000 \text{ cm}^2}{1 \text{ m}^2}} = 3891 \text{ m}^2$$

Ya disponemos de todos los datos para establecer un sistema de electrooxidación exactamente igual, pero a distinta escala, que el establecido por [Li y Liu, 2009]. Para verificar que está correcto, se puede calcular la velocidad de eliminación de amonio y tiene que resultar el mismo valor que en su estudio:

$$R = \frac{1250 \text{ m}^3 \cdot \frac{1000 \text{ L}}{1 \text{ m}^3} \cdot \left(0.0438 \frac{g}{L} - 0.0070 \frac{g}{L} \right)}{2 \text{ horas} \cdot 3891 \text{ m}^2} = 5.91 \frac{g \text{ NH}_4^+ \text{ el.}}{h \cdot \text{m}^2}$$

En cuanto al consumo eléctrico necesario para eliminar el nitrógeno amoniacal, dado que es complicado establecer un valor a priori, se puede considerar un valor intermedio de entre los diversos que se obtuvieron en diferentes estudios para poder estimar un coste aproximado por cada unidad de volumen de agua tratada. Se estima un coste medio de 200 kW·h/kg NH₄⁺ eliminado.

Según la Figura 3, se puede obtener también fácilmente la separación de los electrodos óptima para un correcto funcionamiento del sistema. Para calcularla, es necesario conocer primero la diferencia de potencial aplicada sobre los electrodos:

$$V = \frac{200 \frac{kW \cdot h}{kg} \cdot 1250 m^3 \cdot \frac{1000 L}{1 m^3} \cdot \left(43.8 \frac{mg}{L} - 7.0 \frac{mg}{L}\right)}{599278 A \cdot \frac{1000 mA}{1 A} \cdot 2 \text{ horas}} = 7.7 V$$

Por tanto la separación de los electrodos óptima será:

$$L = \frac{2320 \frac{\mu S}{cm} \cdot \frac{1 S}{10^6 \mu S} \cdot 7.7 V}{15.4 \frac{mA}{cm^2} \cdot \frac{1 A}{1000 mA}} = 1.16 cm$$

Una vez hechas las suposiciones y los cálculos, se está en disposición de obtener el coste de explotación a escala real del sistema de electrooxidación de amonio. Si por cada litro de agua residual se deben eliminar como valor medio $43.8 - 7.0 = 36.8$ mg de amonio, se tiene que:

$$E = 200 \frac{kW \cdot h}{kg} \cdot \frac{36.8 mg}{L} \cdot \frac{1 kg}{10^6 mg} \cdot \frac{1000 L}{1 m^3} = 7.36 \frac{kW \cdot h}{m^3}$$

Suponiendo un precio medio de la energía consumida de 0.10 €/kW·h:

$$7.36 \frac{kW \cdot h}{m^3} \cdot 0.10 \frac{\text{€}}{kW \cdot h} = 0.74 \frac{\text{€}}{m^3}$$

Un coste medio total de explotación de 74 céntimos de euro por cada metro cúbico supone obviamente un altísimo coste, de un orden de magnitud superior al que supone el coste de explotación medio de un proceso de nitrificación-desnitrificación por medios biológicos. No obstante, son términos de costes de explotación, a los que en ambos casos habría que añadir al coste de implantación del sistema.

Uno de los objetivos que se pretendía conseguir con este método era el de superar el inconveniente físico que suponía implantar en el reducido espacio libre de la parcela un tratamiento biológico. Cabe señalar que con el sistema de electrooxidación se ha establecido, según valores medios de otros estudios, un valor de tiempo de residencia hidráulico de 2 horas y ello supone un volumen mínimo de capacidad de $1250 m^3$, valor nada despreciable. Por tanto, la electrooxidación no supone una gran reducción de espacio.

Como conclusión se puede señalar que sí es posible conseguir un vertido de agua con una concentración nitrógeno amoniacal dentro del valor límite indicado por la legislación por medios electroquímicos, pero el coste de explotación que supone está lejos por el momento de ser una solución óptima debido, sobre todo, al gran consumo eléctrico.

4 Conclusiones

El nitrógeno amoniacal es un contaminante muy común en las aguas residuales urbanas e industriales y a concentraciones elevadas puede suponer un grave riesgo para la calidad del agua y la vida acuática. Para su eliminación existen numerosos métodos entre los que el más común es la eliminación biológica por nitrificación y desnitrificación. El método estudiado para su eliminación en este trabajo ha sido el de la electrooxidación, cuya utilización supone numerosas ventajas: facilidad de operación, menores costes de implantación, único reactivo la electricidad, menor superficie ocupada en planta, no generación de subproductos, entre otros. No obstante tiene los inconvenientes de que se necesitan materiales especiales muy caros (Ir, Ru, Pt, ...).

Según numerosos estudios analizados se observó que sí es posible la eliminación de nitrógeno amoniacal mediante oxidación electroquímica, pero la velocidad y eficacia de eliminación depende casi íntegramente de las características del agua. El proceso de oxidación de amonio a nitrógeno gas ocurre de forma indirecta a través de los cloruros presentes en el agua y es por ello que una alta concentración de éstos supone una mejor eficacia del proceso. Además la materia orgánica presente en el agua dificulta la operación ya que consume parte de la energía suministrada, por lo que en una EDAR el proceso de electrooxidación debe hacerse al agua de salida ya que es la que contiene menor DQO. Han sido muy escasos los estudios encontrados de la aplicación de este método a escala piloto o industrial, por lo que las predicciones de funcionamiento a escala real son meras aproximaciones.

Ha sido analizado el caso concreto de la EDAR Valle del Vinalopó (Elda) tomando como referencia estudios con características de agua similares. Los resultados muestran resultados desalentadores, ya que una de las ventajas principales de este método es la escasa superficie en planta y en el caso de esta estación depuradora y para un período de retención de 2 horas (valor común en los estudios analizados), el volumen total de reactor necesario es de 1250 m³, valor nada despreciable. Además, teniendo en cuenta las concentraciones media y límite para el vertido de amonio, se ha establecido un consumo aproximado de operación por metro cúbico en 7.36 kW·h/m³, lo que supone aproximadamente un coste de 0.74 €/m³. Este precio está aproximadamente un orden de magnitud por encima del coste por metro cúbico de un proceso de eliminación de amonio mediante procesos biológicos.

Por tanto y como conclusión final se puede decir que la eliminación de nitrógeno amoniacal por debajo de los valores límite establecidos en las autorizaciones de vertido sí es posible mediante procesos electroquímicos, aunque el coste que supone está lejos, al menos por el momento, de suponer una solución óptima.

5 Bibliografía

- Alfafara, Catalino G; Kawamori, Takayuki; Nomura, Nakao; Kiuchi, Masayuki; Matsumura, Masatoshi (2004). *“Electrolytic removal of ammonia from brine wastewater: scale-up, operation and pilot-scale evaluation”*. Journal of Chemical Technology and Biotechnology 79: 291 – 298.
- Anglada, Ángela; Urriaga, Ane; Ortiz, Inmaculada (2009). *“Contributions of electrochemical oxidation to waste-water treatment: Fundamentals and review of applications”*. Journal of Chemical Technology and Biotechnology 84: 1747 – 1755.
- Consolider Tragua, Programa (2010). *“Tecnologías de tratamiento de aguas para su reutilización”*. Ministerio de Ciencia e Innovación de España.
- Diaz, V.; Ibáñez, R.; Gómez, P.; Urriaga, A.M.; Ortiz, I. (2011). *“Kinetics of electro-oxidation of ammonia-N, nitrites and COD from a recirculating aquaculture saline water system using BDD anodes”*. Water Research 45: 125 – 134.
- Li, Liang; Liu, Yan (2009). *“Ammonia removal in electrochemical oxidation: Mechanism and pseudo-kinetics”*. Journal of Hazardous Materials 161: 1010 – 1016.
- Liu, Yan; Li, Liang; Goel, Ramesh (2009). *“Kinetic study of electrolytic ammonia removal using Ti/IrO₂ as anode under different experimental conditions”*. Journal of Hazardous Materials 167: 959 – 965.
- Vanlangendonck, Yves; Corbisier, Dominique; Van Lierde, André (2005). *“Influence of operating conditions on the ammonia electro-oxidation rate in wastewaters from power plants (ELONITATM technique)”*. Water Research 39: 3028 – 3034.
- Zhenhai, Liang; Su, Li; Wenqian, Guo; Caimei, Fan (2011). *“The kinetics for electrochemical removal of ammonia in coking wastewater”*. Chinese Journal of Chemical Engineering 19(4): 570 – 574.

Agradecimientos

A los tutores Nuria Boluda y José María López y al personal de la EDAR Valle del Vinalopó (Elda)