

131
2ej



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA

**TRATAMIENTO DE VINAZAS EMPLEANDO
REACTORES ANAEROBIOS AVANZADOS
(UASB Y FA) CON ELIMINACION DE H_2S**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A :

FERNANDO DE JESUS RODRIGUEZ RIVERA

México, D. F.

1993

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

INDICE GENERAL

1	INTRODUCCION.	1
2	ORIGEN Y CARACTERIZACION DE LA VINAZA	3
2.1.	Procesos para la elaboración de alcohol etílico.	3
2.2	Características del agua residual a tratar.	7
2.3	Volumen de vinaza producida en México.	12
3	FUNDAMENTOS DE LA DIGESTION ANAEROBIA.	15
3.1	Características generales de la digestión anaerobia.	15
3.1.1	Hidrólisis - Fermentación.	15
3.1.2	Acetogénesis.	17
3.1.3	Metanogénesis.	19
3.1.4	Sulfatorreducción	20
3.2	Efecto de las condiciones fisicoquímicas del medio en la digestión anaerobia.	22
3.2.1	pH y los equilibrios gas - líquido.	22
3.2.2	Alcalinidad.	26
3.2.3	Temperatura.	27
3.2.4	Nutrientes y sustancias tóxicas a la digestión anaerobia.	28
4	PROCESOS DE DIGESTION ANAEROBIA	38
4.1	Reactores anaerobios	38
4.1.1	Parámetros importantes en la operación y estudio de los reactores anaerobios.	39
4.1.2	Reactores anaerobios de primera generación.	41
	Fosa séptica.	41
	Tanque Imhoff.	42
	Lagunas anaerobias.	42
	Digestor anaerobio convencional.	42
	Digestor anaerobio completamente mezclado.	43
	Reactores de contacto anaerobio.	43
4.1.3	Reactores anaerobios de segunda generación.	44
	Filtro anaerobio.	44
	Reactor tubular de película fija	44
	Reactor de lecho de lodos (UASB).	45
4.1.4	Reactores anaerobios de tercera generación.	45

4.2	Gases obtenidos en el proceso de digestión anaerobia.	46
4.2.1	Utilidad de los gases.	47
4.2.2	Solubilidad en agua de los principales gases.	48
4.2.3	Propiedades corrosivas y tóxicas (para el ser humano).	49
4.3	Proceso existentes para purificar los gases producidos en la digestión anaerobia.	51
4.3.1	Eliminación de H_2O (vapor).	51
4.3.2	Eliminación de CO_2 .	52
	Reacción con sólidos.	52
	Reacción con soluciones alcalinas regenerables.	54
	Empleo de etanol - aminas.	55
	Absorción en agua.	56
	Absorción en carbonato de propileno.	56
	Absorción en metanol	57
	Separación mediante membranas permeables a gases.	57
	Mallas moleculares.	58
4.3.3	Eliminación de H_2S .	58
	Absorción en líquidos.	59
	Formación de sulfuros metálicos.	59
	Reacción con óxidos de hierro.	59
	Reacciones con sales de hierro.	60
	Empleo de óxido de zinc y acetato de zinc.	60
	Oxidación a azufre elemental.	61
	Uso de oxígeno.	61
	Oxidación por complejos.	61
4.3.4	Procesos sugeridos.	64
5	TRATAMIENTO ANAEROBIO DE AGUAS RESIDUALES ACIDAS Y ELEVADO CONTENIDO DE SULFATOS	71
5.1	Efectos tóxicos de los sulfuros a la digestión anaerobia.	71
5.2	Tratamiento anaerobio de aguas con elevada concentración de sulfatos o sulfitos.	77
5.3	Procesos para el tratamiento de aguas residuales por vía anaerobia con recirculación.	84
5.4	Antecedentes experimentales inmediatos.	93
	Planta piloto.	93
	Reactores de laboratorio.	94
	Micronutrientes.	97

6	PLANTEAMIENTO DEL TRABAJO EXPERIMENTAL	98
6.1	Objetivos de la investigación.	98
6.2	Descripción de los procesos empleados.	100
6.3	Descripción del equipo de proceso empleado.	101
6.4	Parámetros y técnicas analíticas	108
6.5	Condiciones de operación	109
7	RESULTADOS Y DISCUSION	114
7.1	Descripción de los periodos de operación.	114
7.2	Eficiencia en la remoción de materia orgánica.	114
7.3	pH y Alcalinidad.	122
7.4	Producción y composición del gas.	124
8	CONCLUSIONES	131
	BIBLIOGRAFIA	134
	APENDICE 1 TECNICAS DE ANALISIS	139
	Alcalinidad	
	Demanda química de oxígeno (DQO)	
	Sulfatos	
	Sulfuros	
	Análisis de gases	
	Sólidos	
	APENDICE 2 RESULTADOS EXPERIMENTALES	155

1 INTRODUCCION

La vinaza es un efluente producido durante la destilación de alcohol etílico. Este efluente presenta una elevada cantidad de materia orgánica que causa un grave problema ambiental, para el cual no existe aún legislación referente a los valores límite a los que deben ceñirse sus descargas.

El establecimiento de una Norma Técnica Ecológica referente a esta industria puede provocar graves dificultades en su cumplimiento, lo que acarrearía multas o clausuras con sus respectivas consecuencias económicas y sociales.

Por lo anterior, es necesario estudiar la forma de tratar adecuadamente estos desechos, considerando que todo contaminante es una sustancia no aprovechada a la que se le debería encontrar un fin útil. Con tal perspectiva se realizó esta investigación a nivel laboratorio para estudiar el tratamiento secundario¹ de los desechos (originados en la alcoholera) consistentes en la corriente de fondo (vinaza) que proviene de la torre de destilación (mediante arrastre con vapor) que separa etanol de una mezcla obtenida al fermentar melaza de caña por vía anaerobia. Para ello se emplearon dos reactores avanzados tipo flujo ascendente con lecho de lodos (UASB). El establecimiento de estos

¹ Los diferentes tratamientos a las aguas residuales se pueden clasificar en:

Pretratamiento, eliminación de sólidos de tamaño considerable.

Primario, separación de sólidos suspendidos.

Secundario, eliminación de materia orgánica disuelta en el agua.

Terciario, purificación final del agua.

procesos básicos y su modificación, buscando mejores condiciones de operación al remover algunos gases producidos (como H_2S y CO_2), son la parte fundamental en este trabajo de tesis.

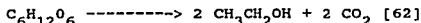
Las actividades se desarrollaron dentro de un proyecto global del Instituto de Ingeniería de la UNAM que incluye trabajo a nivel planta piloto (en el ingenio Alianza Popular ubicado en Tambaca, S.L.P.) donde se emplearon reactores anaerobios tipo UASB y también tipo filtro anaerobio, así como pruebas sobre degradabilidad biológica del efluente.

2 ORIGEN Y CARACTERIZACION DE LA VINAZA.

2.1. Proceso de elaboración del alcohol etílico.

En México, la elaboración de alcohol etílico está íntimamente relacionada con la producción de azúcar. En algunos casos, los ingenios cuentan con una fábrica de alcohol, ya que la materia prima empleada en ella es la miel incristalizable, llamada también miel final o melaza, subproducto de la fabricación de azúcar (Fig. 2.1). La melaza no es, empero, la única materia prima usada ya que el empleo de azúcares fermentables como sustrato hace posible el uso de jugo de caña concentrado o incluso de soluciones de azúcar [23].

La reacción de fermentación alcohólica de la glucosa que permite la obtención de etanol es:



El proceso de elaboración de alcohol etílico comienza diluyendo el sustrato con agua caliente hasta alcanzar entre 20 y 22° Brix²; se añade ácido sulfúrico para ajustar el pH entre 4.0 y 4.5 unidades obteniendo así una mezcla que se denomina "mosto fresco".

Con el mosto fresco se alimentan el pasteurizador, el tanque de mezclado y la tina de fermentación.

En el pasteurizador se agregan además $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ y $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ necesarios para el desarrollo de las levaduras empleadas; de ahí pasa al tanque de preparación de levadura donde se agrega levadura seleccionada, que se desarrolla en el mosto hasta alcanzar una

² Los grados Brix especifican la concentración de sacarosa en disolución acuosa; se definen como los gramos de sacarosa que contienen 100 gramos de disolución; es decir, el % en peso de sacarosa.

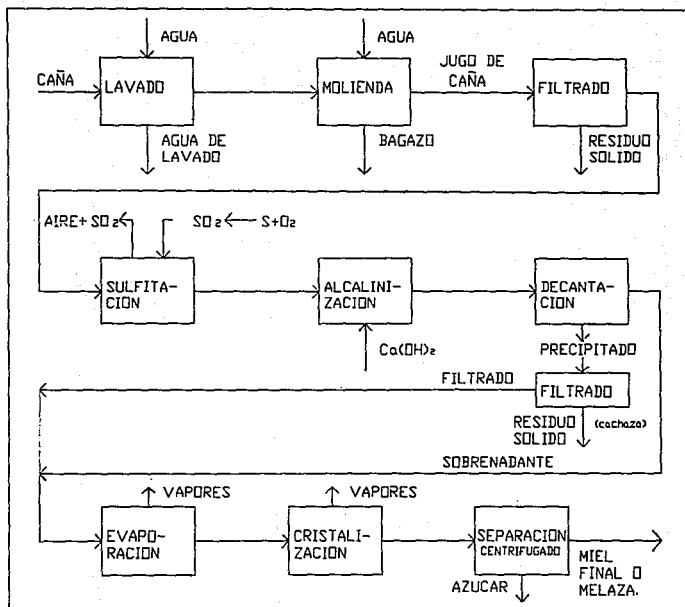


FIGURA 2.1
PROCESO PARA LA PRODUCCION DE AZUCAR

concentración conveniente (madurez de la levadura) para enviarla al tanque de mezclado donde se une a la corriente de mosto fresco; con la mezcla se llenan las tinas de fermentación. Esta se realiza entre 20 y 30°C, la reacción es exotérmica siendo necesario que las tinas tengan un sistema de enfriamiento. Cuando se desea detener la fermentación, se permite que la temperatura alcance 38°C lo que inactiva a las levaduras obteniendo un producto llamado "mosto muerto" que consiste en etanol formado y otros productos, restos de sustrato, materia en suspensión, levadura empleada y la levadura generada. Esta serie de reacciones realizadas por lotes requieren de 28 a 72 horas y el producto es enviado a las operaciones de separación que consisten fundamentalmente en una serie de destilaciones. En la figura 2.2 se presenta el diagrama de flujo de proceso correspondiente a una planta para la obtención de etanol. El diagrama está tomado de Noyola, Briones y Jiménez [36].

Primeramente, el mosto muerto alimenta una columna de destilación por arrastre de vapor llamada fraccionadora o destrozadora (en otros países el mosto muerto es enviado primero a una separación por centrifugación con objeto de recuperar la levadura); de ella se obtienen como productos una mezcla de vapores que está formada principalmente por agua, alcoholes y aldehidos (8 a 10 °GL³) que sirven de alimentación a la columna depuradora. Los productos de

³Grados GL; Gay-Lussac representan la concentración de alcohol etílico en disolución, definido como volumen de alcohol en 100 mL de mezcla a 15 C.

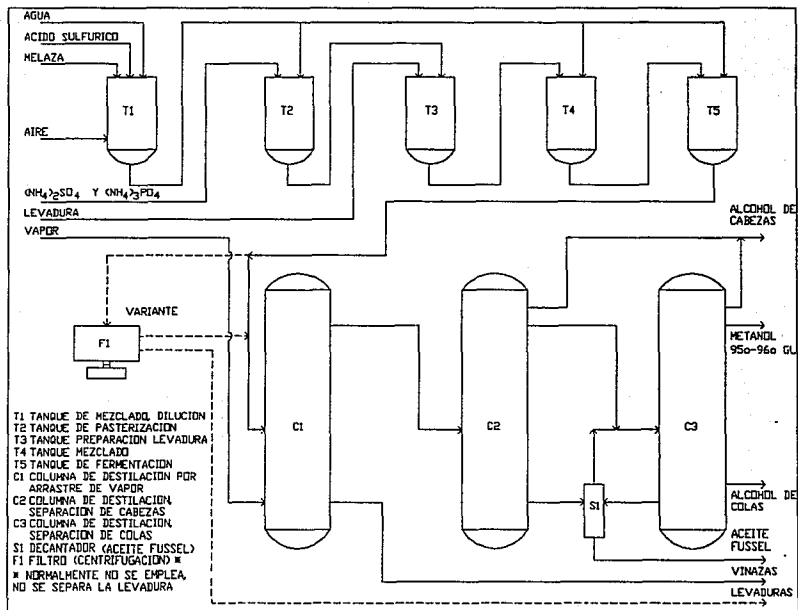


FIGURA 2.2
PROCESO PARA LA ELABORACION DE ETANOL

fondo de la primera columna son un residuo y se conocen como vinaza, siendo este el efluente tratado anaerobiamente durante la fase experimental de esta tesis.

El producto del domo de la fraccionadora pasa a una torre de destilación con calentamiento indirecto llamada columna depuradora. De ella se obtienen dos productos:

Las cabezas, formadas por metanol, etanol, y aldehidos junto con otras impurezas.

La corriente de fondo de la columna es una mezcla de alcoholes sin aldehidos, de la cual son separados, por diferencia de densidades, los alcoholes superiores de alto peso molecular (amílico, isoamílico, propílico etc.).

La corriente constituida por alcoholes (cabezas), principalmente etanol, es mandada a una tercera columna que también opera por calentamiento indirecto; en ésta se obtiene etanol de 95 - 96 °GL por el domo, mientras que en la parte inferior se obtienen las llamadas colas que se encuentran contaminadas por alcoholes amílicos.

En el proceso, grandes volúmenes de agua son requeridos para la generación de vapor y como agua de enfriamiento. A pesar de esto, la mayor parte de la contaminación generada por la fábrica de alcohol se encuentra en las vinazas; la descarga de éstas es de 10 a 12 L por litro de etanol de 96°GL producido.

2.2. Características del agua residual a tratar (vinaza).

Partiendo del proceso para la fabricación de azúcar (Fig. 2.1), se

puede observar que se busca eliminar del jugo de caña original (mediante sulfitación, alcalinización y precipitación), materia en suspensión, materia colorante, partículas y coloides que se forman a pH elevado, así como oxidar los compuestos ferrosos a férricos (mediante la sulfitación). Se obtiene así una solución lo más libre de impurezas posible, a partir de la cual se cristaliza el azúcar de caña (sacarosa). Esta solución además de sacarosa contiene glucosa y fructosa, resultado de la hidrólisis (inversión) de la sacarosa así como otras sustancias producidas por la caña de azúcar: diversos azúcares, aceites orgánicos [35]. De la cristalización y separación del azúcar, se obtiene el centrifugado, que corresponde a las mieles finales o melazas, el cual es el sustrato usual de la fermentación alcohólica. En la tabla 2.1 se muestra una composición característica para melazas provenientes de caña.

Tabla 2.1. COMPOSICION CARACTERISTICA REPORTADA PARA MELAZA.

Compuesto	Porcentaje en peso.
H ₂ O	20
Sacarosa	32
Glucosa	14
Fructosa	14
Compuestos nitrogenados, y otros orgánicos	10
K ₂ O	3.5
CaO	1.5
P ₂ O ₅	0.2
Carbonatos (Como CO ₃)	1.6
Sulfatos (Como SO ₄)	0.4
Otros	0.8
Densidad típica	1.42 kg/L

Fuente: P. Honig [23].

De aquí se puede comenzar a dilucidar cuales son los componentes característicos de la vinaza, ya que a los presentados en la tabla 2.1 sólo hay que incluir sulfato de amonio, fosfato de amonio, ácido sulfúrico, así como las levaduras añadidas a las melazas para su fermentación. Durante ésta, una gran parte de los azúcares contenidos en las melazas es utilizado convirtiéndose principalmente en etanol; la mezcla fermentada constituye el llamado mosto muerto. Este, en la primera columna es destilado por arrastre de vapor y la mayor parte de los compuestos volátiles (principalmente etanol) son separados en esa misma columna.

Se obtiene un destilado constituido fundamentalmente por etanol y, por otra parte, un residuo, la vinaza, que contiene una gran cantidad de materia orgánica, proveniente en parte de las levaduras empleadas en la fermentación, una alta concentración de sulfatos y de sólidos en suspensión [35].

Estas características son relativamente comunes a todas las vinazas ya que el proceso empleado es semejante en todo el mundo⁴, tal y como se puede apreciar por los datos de la caracterización de vinazas que se muestran a continuación (tablas 2.2 a 2.5). Las causas más importantes de variación en las características de la vinaza, son por una parte las debidas al sustrato empleado (melaza, jugo de caña o incluso algún otro) y por otra las referentes al proceso empleado, que consisten en si se recuperaron o no las levaduras antes de mandar el mosto muerto a la

⁴El adelanto más reciente en la elaboración de etanol para consumo humano (proceso bioquímico de fermentación), consiste en el empleo de levaduras inmovilizadas en un gel que permiten trabajar con reactores a régimen permanente (alimentación continua) alcanzando conversiones entre el 95 y 98% con una concentración de etanol en el efluente de entre 8 y 11% en volumen [56].

destilación. Si se separa la levadura, la cantidad de materia orgánica disminuye. De acuerdo con Carbajal [6], se reduce en un 80% la demanda bioquímica de oxígeno (DBO), que representa aproximadamente un 60% de la demanda química de oxígeno (DQO). Según Honig [23], por cada m^3 de melaza se pueden producir 120 kg de CO_2 , 9 kg de levadura para alimento, 35 kg de levadura para panificación, 315 L de alcohol puro, 9.2 L de alcohol de cabezas más alcohol de colas y 1 L de aceite fusel [23]. Si se acepta la relación de 12 L de vinaza generada por cada litro de alcohol producido, se deben obtener 3780 L de vinaza por m^3 de melaza. Esto representa la eliminación de 11.64 g de levadura por litro de vinaza producido.

En México no se acostumbra recuperar la levadura formada. Para ello se requiere separar por centrifugación la levadura del producto de la fermentación, lo que complica en cierta forma el proceso. Además, para obtener levadura de características óptimas se requiere mantener un gran control sobre el sustrato empleado (melazas), que en su obtención debe de ser enfriado rápidamente cuando es separado de los cristales de azúcar para evitar la inversión de la sacarosa, y debe de procesarse rápidamente. Existe también el problema de que la melaza puede variar grandemente en sus características debido a los problemas tenidos en el proceso de elaboración del azúcar.

Estas características del proceso de recuperación de levaduras desalientan su uso en las destiladoras que tienen por objetivo principal la producción de etanol.

Tabla 2.2. COMPOSICION CARACTERISTICA REPORTADA PARA VINAZA.

FUENTE: Secretaría de Recursos Hidráulicos [46].

PH	4.6
DBO	91520
DQO *	22000
Nitrógeno orgánico	446
Grasas y aceites	2
STT	97222
STF	27226
STV	69996
SST	33400
Sólidos Sedimentables	1.0
Sólidos Disueltos	63822
Fosfatos Totales	1250

* Nota: Se reporta un DQO menor al DBO lo cual no es posible por lo que asumiendo un error de tipografía en el documento original, el DQO debe de ser 122000mg/L lo cual sería razonable.

Todos los valores en mg/L excepto Sol. Sedimentables (mL/L) y pH.

Tabla 2.3. COMPOSICION CARACTERISTICA REPORTADA PARA VINAZA.

FUENTE: Reis et al. [42]

PH	4.01 ± 0.05
DQO	40900 ± 4600
STT	46600 ± 5000
STV	32100 ± 2600
SST	4000 ± 1200
SSV	3500 ± 830
SO ₄ ⁻²	4650 ± 450
Hierro *	32 ± 3.06
Nitrógeno	620 ± 45
Fósforo	125 ± 5

* Incluye Hierro añadido no contenido inicialmente en la vinaza.

Todos los valores en mg/L excepto pH.

Tabla 2.4. COMPOSICION CARACTERISTICA REPORTADA PARA VINAZA.

FUENTE: Valdés y colaboradores; [53].

pH	4.2
DQot	69060
DQOs	64040
DQOv	11520
Nt	730
N-NH ₄ ⁺	310
P	150
Ca	2960
Mg	1370
Na	310
K	2550
SO ₄ ⁻²	2670
ST	61260
STF	15220
STV	46030
SST	3350
SSV	2840
SSF	610
SDV	43230
SDS	14770
SDT	59990

DQOv = DQO volátil a 103 °C.

Todos los valores en mg/L excepto pH.

2.3 Volumen de vinaza producido en México.

En México, la producción de alcohol etílico se realiza principalmente por procesos bioquímicos, a partir de melazas (mieles incristalizables) gracias a la gran cantidad de este subproducto que se obtiene de la elaboración de azúcar. Los países que no disponen de melazas obtiene etanol para uso industrial vía hidratación catalítica del etileno (proceso petroquímico). Pemex

Tabla 2.5. COMPOSICION CARACTERISTICA REPORTADA PARA VINAZA.

FUENTE: Instituto de Ingenieria, UNAM [35]

pH	4.8
SSV	9300
STT	98100
STF	27400
STV	70700
SSF	9500
DQot	93800
DQOs	90100
N-NH ₄ ⁺	100
NH ₄ ⁺ org.	1700
P-PO ₄ ⁻³	640
SO ₄ ⁻²	4200
SST	18800

Todos los valores en mg/L excepto pH.

canceló un proyecto para producir 50000 toneladas por año, aproximadamente 64000 m³ al año, en un complejo que se localizaría en Laguna Ostión, Veracruz [13].

Para producir 1 m³ de alcohol del 95% se requieren en forma aproximada 2.4 m³ de mieles incristalizables, 20 kg de H₂SO₄, 18 kg de (NH₄)₂SO₄, 6 Ton de vapor, 10 m³ de agua de proceso, 43 m³ de agua de enfriamiento y 30 kWh de energía eléctrica [13]. Por tanto, entran al proceso 2.4 m³ de mieles, 0.01 m³ de H₂SO₄ y 10 m³ de agua de proceso, lo que da un total de 12.41 m³ de los cuales 11.41 corresponderían a la vinaza. Esto concuerda con la estimación [35] de que por cada litro de alcohol se producen de 10 a 12L de vinaza. Considerando que por cada m³ de alcohol se producen 12 de vinaza podemos estimar la producción de vinaza a partir de la de alcohol como se muestra en la tabla 2.6.

Tabla 2.6. Producción anual reportada de etanol y estimación de la vinaza producida en México. Fuentes 1974-1980 [13], 1981-1987 [3].

Año	Etanol m ³ /año	Vinaza m ³ /año
1974	57900	694800
1975	69800	837600
1976	57800	693600
1977	73000	883200
1978	80600	967200
1979	88400	1060800
1980	88000	1056000
1981	55834	670008
1982	55616	667392
1983	71180	854160
1984	67572	810864
1985	77551	930612
1986	72833	873996
1987	69671	836052

Nota: La producción de vinaza fue estimada a partir de la producción de etanol: (12 L vinaza / L de alcohol).

Con respecto a los sulfatos, del balance de materia se tiene que 2700 mg/L de vinaza provienen de los reactivos añadidos durante la fermentación, mientras que los compuestos contenidos en las melazas aportan 570 mg/L (de acuerdo a la tabla 2.1), que da un total de 3270 mg/L de sulfatos en las vinazas. Este valor teórico se aproxima a los resultados experimentales mostrados en las tablas 2.3 a 2.5 para vinazas producidas en diferentes países.

3 FUNDAMENTOS DE LA DIGESTION ANAEROBIA

3.1. Características generales de la digestión anaerobia.

La digestión anaerobia es la degradación bacteriana de un sustrato orgánico, que puede estar formado por carbohidratos, lípidos y proteínas, en ausencia de oxígeno hasta formar CO_2 y CH_4 . Esta degradación se realiza fundamentalmente en tres fases sucesivas: hidrólisis - fermentación⁵, acetogénesis y metanogénesis (figura 3.1).

3.1.1. Hidrólisis - fermentación.

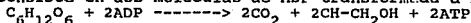
En la hidrólisis, los componentes del sustrato que tienen alto peso molecular son desdoblados en moléculas más sencillas (celulosa en glucosa, proteínas en aminoácidos etc.). Simultáneamente, en la fermentación, las moléculas sencillas del sustrato son transformadas en ácidos carboxílicos de bajo peso molecular (ácidos grasos volátiles o AGV) como ácido acético, propiónico, butírico y valérico; en alcoholes (metanol, etanol);

CO_2 e hidrógeno.

⁵ Los mecanismos de fermentación se encuentran entre aquellos que los seres vivos utilizan para la obtención de energía sin el empleo de oxígeno.

Constan de dos partes: En la primera, la materia orgánica es oxidada por la pérdida de átomos de hidrógeno; en el segundo paso, la materia orgánica es reducida por los átomos de hidrógeno que se eliminaron en el primer paso. En este proceso no se regresa a la sustancia original; se producen sustancias más sencillas, de ello la obtención de energía.

Como ejemplo, en la fermentación alcohólica de la glucosa se obtienen dos moléculas de bióxido de carbono y dos de etanol a partir de cada molécula degradada. En este caso, la energía obtenida consiste en dos moléculas de ADP transformada a ATP [59].



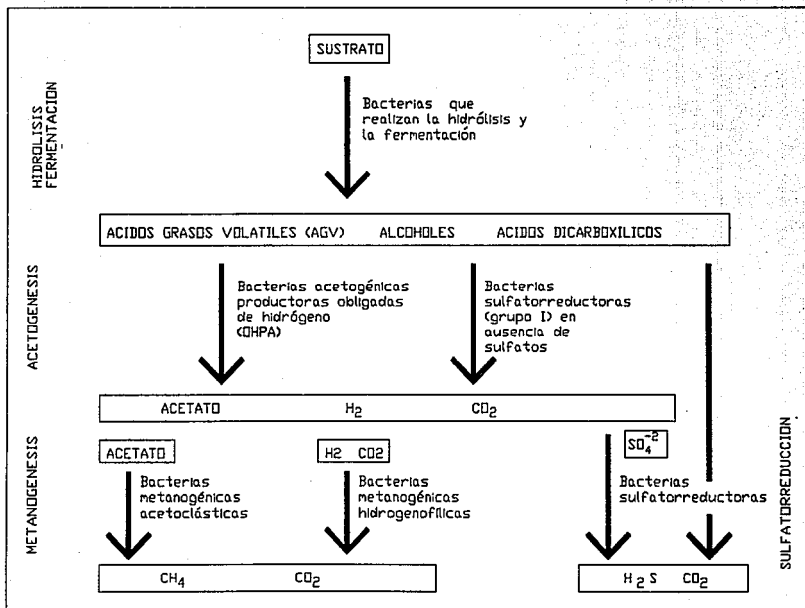
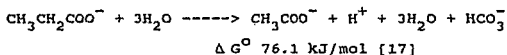
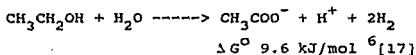


FIGURA 3.1
ESQUEMA DE LA DIGESTION ANAEROBIA

Las bacterias que realizan estas reacciones son quimioheterótrofas, que pueden ser anaerobias facultativas (con la capacidad de vivir en un medio que contenga oxígeno molecular e incluso emplearlo) o anaerobias estrictas (no pueden vivir en presencia de oxígeno molecular en el medio).

3.1.2. Acetogénesis.

En esta fase, los productos de la hidrólisis y la fermentación son transformados en acetato, CH_3COO^- ; hidrógeno, H_2 ; y dióxido de carbono, CO_2 . Estas reacciones son realizadas por bacterias acetogénicas (es decir, generadoras de ácido acético) que son productoras obligadas de hidrógeno u OHPA ("obligate hydrogen producing acetogens"):



Estas bacterias son inhibidas por el hidrógeno que producen; la figura 3.2 [29, 49], muestra los intervalos de presión parcial de H_2 donde es posible que se realicen algunas reacciones de acetogénesis y de metanogénesis, cuyos ΔG^6 deben ser negativos para ser realizables. Se observa que respecto a la acetogénesis la presión parcial debe ser menor a $10^{-0.5} \text{ atm}$ a partir de etanol y a

⁶ ΔG° , la variación en la energía libre de Gibbs en condiciones estándar, es sólo una referencia de la factibilidad termodinámica de las reacciones presentadas, ya que éstas no se realizan precisamente a las condiciones estándar.

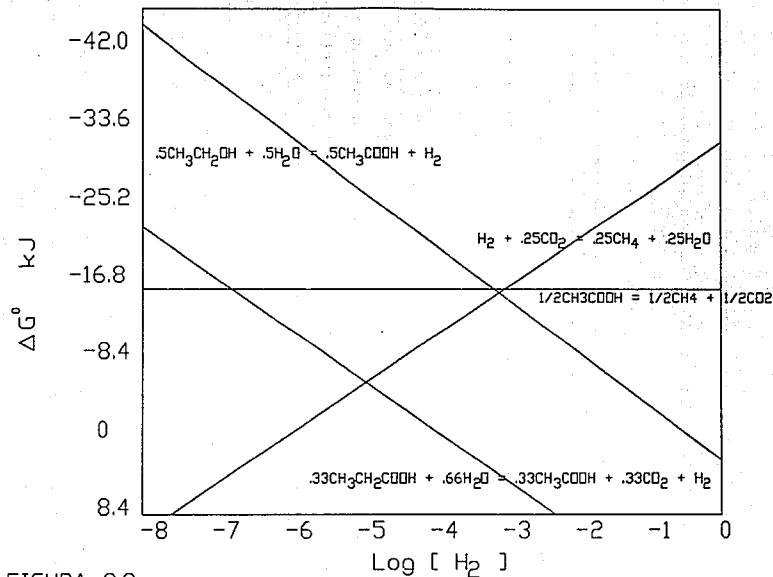
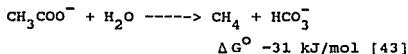


FIGURA 3.2
EFECTO DE LA PRESION PARCIAL DE HIDROGENO SOBRE LA
TERMIDINAMICA DE LAS REACCIONES DE METANOGENESIS Y
ACETOGENESIS

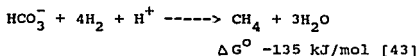
10^{-4} atm a partir de propionato. Como la acetogénesis es un paso esencial en la digestión anaerobia, la presión parcial de H_2 no debe de exceder los valores límite. Respecto a la metanogénesis, la línea horizontal que corresponde a la reacción efectuada por las bacterias acetoclásticas muestra que no son afectadas en forma directa por la presión parcial de H_2 , mientras que las hidrogenofílicas sólo pueden actuar a presiones parciales mayores a 10^{-6} atm. Por ello, las bacterias acetogénicas productoras obligadas de hidrógeno (OHPA) sólo pueden sobrevivir en presencia de bacterias metanogénicas que utilizan hidrógeno (hidrogenofílicas) que son estrictamente anaerobias, siendo esta la causa de que las bacterias OHPA se encuentren únicamente en esas condiciones.

3.1.3. Metanogénesis.

Esta última etapa, que corresponde a las reacciones que dan lugar a la formación de metano (CH_4), es realizada por dos clases de bacterias; las que a partir de acetato forman metano (bacterias acetoclásticas), responsables del 73% del metano producido:



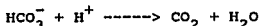
y las bacterias que teniendo como sustrato hidrógeno (H_2) y CO_2 o formato producen metano:



Estos dos tipos de reacciones son las que concluyen la digestión anaerobia y muestran que los productos finales de este proceso son

el metano, CH_4 y HCO_3^- . Ambos productos se desorben de la fase líquida, aunque siempre queda algo del producto disuelto.

La especie HCO_3^- se desorbe como CO_2 :

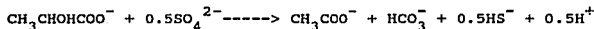


La desorción de CO_2 provoca un aumento del pH ya que el consumo de H^+ causa una disminución en la concentración de esta especie (ver el punto 3.2.1. pH).

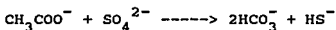
Las bacterias metanogénicas son anaerobias estrictas que requieren un intervalo de pH entre 6.2 y 8 siendo óptimo de 6.8 a 7.2. Necesitan además que el potencial del medio sea menor a -330mV.

3.1.4. La sulfatorreducción.

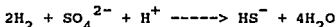
La serie de reacciones que llevan a la producción de metano no es la única que se puede realizar en las condiciones de digestión anaerobia. Cuando el sustrato presenta elevadas concentraciones de sulfatos, las bacterias sulfatorreductoras los emplean para oxidar los productos de la hidrólisis - fermentación o de la acetogénesis tales como lactato, ácidos grasos volátiles (AGV) o H_2 . Para lograrlo, los sulfatos son reducidos a sulfuros:



$$\Delta G^\circ -19.1 \text{ kJ/mol [17]}$$



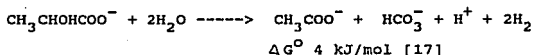
$$\Delta G^\circ -71 \text{ kJ/mol [43]}$$



$$\Delta G^\circ -152 \text{ kJ/mol [43]}$$

Algunas bacterias sulfatorreductoras (acetogénicas sulfatorreductoras, grupo I [17]) son capaces de actuar como acetogénicas

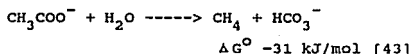
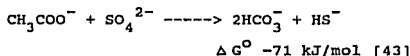
oxidando parcialmente productos de la hidrólisis - fermentación, como lactato o etanol, en acetato cuando el sustrato no contiene sulfatos:



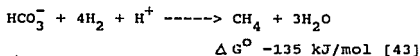
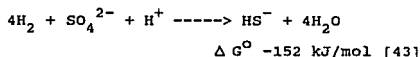
Cuando las bacterias sulfatorreductoras son incapaces de actuar como acetogénicas en ausencia de SO_4^{2-} , pertenecen al grupo II.

Las bacterias sulfatorreductoras compiten con las bacterias metanogénicas [43][49][42] al consumir el sustrato empleado por ellas, siendo energéticamente favorecidas las sulfatorreductoras.

Con las metanogénicas acetoclásticas:



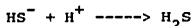
Con las metanogénicas hidrogenofílicas:



Estas bacterias, acetoclásticas sulfatorreductoras (oxidadoras completas), no se reproducen fácilmente a un pH menor a 6 y probablemente pierden parte de su actividad [41].

Es importante hacer notar que el S^{2-} producido durante la sulfatorreducción inhibe la metanogénesis, siendo las concentraciones de inhibición muy variables (de 50 a 1000 mg/L de

S^{-2}) [17], ya que dependen de las condiciones particulares a las que se realiza la digestión anaerobia, en especial del pH. El S^{-2} es también un producto final de la digestión anaerobia al igual que el CH_4 o el CO_2 ; aparece como sulfuro o bisulfuro en la fase líquida o en el efluente y como H_2S en el gas al desorberse de la misma forma que el CO_2 :

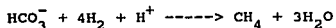


3.2. Efecto de las condiciones fisicoquímicas del medio en la digestión anaerobia.

La digestión anaerobia es un proceso que involucra la acción de una gran diversidad de bacterias que mantienen entre sí estrechas relaciones (simbiosis, dependencia, competencia, etc.) y que pueden actuar sobre muy variados sustratos. Al tener cada una requerimientos característicos en intervalos específicos, las condiciones del medio determinarán que bacterias tendrán mayor actividad, estableciendo un consorcio bacteriano particular con sus productos respectivos.

3.2.1. pH y los equilibrios gas - líquido.

El pH que prevalece en un medio donde se realiza digestión anaerobia depende de varios factores: el pH del sustrato, la proporción existente entre bacterias que provocan una disminución del pH (las que realizan hidrólisis, fermentación o acetogénesis) al liberar ácidos orgánicos CH_3COO^{-} H^{+} , HCO_3^{-} H^{+} , etc. y las que lo aumentan por consumir H^{+} ; las bacterias hidrogenofílicas:



La diferencia en la rapidez de consumo y de generación de H^+ origina variaciones en el pH.

En los reactores continuos, cuando se aumenta la cantidad de sustrato alimentada, se produce un aumento en la concentración de H^+ ya que las bacterias que producen H^+ lo hacen a una rapidez mayor que la de las bacterias que lo consumen, causando una disminución en el pH.

En los reactores por lotes, debido a la conversión gradual de toda la materia orgánica hasta su forma más degradada posible (a través de la digestión anaerobia), el pH inicialmente bajo aumenta en forma paulatina por consumo de H^+ .

Otra causa de variación en el pH es el equilibrio entre el CO_2 en fase líquida y en fase gaseosa. El carbono se puede encontrar de varias formas en disolución acuosa: como $\text{CO}_3^{=}$, HCO_3^- , H_2CO_3 y como CO_2 disuelto, presentando los equilibrios mostrados en las figuras 3.3 y 3.4.

En un sistema anaerobio, el pH depende también de la concentración de CO_2 en la fase gaseosa. La desorción de CO_2 consume H^+ aumentando el pH. Si la presión parcial de CO_2 es baja, tenderá a desorbese y si es alta lo hará en menor medida, buscando siempre alcanzar el equilibrio termodinámico.

Del pH que prevalezca en el medio dependerá la forma en que se encuentre el S^{-2} y el N^3 .

Para controlar el pH en un proceso de digestión anaerobia, se

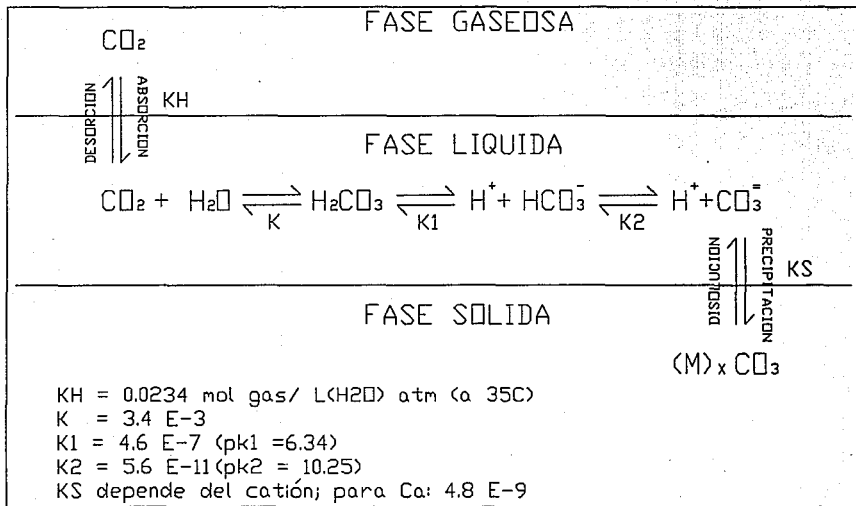


FIGURA 3.3
EQUILIBRIOS DEL CARBONATO [1,2]

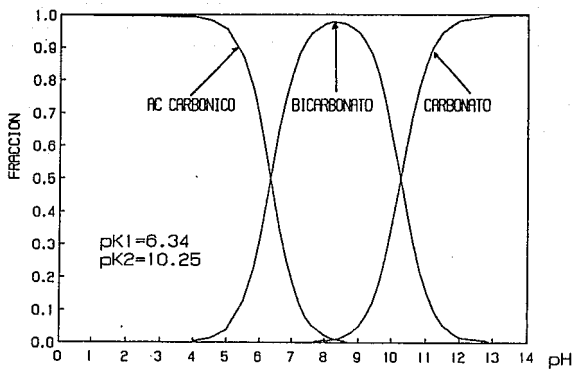


FIGURA 3.4

DIAGRAMA DE DISTRIBUCION DE ESPECIES EN DISOLUCION ACUOSA PARA EL CARBONATO COMO FUNCION DEL pH.

acostumbra añadir al sustrato una base, preferentemente bicarbonato de sodio debido a sus propiedades. Una forma diferente de hacerlo consiste en recircular parte del efluente de los reactores operados a régimen continuo pudiendo desorber o no el CO_2 de dicha corriente [12].

Otra forma de controlar el pH, tal y como se propone en esta tesis, consiste en consumir la mayor cantidad posible de H^+ , gracias a la desorción de CO_2 dentro del reactor, mediante la disminución de la presión parcial del CO_2 en el gas que se encuentra en contacto con la fase líquida.

La reducción en la presión parcial de CO_2 se realiza haciendo pasar la corriente de gas producido en el reactor por un equipo de absorción de CO_2 y recirculando al reactor parte del gas.

El gas recirculado, que presenta una menor concentración de CO_2 , se mezcla con el producido durante la digestión anaerobia, logrando así la disminución en la presión parcial de CO_2 en el reactor.

3.2.2. Alcalinidad.

La alcalinidad es la capacidad de un sistema para mantener un pH determinado; es una medida de la capacidad tampón del sistema. En cuanto mayor sea la alcalinidad, se podrá mantener un pH más fácilmente a pesar de un aumento en la generación de H^+ . En los sistemas donde se realiza digestión anaerobia, se debe a la presencia de carbonato, en particular a la capacidad tampón de la especie HCO_3^- (Fig. 3.3 y Fig. 3.4).

3.2.3. Temperatura.

Las reacciones que ocurren en la digestión anaerobia se pueden realizar en tres diferentes intervalos de temperatura: psicrofílicos a una temperatura menor a 20°C, mesofílico de 20 a 40 teniendo los 37°C como temperatura óptima y termófilico de 45 a 65 con los 55°C de temperatura óptima. Cada intervalo presenta la acción de diferentes especies bacterianas. La rapidez de reacción depende en forma importante de la temperatura, de acuerdo a la ecuación de Arrhenius, por lo que es diferente en cada intervalo de temperatura.

Generalmente el intervalo seleccionado es el mesofílico, a pesar de que las reacciones presentan una rapidez de reacción menor a las mantenidas en el termofílico, una de sus principales ventajas consiste en la facilidad para mantener la temperatura dentro del intervalo, esto lo hace más atractivo, sin demasiadas variaciones que afectan negativamente a los microorganismos empleados. Por otro lado, la cantidad de especies microbianas adaptadas al intervalo mesofílico es mayor que para los otros intervalos, de esta forma la relación entre estas especies es menos frágil que en el intervalo termofílico.

La baja rapidez de reacción característica del intervalo psicrofílico hace que casi no sea empleado.

Es importante considerar que la solubilidad de los gases disminuye con el aumento de la temperatura, por lo que la desorción de los productos volátiles es mayor en el intervalo termofílico.

3.2.4. Nutrientes y sustancias tóxicas para la digestión anaerobia.

Las bacterias que intervienen en la digestión anaerobia, como cualquier otro organismo, requieren junto con una fuente de carbono de algunos compuestos químicos determinados para su metabolismo. Estas sustancias indispensables (nutrientes) pueden resultar perjudiciales si su concentración es elevada (fenómeno de inhibición de la actividad de las bacterias). Los principales nutrientes son: nitrógeno, fósforo, azufre, hierro, níquel y cobalto.

Los requerimientos de nitrógeno y fósforo se han determinado en forma empírica dada la variedad de sustratos y bacterias involucradas. Se requiere que el carbono esté presente en concentraciones de 30 a 40 veces mayores que el nitrógeno. Los requerimientos de fósforo son aproximadamente un 15% de los de nitrógeno [50]. Se considera óptima la relación C/N/P, 150/5/1 [35].

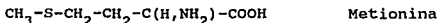
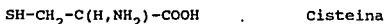
El exceso de nitrógeno propicia la formación de ión amonio (NH_4^+). En concentraciones de 1500 a 3000 mg/L este ión causa la inhibición de las bacterias anaerobias ([29] tomado de [35]). El amoníaco (NH_3), es inhibidor a concentraciones de 150mg/L [35] siendo importante el pH para determinar si el nitrógeno se encuentra como amoníaco o como ión amonio. En la figura 3.5 se presentan los equilibrios en las fases gas y líquida; en la figura 3.6 se presenta el diagrama de distribución de especies para el ión amonio y el amoníaco en disolución acuosa como función del pH. De la observación de estas gráficas se puede apreciar que a un pH

menor a 7.5, prácticamente todo el nitrógeno se encuentra como ión amonio, por lo que la cantidad de NH_3 libre susceptible de ser desorbido y por tanto de aparecer en el gas producido es muy reducida. Conforme el pH aumenta, la fracción de NH_3 libre se incrementa, con lo que la concentración de NH_3 en el gas producido es mayor.

El intervalo de pH en el que es factible la digestión anaerobia va de 6.2 a 8.0 (ver punto 3.1.4), por tanto poco NH_3 pasará al gas producido a menos que el pH sea cercano a 8.0 y que la concentración de nitrógeno en el agua residual a tratar sea suficientemente elevada.

La principal fuente de azufre para las bacterias anaerobias es el S^{-2} , en su forma no disociada.

Las bacterias también pueden asimilar el azufre de la cisteína y de la metionina, que son dos aminoácidos.



La concentración óptima de azufre como S^{-2} es 25 mg/l a un pH de 6.85 unidades, igual al pKa del H_2S , donde la concentración de H_2S es prácticamente la mitad (12.5 mg/L) de la concentración total de S^{-2} . A esta concentración, un 0.5% (v/v) del gas producido en la digestión anaerobia corresponde a H_2S [49].

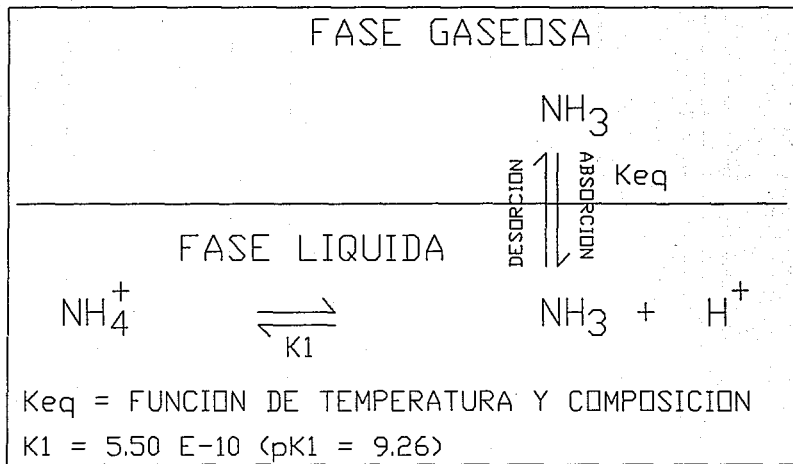


FIGURA 3.5
EQUILIBRIOS DEL AMONIACO

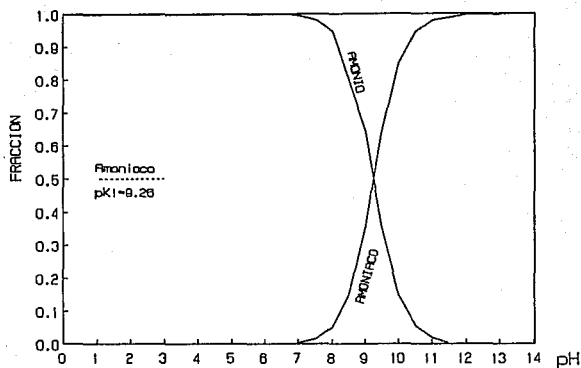


FIGURA 3.6

DIAGRAMA DE DISTRIBUCION DE ESPECIES EN DISOLUCION ACUOSA PARA EL AMONIACO COMO FUNCION DEL pH.

En la Figura 3.7 se presentan los equilibrios entre las fases gas, acuosa y sólida para el S^{-2} .

Para poder pasar a través de la membrana celular, el S^{-2} debe encontrarse en su forma no ionizada, H_2S [48], especie que es tóxica para las bacterias metanogénicas en concentraciones superiores a 100 o 150 mg/L [49]; con 200 mg/L se reporta la ausencia total de metano producido [22]. En la figura 3.8 se muestra el diagrama de distribución de especies en disolución acuosa para los sulfuros en función del pH. Por otro lado, el S^{-2} provoca la precipitación de los metales al formar sulfuros metálicos (figura 3.7, equilibrios del sulfuro en las fases gas, líquida y sólida), incluso de aquellos metales necesarios para las bacterias.

De acuerdo con la información publicada [22], las reacciones de sulfatorreducción son inhibidas en proporción a la concentración total de S^{-2} y no a la de H_2S . Hilton y colaboradores [22] informan que con altas concentraciones de S^{-2} y un alto pH (baja fracción de H_2S), la remoción de carbono ocurre principalmente por vía metanogénica, mientras que a bajos pH (alta fracción de H_2S), tanto la metanogénesis como la sulfatorreducción son inhibidas.

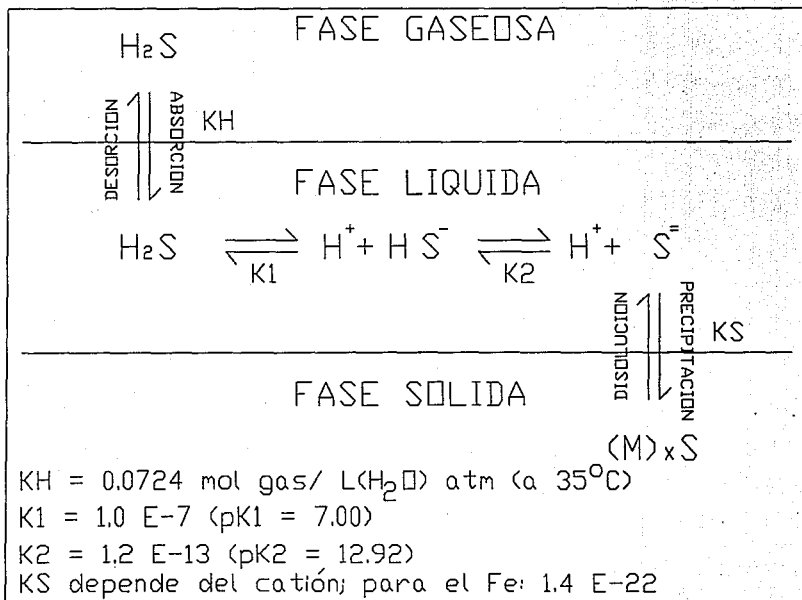


FIGURA 3.7
EQUILIBRIOS DEL SULFURO [2]

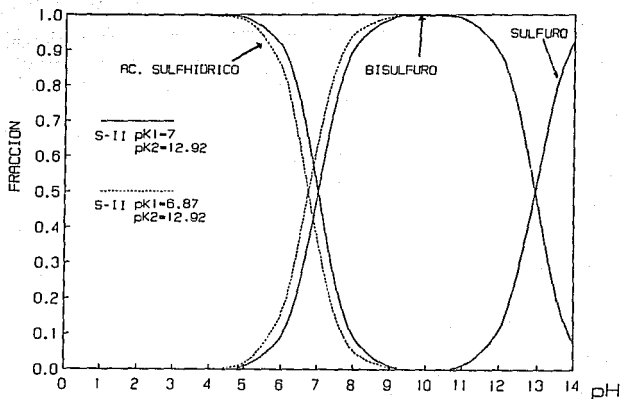


FIGURA 3.8

DIAGRAMA DE DISTRIBUCION DE ESPECIES EN DISOLUCION ACUOSA PARA EL S^{-2} EN FUNCION DEL pH.

El pKa depende de la fuerza iónica de la disolución, de la temperatura y de los componentes de la solución en particular. En la gráfica el $pK_1 = 7.00$ (línea continua) corresponde a disoluciones a 30°C y conductividad de 0 micromhos y $pK_1 = 6.87$ a 30°C y 4000 micromhos (línea discontinua), que es un parámetro para evaluar la fuerza iónica.

En la figura 3.9, se presenta en forma simultánea los equilibrios para el carbonato, el sulfuro y el amoniaco en disolución acuosa como función del pH. En ella se puede apreciar que las especies predominantes en el intervalo de pH que corresponde a la digestión anaerobia son: bicarbonato y carbonato, ácido sulfhídrico y bisulfuro y amonio.

Los metales que precisan las bacterias anaerobias son Hierro (Fe), Cobalto (Co), Niquel (Ni) [48]. Se reporta el requerimiento de trazas de Molibdeno (Mo), Tungsteno (W), Selenio (Se) [48] e incluso Zinc (Zn) [26]. Estos elementos en concentraciones mayores a las necesarias pueden resultar tóxicos al inhibir la actividad de las bacterias. Otros elementos como Aluminio (Al), Cromo (Cr^{4+}), Arsénico (As) y en especial metales pesados tales como Plomo (Pb) y Plata (Ag) sin ser nutrientes causan toxicidad aún en bajas concentraciones.

Los cationes de los metales alcalinos y alcalinotérreos favorecen la actividad de las bacterias anaerobias, aunque en altas concentraciones la inhiben. Pueden actuar en forma antagónica (efectos opuestos, contrarrestando los estímulos, ya sean inhibidores o favorecedores) o en forma sinérgica (mismos efectos, aumentando el estímulo). El efecto aislado de estos cationes se muestra en la tabla 3.1.

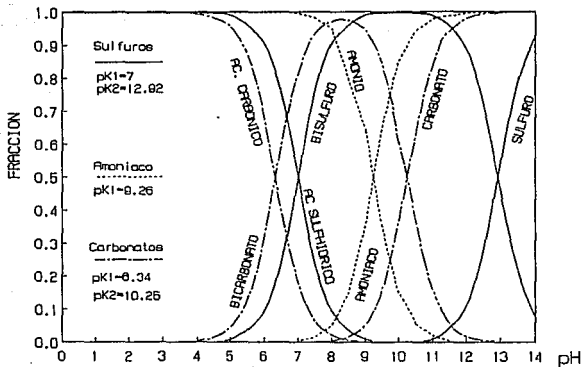


FIGURA 3.9

DIAGRAMA DE DISTRIBUCION DE ESPECIES PARA EL CARBONATO Y EL SULFURO EN DISOLUCION ACUOSA COMO FUNCION DEL pH.

Tabla 3.1 Efecto de las concentraciones de cationes de metales alcalinos y alcalinotérreos en la actividad metanogénica
Fuente: [29] tomado de [35].

Concentración (mg/L)			
Catión	Favorecedora	Ligeramente Inhibitoria	Inhibitoria
Na ⁺	100-200	3500-5500	8000
K ⁺	200-400	2500-4500	12000
Ca ⁺⁺	100-200	2500-4500	8000
Mg ⁺⁺	75-150	1000-1500	3000

4 PROCESOS DE DIGESTION ANAEROBIA

Los procesos de digestión anaerobia aprovechan las características de esta vía metabólica, descritas en el capítulo anterior, para someter a tratamientos depuradores las corrientes de desecho que presenten una elevada concentración de materia orgánica, la cual es hidrolizada, fermentada y finalmente llevada hasta metano durante el proceso de digestión. Se obtiene de esta manera una corriente de agua tratada con menor concentración en materia orgánica y a la vez productos útiles tales como gas metano o, en ciertos casos, azufre (recuperación de azufre a partir del H_2S producido, aspecto que se detallará posteriormente).

Los procesos de digestión anaerobia tienen como parte central al reactor anaerobio, en torno al cual se diseña el resto del proceso: Sistemas de bombeo, sedimentadores o flotadores, tanques de neutralización, manejo y purificación de los productos en estado gaseoso (metano, CO_2 y H_2S principalmente) e incluso de los efluentes líquidos con sus posibles tratamientos posteriores, así como los sistemas de control requeridos para el proceso en su conjunto.

4.1. Reactores anaerobios.

El desarrollo de los reactores anaerobios ha permitido establecer tres clases de ellos, denominadas generaciones. La primera generación corresponde a los reactores donde los microorganismos responsables de la digestión anaerobia se encuentran en suspensión, distribuidos con menor o mayor grado de homogeneidad

en el reactor, siendo así evacuados junto con los residuos líquidos tratados. La segunda generación corresponde a aquellos reactores que mantienen a los microorganismos retenidos en su interior, existiendo varias formas de lograrlo. Una es emplear un soporte fijo con el fin de permitir la formación de una capa o película de microorganismos sobre su superficie. Otra alternativa consiste en propiciar (evitando una agitación excesiva y con el uso de un inóculo adecuado¹) que los microorganismos se agrupen en los llamados lodos anaerobios ("flocular") donde llegan incluso a formar granos (lodo anaerobio concentrado en pequeños grumos o granos con hasta 5mm de diámetro) de una alta sedimentabilidad, que permite retenerlos. Los reactores de tercera generación son aquellos que mantienen a los microorganismos en película sobre algún soporte, sólo que dicho soporte es expandido o fluidificado mediante un flujo de recirculación.

4.1.1. Parámetros importantes en la operación, diseño y estudio de los reactores anaerobios continuos.

Es necesario fijar las condiciones fisicoquímicas adecuadas para la digestión anaerobia (Anexo 1: pH, alcalinidad, temperatura etc.) mediante el establecimiento de ciertas condiciones de operación del reactor.

Los parámetros principales son: tiempo de retención (θ) y carga orgánica volumétrica (B_v). Para definirlos se emplea el gasto o

¹ Se le llama lodo de inóculo al lodo rico en bacterias anaerobias que se introduce ("siembra") al reactor para iniciar su operación. Es mejor en cuanto mayor sea la actividad y la cantidad de bacterias anaerobias que contenga. Dependiendo de la clase de reactor que se emplee pueden ser importantes sus características de sedimentabilidad.

flujo volumétrico $Q = [L^3 / T]$, Volumen del reactor $V = [L^3]$ y concentración del reactivo (sustrato), que para reactores que degradan la materia orgánica se maneja como DQO o DBO: demanda química de oxígeno o demanda bioquímica de oxígeno, que representan la cantidad de oxígeno necesario para degradar, totalmente (DQO) o bioquímicamente (DBO), la materia orgánica presente (ver apéndice 1) expresándose como masa de oxígeno requerida (g o mg) por volumen de muestra.

El tiempo de retención (θ), la carga orgánica (B_v) y la carga orgánica másica (B_m) son definidos de la siguiente manera:

$$\theta = V / Q = [T L^3 / L^3] = [T]$$

$$B_v = Q C / V = [L^3 M / T L^3 L^3] = [M / T L^3]$$

$B_m = B_v/x = Qc/Vx = [M / M T] = [1 / T] = \text{kgDQO} / \text{kgSSV día}$; en este caso la masa M es la materia orgánica contenida en el sustrato alimentado y x la concentración de biomasa (sólidos suspendidos volátiles, SSV) en el reactor.

La carga orgánica volumétrica muestra la masa de sustrato por unidad de tiempo y por unidad de volumen que es alimentada al reactor y la carga orgánica másica representa el mismo concepto, pero por unidad de biomasa (SSV).

Las variaciones en estas condiciones de operación pueden tener un fuerte impacto en las condiciones fisicoquímicas de los reactores; si el tiempo de retención es demasiado elevado, puede provocar el arrastre del lodo (esto último depende en gran medida del diseño del reactor, en especial de su zona de sedimentación). Cuando la carga orgánica es excesiva, las bacterias metanogénicas no pueden procesar el sustrato procedente de pasos anteriores de la

digestión anaerobia. Esto ocasiona un descenso en el pH, una mayor proporción de bióxido de carbono respecto al metano en el gas producido y una inhibición de las bacterias metanogénicas.

La eficiencia en la remoción de materia orgánica o, en una forma más sencilla: porcentaje de remoción, se determina con base en la concentración en materia orgánica del efluente de reactor y la de su influente, que se pueden expresar como DQO o DBO².

4.1.2. Reactores anaerobios de primera generación.

Son los reactores más antiguos; se caracterizan por mantener elevados tiempos de retención, que trae como consecuencia un gran tamaño de reactor.

Los principales reactores de primera generación son:

Fosa séptica:

Realiza principalmente la hidrólisis de la materia orgánica en suspensión, siendo la depuración realizada sólo parcial. Consiste en un tanque cerrado, que generalmente se encuentra enterrado, al cual se alimenta el agua residual. El agua residual tratada fluye en el extremo opuesto del tanque por lo que funciona como un reactor convencional no mezclado [58]. La acumulación de materia

² En caso de que la concentración este expresada como DBO, es imposible obtener una eficiencia del 100% porque parte de la materia orgánica es transformada en bacterias del consorcio bacteriano presente (biomasa, que puede ser retirada de la corriente líquida). Cuando se expresa como DQO, a la razón anterior se suma el hecho de que no toda la materia orgánica degradable químicamente lo es bioquímicamente por lo que menos aun se puede obtener una eficiencia del 100%.

$$\% \text{ de Remoción} = \frac{(DQO \text{ o } DBO)_1 - (DQO \text{ o } DBO)_2}{(DQO \text{ o } DBO)_1} * 100\%$$

(DQO o DBO)₁: Concentración en materia orgánica del influente.

(DQO o DBO)₂: Concentración en materia orgánica del efluente.

en el interior del reactor hace necesario remover el lodo acumulado cada seis meses. Como en toda digestión anaerobia completa se produce CH_4 y CO_2 pero, las fosas sépticas normalmente no se diseñan de forma tal que sea posible captar el gas generado.

Tanque Imhoff.

Es un reactor que consta de dos compartimientos, en la parte superior se encuentra un sedimentador y en la inferior el cuerpo del reactor; el tanque no tiene agitación. El sedimentador, que es por donde se alimenta al reactor, tiene un tiempo de retención corto; la parte inferior funciona como reactor convencional y la recuperación de gas es más sencilla que para la fosa séptica. Tanto el tanque Imhoff como la fosa séptica mantienen tiempos de retención a partir de dos días. Su diseño se basa más que en un porcentaje de remoción, en el volumen deseado para acumular los lodos y en el período de purga.

Lagunas anaerobias.

Estos reactores son grandes estanques con hasta 10 m de profundidad que se mantiene en condiciones anaerobias excepto en su zona superficial. La mala distribución del sustrato y de las bacterias anaerobias es causa de sus prolongados tiempos de retención y en consecuencia grandes volúmenes de reactores. Estos sistemas pueden ser fuente de olores desagradables.

Digestor anaerobio convencional.

Consiste en un tanque cerrado sin agitación ni calentamiento, donde la materia en suspensión se estratifica estableciendo zonas

definidas: una capa superficial, otra de sobrenadante, la capa activa, donde se realiza prácticamente la totalidad de la digestión anaerobia, que corresponde apenas a un 30% del volumen total del reactor [58], y finalmente una capa de espesor variable formada por sólidos estabilizados.

Digestor anaerobio completamente mezclado.

Es un digestor anaerobio convencional que cuenta con agitación y comúnmente con calentamiento. Se utiliza con frecuencia para tratar vía anaerobia los lodos de purga provenientes de plantas de tratamiento aerobio de aguas residuales [30]. El mezclado se realiza con un agitador mecánico o mediante la inyección en la parte inferior del reactor del gas producido, con esto se busca la agitación completa y una concentración homogénea en el reactor. Debido a la presencia de sólidos suspendidos en el efluente (arrastre de lodos anaerobios por efecto de la mezcla completa), se acostumbra unir al sistema un tanque similar en volumen para sedimentar los lodos.

Reactor de contacto anaerobio.

Es un reactor completamente mezclado seguido de un sedimentador, el cual permite separar los lodos anaerobios evacuados, con altas concentraciones de microorganismos, del resto de efluente líquido tratado. Los lodos anaerobios recuperados son recirculados al reactor o desechados de alguna otra forma. Se operan generalmente con tiempos de retención cercanos a 5 días. Es la variante anaerobia del proceso de lodos activados; propiamente un proceso

de transición entre la primera y la segunda generación.

4.1.3. Reactores anaerobios de segunda generación.

La principal característica de los reactores de segunda generación es retener a los microorganismos en el reactor; la elevada concentración de microorganismos así lograda permite que estos reactores sean operados a tiempos de retención sustancialmente menores a los reactores de primera generación, comúnmente entre 0.5 y 3 días. En consecuencia son de menor tamaño que los reactores de primera generación.

Filtro anaerobio

Más propiamente, reactor de lecho empacado con película biológica fija. Es en realidad un reactor y no un filtro. Fue desarrollado por Young y McCarty en 1964 [56] y es generalmente operado en flujo ascendente. El agua residual atraviesa de un extremo a otro el reactor, en ese recorrido entra en contacto con la película biológica. La relación entre volumen del empaque y volumen libre (inverso del coeficiente de vacío) debe de ser baja para evitar la obstrucción del reactor dada la acumulación paulatina de lodos. Estos reactores pueden ser operados con alimentación de altas cargas orgánicas, del orden de $10 \text{ kg DQO/m}^3 \text{ día}$.

Reactor tubular de película fija.

Es un reactor de lecho empacado y película fija para el cual el empaque consiste en tubos o placas de cerámica, políester, PVC, etc. que forman canales verticales con relaciones área/volumen

mayores a $150 \text{ m}^2/\text{m}^3$. El empaque ordenado permite evitar los taponamientos y facilita las purgas de lodos. Soporta cargas orgánicas de hasta $15 \text{ kg DQO}/\text{m}^3 \text{ día}$.

Reactor anaerobio de lecho de lodos (UASB: "upflow anaerobic sludge blanket").

Este reactor desarrollado por Lettinga en Holanda, se basa en la formación de lodo anaerobio granular de buena sedimentabilidad. La digestión anaerobia se realiza fundamentalmente en el lecho de lodos a través del que asciende el sustrato alimentado por la parte inferior. La sedimentabilidad de los lodos permite que no sean arrastrados fuera del reactor, cuenta además, en la parte superior, con un sistema de separación de fases gas-líquido-sólido para evitar la salida de sólidos suspendidos en el efluente y separar el gas generado, permitiendo su recuperación.

Para su empleo adecuado, es necesario en el arranque que el reactor contenga lodos anaerobios (inóculo), que permitan la rápida formación de la cama granular. Es importante la correcta distribución de la alimentación en la parte inferior del reactor que mantenga una disponibilidad de sustrato suficiente en todo el lecho de lodos.

El hecho de no requerir soporte hace disminuir el volumen de este reactor frente a los empacados, siendo su costo menor tanto por la reducción de volumen como por la eliminación del empaque. Es capaz de soportar cargas de $20 \text{ kg}/\text{m}^3 \text{ día}$.

4.1.4. Reactores anaerobios de tercera generación.

Son reactores de lecho fluidificado o expandido mediante la recirculación del efluente producido. Los microorganismos se concentran en forma de película fija sobre el soporte fluidificado (que estático ocupa alrededor de un sexto del volumen del reactor [48]). El soporte frecuentemente es poroso, (por ejemplo vidrio sinterizado), con un área superficial del soporte por volumen empacado superior a $200 \text{ m}^2/\text{m}^3$ que puede ser aprovechada para la formación de la película fija. Este reactor tiene la ventaja de permitir tiempos de retención menores a 12 h con cargas superiores a 30 kg DQO/día.

Este tipo de reactor requiere de un arranque y operación en especial cuidadosos, principalmente respecto al gasto de recirculación y a la formación de la película biológica.

4.2. Gases obtenidos en el proceso de digestión anaerobia.

En la digestión anaerobia se produce un desecho líquido de menor carga orgánica junto con diversos gases, siendo los principales metano (CH_4), bióxido de carbono (CO_2) y ácido sulfhídrico (H_2S). A los dos primeros corresponde casi la totalidad del volumen de gas liberado; se encuentran normalmente en concentraciones de 50 a 70 y de 30 a 50% respectivamente, la presencia de H_2S es función del contenido en SO_4 en el agua a tratar. El resto son trazas de hidrógeno (H_2), nitrógeno (N_2), y amoníaco (NH_3). Hay que señalar que el nitrógeno es el segundo componente del gas (22%) cuando se trata por vía anaerobia el agua residual doméstica.

4.2.1. Utilidad de los gases.

El metano puede ser empleado como combustible en motores que generen energía mecánica o eléctrica, en calderas para generar vapor, para proporcionar iluminación, como gas de cocina, y en otros usos. Las propiedades de este compuesto y las de otros combustibles usuales se muestran en la tabla 4.1.

El bióxido de carbono generalmente no es aprovechado, mientras que a partir del H_2S se puede recuperar azufre elemental [16].

El uso a que se destine el gas obtenido determina el proceso de separación necesario y la pureza deseada en los productos.

Los datos mostrados en la tabla 4.1 ponen en evidencia la diferencia entre el gas purificado (metano) y el no purificado; se produce 40% más energía del metano puro que de la misma masa de la mezcla más usualmente obtenida (aproximadamente 60% CH_4 , 40% CO_2). Es importante tener en cuenta que la eliminación de CO_2 resulta indispensable cuando se desea comprimir el gas ya que reduce en un 40% el volumen de gas a comprimir para lograr una consecuente disminución tanto en el tamaño del equipo empleado como en la energía consumida en ello.

Tabla 4.1. Propiedades calorificas del metano y de algunos otros combustibles usuales. Fuente [7].

Combustible	Entalpia de combustión	
	MJ/kg	MJ/m ³
Metano	50.0	35.9
90% Metano 10% inerte	45.0	32.3
60% Metano 40% inerte	30.0	21.5
Propano	46.4	90.9
Butano	45.7	118.5
Metanol	19.9	15900
Etanol	26.9	21400
Gasolina	45.0	33300
Diesel	42.1	34500

4.2.2. Solubilidad en agua de los principales gases.

Una de las propiedades más importantes de los gases producidos en la digestión anaerobia (sobre todo para la purificación de estos) es su solubilidad en agua. Algunos valores reportados se muestran en la tabla 4.2. El amoniaco no sigue la ley de Henry, por lo que no se incluye su constante. Para este compuesto se requiere otro modelo o emplear datos experimentales.

Ley de Henry:

$$X_i \text{ [moles/L]} = k_H \text{ [moles / LH}_2\text{O atm]} * p_{Yi} \text{ [atm]}$$

X_i = Concentración molar del gas en el líquido.

k_H = Constante de Henry.

p_{Yi} = Presión parcial del gas.

Tabla 4.2. Valores de la constante de Henry y la solubilidad correspondiente. Fuente [7].

Valor de la constante de Henry, K_H (mol gas/LH ₂ O atm)						
Temp.	H ₂	N ₂	O ₂	CH ₄	CO ₂	H ₂ S
20C	7.93E-4	6.78E-4	1.36E-4	1.45E-4	3.84E-4	0.113
25C	7.17E-4	5.85E-4	1.16E-4	1.23E-4	3.11E-4	0.093
30C	6.59E-4	4.96E-4	0.97E-4	1.005E-4	2.34E-4	0.0724
Solubilidades correspondientes (ml gas/LH ₂ O atm)						
Temp.	H ₂	N ₂	O ₂	CH ₄	CO ₂	H ₂ S
20C	18.24	15.42	31.03	33.80	878	2582
25C	17.54	14.32	28.44	30.00	760	2282
30C	16.66	12.54	24.52	25.04	592	1831

4.2.3. Propiedades corrosivas y tóxicas (para el ser humano).

El ácido sulfhídrico es altamente corrosivo para los metales, en especial Cu y Fe; la presencia de humedad facilita la corrosión. El contenido de H₂S en el gas que se lleve a combustión debe ser limitado, no es adecuada una concentración mayor a 0.7%v/v [7], debido a que en la combustión se forman SO₂ y SO₃, gases cuya emisión debe ser controlada (provocan problemas de corrosión y lluvia ácida).

La acción biológica del H₂S no se limita a la inhibición de la digestión anaerobia, es también un compuesto tóxico al ser humano. Los efectos de la exposición a esta sustancia pueden ser graves y dependen tanto de la concentración presente como del tiempo de exposición (Tabla 4.3.).

Tabla 4.3. Efecto del H_2S sobre el ser humano a diferentes concentraciones. Fuentes [67, 7].

CONCENTRACION ³ (ppmv)	E F E C T O S
0.13	Umbral de olor para el ser humano.
10	Concentración máxima aceptable para exposición prolongada ("threshold limit value"; TLV).
5-40	En este intervalo se pierde la sensibilidad al H_2S con el olfato.
75-150	Síntomas ligeros después de algunas horas de exposición.
170-300	Máxima concentración inhalable por una hora sin efectos serios, se presenta una significativa irritación ocular y respiratoria.
400-500	Intervalo peligroso después de 30 a 60 minutos de exposición.
600 ó más	Fatal en menos de 30 minutos de exposición.

El gas producido por los reactores anaerobios puede contener normalmente hasta 3% y excepcionalmente 10% v/v de H_2S [42], concentración que puede resultar perjudicial para el humano. Es necesario tomar las precauciones pertinentes (eliminación de H_2S , ventilación adecuada).

Un importante agente corrosivo es el bióxido de carbono en presencia de humedad, ya que el agua absorbe CO_2 a saturación. El CO_2 disuelto, por los equilibrios existentes para el carbonato en agua, forma ácido carbónico y abate drásticamente el pH (figuras

³ppmv: Partes por millon en volumen.

3.3 y 3.4). La acidez de una solución saturada de CO_2 depende de la presión parcial de CO_2 de acuerdo con la siguiente expresión:

$$\text{pH} = 3.8 - 0.5 \log P \text{ de } \text{CO}_2$$

(P en Bar a 20°C)

Esta ecuación es válida para altas presiones parciales de CO_2 , aunque la fuente no indica el intervalo preciso [7].

4.3. Procesos existentes para purificar los gases producidos en la digestión anaerobia.

4.3.1. Eliminación de H_2O (vapor).

El gas producido se encuentra si no saturado, si muy cerca de su saturación por vapor de agua; esto se debe a que el gas ha sido liberado por la desorción de sus componentes de la fase líquida contenida en el reactor. El agua al condensarse puede ocasionar problemas en el flujo de gas, en su compresión o corrosión (ver punto 4.2.3.). Existen diferentes métodos para secar el gas:

Condensación del vapor de agua

Se realiza por enfriamiento o en trampas a temperatura ambiente, o por compresión y enfriamiento. Este último método es el más eficiente.

Adsorción física en sólidos.

Para esto se usan sólidos parcialmente deshidratados como alúmina activada ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}1/2\text{H}_2\text{O}$) o sílicagel o mallas moleculares.

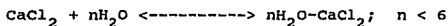
Absorción en líquidos.

Soluciones altamente concentradas de LiCl , NaCl o CaCl_2 e inclusive dietilenglicol o trietilenglicol son los líquidos higroscópicos seleccionados más frecuentemente. La regeneración de los glicoles se realiza por destilación o por desorción del agua, ya sea con una corriente de un gas inerte o por vacío. Un ejemplo del último proceso es Dehydrate (BS & B Engineering Company Inc. [16]).

Adsorción química en sólidos.

Para ello se emplea cloruro de calcio, CaCl_2 y óxido de calcio CaO . Ambos pulverizados, que se desechan cuando se encuentran saturados.

Las reacciones que ocurren son:



El Ca(OH)_2 reacciona con CO_2 y H_2S .

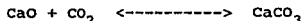
4.3.2. Eliminación de CO_2

El CO_2 junto con el metano son los principales componentes del gas producido en la metanogénesis. La presencia de CO_2 y H_2S son problemas compartidos con la industria petroquímica donde también es necesario remover estos compuestos de mezclas gaseosas. Así algunos procesos petroquímicos de endulzado⁴ de gas son aplicables a procesos anaerobios con perspectivas interesantes.

⁴Se entiende por gas amargo a aquel que contiene compuestos que al disolverse en agua pueden formar ácidos, los principales son CO_2 y H_2S . Por extensión, cuando se han eliminado estos compuestos de un gas amargo, se tiene un gas dulce.

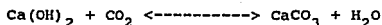
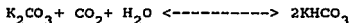
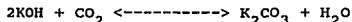
Reacción con sólidos.

El CaO es el único compuesto en estado sólido usado comunmente con este fin. La reacción presente es:



Reacción con soluciones alcalinas.

En esta técnica se selecciona una de las soluciones de hidróxidos o carbonatos que reacciona con CO_2 . Las reacciones más comunes son:



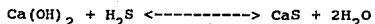
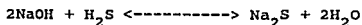
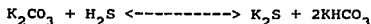
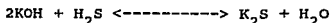
Las solubilidades de los carbonatos formados son:

K_2CO_3 : 105.5g / 100g H_2O a 0°C, 156g / 100g H_2O a 100°C [68];

NaCO_3 : 15.4g/100g H_2O a 10°C, 37.3g/100g H_2O a 90°C [68] y

CaCO_3 : pKs = 8.54 [69].

Si el gas a tratar contiene H_2S , este compuesto se elimina al reaccionar con la solución y formar sulfuros:



Las solubilidades de los sulfuros formados son:

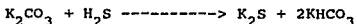
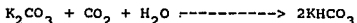
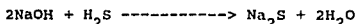
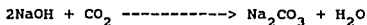
K_2S : muy soluble; NaS : 15.4g/100g H_2O (10°C), 57.3g/100g H_2O (90°C) [68].

Como se puede observar, la solubilidad de los sulfuros y carbonatos formados es muy grande, por lo que sólo se presentarán precipitados cuando se agoten soluciones concentradas.

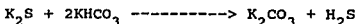
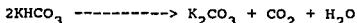
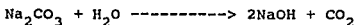
La elección del compuesto a usar depende principalmente de criterios económicos ya que, a excepción de los carbonato de sodio y potasio no son soluciones regenerables, lo que conlleva altos costos de operación.

Soluciones alcalinas regenerables: Carbonato de Potasio y Carbonato de sodio.

La eliminación de CO_2 así como de H_2S se realiza con las reacciones mostradas anteriormente. A saber:



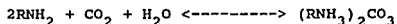
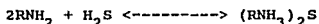
La soluciones alcalinas puede ser regeneradas al desorber los gases absorbidos mediante calentamiento:



La aplicación industrial de estas reacciones se realiza mediante columnas de absorción y de desorción. Existen varios procesos comerciales tales como Giammarco-Vertroke (Giammarco) [16], Bendfield (UOP)[16] y Flexorb (Exxon) [16].

Empleo de etanol-aminas.

Las etanol-aminas⁵ son algunos de los absorbentes más usados en la petroquímica para el endulzamiento de gas. Su uso es posible gracias a que forman complejos con CO₂ y H₂S a bajas temperaturas (30 - 50 °C por ejemplo) mientras que a temperaturas más elevadas (110 - 150 °C) los compuestos formados son destruidos, lo cual libera CO₂ y H₂S por desorción.



En general estos procesos constan de un absorbedor en una o varias etapas y un desorbedor. La absorción se realiza a una mayor presión que la desorción, lo que propicia el desarrollo de procesos con destilación en una etapa en equilibrio (flash) entre el absorbedor y el desorbedor. Se obtiene la amina parcialmente regenerada, que se alimenta en la parte del absorbedor más cercana a la alimentación del gas a tratar, mientras el resto de la amina pasa al desorbedor. Con calor y bajas presiones se desorbe practicamente todo el CO₂ y el H₂S, y la amina se regenera para poder ser usada de nuevo. Esto permite una disminución en las pérdidas de energía y hace más costeable el proceso, que es ampliamente usado en petroquímica: Activated MDEA [16], Adip [16], Amine Guard [16], Econamine, Flexorb SE y PS [16] y Sulfinol [16].

⁵ Monoetanol amina, MEA; dietanol amina, DEA; trietanol amina, TEA; metil dietanol amina, MDEA; diisopropil amina, DIPA y diglicol amina, DGA.

Absorción en agua.

Los gases H_2S y CO_2 son más solubles que el CH_4 en agua (tabla 4.3); esta propiedad es aprovechada para la purificación del metano mediante la absorción a contracorriente de H_2S y CO_2 en agua.

El proceso consiste en una columna de absorción, generalmente empacada, a la cual se alimentan las corrientes de gas y agua. Se obtiene un gas con menor concentración de CO_2 y H_2S , así como agua con estos compuestos disueltos y algo de metano. El agua es dirigida a una columna de desorción, la que se realiza con una corriente de aire para poder usar el agua nuevamente.

Con objeto de favorecer la absorción, la presión del gas en el absorbedor es mayor a la atmosférica, del orden de 13.6 a 20.4 atmósferas [16], esto permite reducir al contenido de CO_2 hasta 4 o 5% v/v.

Absorción en carbonato de propileno.⁶

El carbonato de propileno anhidro se emplea para absorber CO_2 , H_2S y H_2O . Este absorbente se puede regenerar por destilación en equilibrio (flash).

El proceso consta básicamente de una columna de absorción y de un destilador en equilibrio. El absorbedor opera a presiones mayores a 20 bar y una temperatura menor a 0°C.

⁶El carbonato de propileno $C_3H_6CO_3$ presenta temperaturas de fusión -49.2°C y 241.7°C de ebullición. Soluble en benceno, cloroformo, eter y acetato de etilo; moderadamente en H_2O y tetracloruro de carbono. Se emplea como disolvente de Nylon.

Absorción en metanol.

Este proceso fue desarrollado por Linde AG y Lurgi GmbH [67, 16]. Se usa comúnmente para separar en forma selectiva CO_2 y H_2S de una corriente de gas, generalmente compuesta por H_2 , CH_4 , CO_2 , H_2S ("gas de síntesis"). Se puede emplear en el caso de que la corriente de gas a tratar no contenga H_2 .

Para lograr la separación selectiva de los diferentes compuestos presentes se emplea metanol como absorbente, lo que requiere de bajas temperaturas (entre -34 y -73°C) y de al menos cinco columnas de separación que operan a diferentes condiciones.

Membranas permeables a gases.

El uso de membranas poliméricas para separar compuestos gaseosos se basa en su diferente permeabilidad (P_g) con respecto a un material determinado. Esta permeabilidad es producto del coeficiente de solubilidad (S_g) por el coeficiente de difusión (D_g) en el polímero seleccionado.

$$P_g = S_g * D_g$$

El transporte de moléculas gaseosas a través de la membrana se realiza al disolverse la molécula gaseosa en el lado de mayor concentración, desde donde se difunde en la membrana para desorberse en el lado de menor concentración. Las membranas son elaboradas con acetato de celulosa o polisulfonatos, siendo películas extremadamente delgadas (menos de 50 nm).

Bajo condiciones semejantes los compuestos CO_2 y H_2S son de 10 a 20 veces más permeables que el metano mientras que el agua lo es más de 200 veces.

Para lograr la separación son necesarios altos gradientes de presión entre los dos lados de la membrana empleada [67].

Mallas moleculares.

Las mallas moleculares son adsorbentes que presentan una estructura molecular ordenada con tamaño de poro característico, lo que permite adsorber sólo partículas de dicho tamaño o menor. Presentan una alta capacidad de adsorción respecto al carbón activado o a la alúmina activada.

Las mallas moleculares se empacan en columnas diseñados para operar de 6 a 8 horas antes de requerir regeneración del adsorbente.

La regeneración, que dura una hora o más, de estos adsorbentes se efectúa por desorción por un aumento de la temperatura (325°C) y una reducción de la presión [67].

4.3.3. Eliminación de H_2S

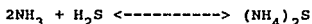
Entre los procesos existentes para eliminar H_2S de una corriente gaseosa, algunos pueden eliminar simultáneamente CO_2 mientras que otros sólo el primer compuesto. La elección del proceso depende del uso que se tenga contemplado para el gas obtenido.

Las principales formas de remover H_2S de una corriente gaseosa son: Absorción en líquidos, separación mediante membranas, formación de sulfuros metálicos, oxidación a azufre elemental (por complejos u otros compuestos) u oxidación por microorganismos.

Absorción en líquidos.

La absorción en diferentes líquidos: aminas, agua, carbonato de potasio, polietilen-glicol y metanol se describió en el punto 4.3.2.

El único proceso de absorción de H_2S en líquido no comentado hasta este momento, por no eliminar CO_2 , es la absorción en amoniaco, que se realiza a presión atmosférica. La regeneración del amoniaco se efectua por desorción con vapor.



La absorción y la desorción generalmente se realiza en columnas empacadas, ya que son preferidas a las columnas por etapas cuando se manejan sustancias corrosivas.

Separación mediante membranas permeables a gases.

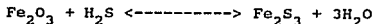
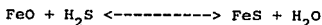
Estos procesos son los mismos explicados en el punto 4.3.2.

Formación de sulfuros metálicos.

Para el empleo de soluciones alcalinas, los procesos se muestran en el punto 4.3.2. Se puede usar otros compuestos como óxidos de hierro, de zinc; sales de hierro o acetato de zinc.

Reacción con óxidos de hierro.

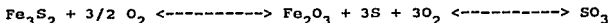
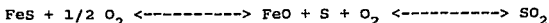
El ácido sulfhídrico reacciona con los óxidos de hierro en presencia de humedad para formar sulfuros insolubles en agua:



Los óxidos de hierro se empacan en una columna que es mantenida

húmeda por goteo de agua. El gas pasa a través de ella, mientras reacciona el H_2S .

La regeneración de los óxidos de hierro es posible pero no práctica (manejo de la oxidación controlada de los sulfuros para evitar la formación de SO_2 o de SO_3):



El proceso Sulfatreat (Gas Sweetener Assoc, Inc.) [16] es semejante, sólo que emplea la adsorción en espoja de hierro, por lo que no requiere de humidificación.

Reacciones con sales de hierro.

Son reacciones de sustitución que se efectúan en fase acuosa para formar sulfuro de hierro [7]. Este compuesto es muy poco soluble en agua y se puede separar por precipitación o filtración. Entre las sales empleadas están cloruros, bromuros y otras altamente solubles.

Empleo de óxido de zinc y acetato de zinc.

Este proceso utiliza una suspensión de partículas de óxido de zinc en una solución de acetato de zinc contenida en una columna. El ácido sulfhídrico al pasar reacciona y forma sulfuro de zinc que también permanece en suspensión hasta que por su agotamiento sea cambiada la suspensión. El nombre del proceso es Chemsweet [16]. En la industria petroquímica es común el empleo de reactores empacados con pellets que contienen óxido de zinc en fase sólida, compuesto que por adsorción química elimina el ácido sulfhídrico:



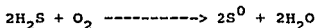
Oxidación a azufre elemental.

Para oxidar S^{-2} a S^0 se pueden emplear dos procesos: Reacción de H_2S con oxígeno en presencia de un catalizador o la oxidación por un complejo de Fe^{+3} que es reducido a Fe^{+2} .

Empleo de oxígeno.

La oxidación de S^{-2} a S^0 es la reacción fundamental del proceso Claus⁷. Existen diferentes procesos; fundamentalmente varían en el catalizador empleado: Carbón activado húmedo [7], Dióxido de Titanio (proceso MODOP, Mobil Oil Corp. [16]), además de los procesos Catasulf (BASF AG [16]) y Superclaus (Comprimo B.V. [16]) que no reportan su catalizador.

Todos estos procesos se basan en la siguiente reacción:



El uso de carbón activado como catalizador tiene el inconveniente de que el azufre elemental formado queda adsorbido, lo que limita la cantidad de H_2S que se puede tratar. Los demás catalizadores requieren de temperaturas cercanas a 500°C , temperatura a la que se realiza la reacción.

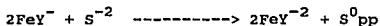
Oxidación por complejos.

La oxidación de S^{-2} a S^0 por un complejo de Fe^{3+} que se reduce a Fe^{2+} es posible dada la gran afinidad existente entre los cationes

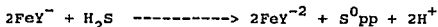
⁷El proceso Claus se emplea para obtener azufre elemental a partir de H_2S por oxidación con O_2 en reactores catalíticos. La materia prima empleada proviene generalmente de la industria petroquímica (endulzamiento del gas natural).

de Hierro con quelantes como EDTA (ácido etilen diamino tetraacético) y otros. La formación de los complejos de hierro (muy estables) impide la formación de los sulfuros de hierro (Tabla 4.5). El catión Fe^{3+} , que forma parte del complejo, en presencia de H_2S y ausencia de O_2 es reducido a Fe^{2+} que permanece complejoado, mientras la especie S^{-2} es oxidada a S^0 .

La reacción que se efectúa es la siguiente:



Esta se lleva a cabo en medio acuoso, ya que el H_2S se absorbe en la fase líquida. De esta manera se presentan los equilibrios mostrados en la figura 3.5. De acuerdo con dichos equilibrios, se deben realizar consecutivamente, la absorción de H_2S y su disociación en iones H^+ y S^{2-} para después poder reaccionar con el complejo de Fe^{3+} . En consecuencia la reacción global de oxidación del ácido sulfhídrico es:



El azufre elemental formado, insoluble en agua, precipita. Es posible separarlo por sedimentación o algún otro método.

FeY^{2-} , complejo de Fe^{2+} , producto en la reacción de oxidación del sulfuro es un compuesto fácilmente oxidable en presencia de oxígeno molecular de acuerdo a la siguiente reacción:

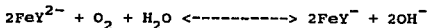


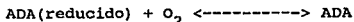
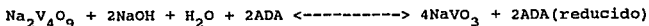
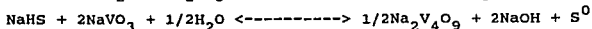
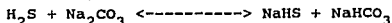
Tabla 4.5 Valores logarítmicos de los coeficientes de formación para los complejos con Fe^{3+} y Fe^{2+} (25°C , $I=0.1$). Fuente [2].

QUELANTE		Fe^{3+}	Fe^{2+}
ANT	ácido nitrilioacético.	8.8	15.8
EDTA	ácido etilen diamino tetraacético.	14.4	25.1
ADTP	ácido dietilen amino pentacético.	16.7	27.5

De esta forma, un dispositivo que por un lado oxide H_2S y por otro regenere el complejo oxidante con O_2 puede funcionar en forma continua. Los equipos empleados en este proceso son fundamentalmente dos reactores; en el primero en forma simultánea se realiza la absorción de H_2S y la oxidación del S^{2-} a S^0 . En el segundo reactor se realiza la regeneración del complejo. Generalmente se emplean columnas empacadas o tanques donde los gases burbujan en la solución de complejo. El diseño de ambos equipos debe tomar en cuenta la presencia de azufre elemental que puede ocasionar taponamientos. La separación de este elemento se puede efectuar con un sedimentador o filtro en paso de la corriente de solución de complejo entre los dos reactores.

Existen numerosos procesos basados en estos principios: LOCAT [5] [51] [18] [16] [67], Sulferox [5] [16], Sulfint [16] y Sulfolin [16], por ejemplo.

Existe otro proceso que oxida los sulfuros a azufre elemental, con óxidos de vanadio. El V^{+5} pasa a V^{+4} . y este último es regenerado al ser oxidado por el ácido disulfo antraquinónico (ADA); este a su vez regenerado por oxidación con oxígeno. Las principales reacciones son:



Este proceso lleva el nombre comercial de Stretford [5] [16] [8].

4.3.4. Procesos sugeridos.

Los principales gases producidos durante la digestión anaerobia son CH_4 , CO_2 , H_2S y H_2O (vapor). Cualquiera que sea el uso final de estos gases es muy conveniente la eliminación de H_2S (por su poder corrosivo, su efecto contaminante -formación de SO_2 o SO_3 - o para recuperar azufre).

En la gran mayoría de las ocasiones, el objetivo de la digestión anaerobia es reducir la carga orgánica presente en los efluentes líquidos y no la obtención de energía del gas metano obtenido, que en muchos casos es quemado o venteado. Este proceder puede no ser el más apropiado, pero si es común. En esos casos, la eliminación de CO_2 o de H_2S del gas carece de sentido; sin embargo, es muy recomendable cuando se desea aprovechar el metano como combustible y en especial en el caso de que se quiera comprimir.

Para la selección de un proceso se considera que la concentración de H_2S es tal que para el uso a que se destina el gas producido justifica su eliminación.

Se han descrito los principales procesos para eliminar H_2S . La mitad aproximadamente corresponde a procesos de absorción - desorción, que varían fundamentalmente en el líquido absorbente empleado: Etanolaminas, agua, carbonato de potasio, carbonato de

propileno, polietilen-glicol y metanol. Estos no permiten resolver adecuadamente el problema, ya que liberan H_2S junto con CO_2 durante la desorción. El último, (empleo de metanol) libera H_2S sin CO_2 , pero aún le falta la forma de transformar dicho compuesto en otro menos contaminante (presenta otros inconvenientes como la temperatura de proceso). Esto nos remite al uso simultáneo de dos procesos sucesivos o acoplados, el primero para separar H_2S y el segundo para convertirlo en un compuesto menos problemático.

Respecto al empleo de membranas permeables a gases y mallas moleculares, no existe gran información respecto a su empleo comercial. Junto a los requerimientos de altos gradientes de presión y de regeneración a altas temperaturas, respectivamente además de que presentan también el inconveniente de liberar H_2S .

Los procesos que funcionan con base en reactivos no regenerables no son de uso muy atractivo dado el alto costo (en general) de operación que representa el uso de uno de estos reactivos frente a otro regenerable. Un problema es la necesidad de encontrar una forma apropiada de desecar el reactivo usado (precipitado de sulfuro de zinc formado en el proceso Chemsweet [16] por ejemplo). El proceso industrial para la obtención del azufre parte de H_2S (Claus), pero requiere de la adición de oxígeno y calentamiento hasta $500^{\circ}C$ de la corriente de gas a tratar, lo que no es recomendable para corrientes con alto contenido de metano.

La remoción por complejos de H_2S tiene la ventaja de eliminar este compuesto de la corriente gaseosa al mismo tiempo que lo

transforma en azufre elemental (que puede ser aprovechable ⁸), por lo que no genera residuos peligrosos o de difícil manejo. Estas razones hacen de estos procesos los más prometedores para la eliminación de ácido sulfhídrico del gas producido por digestión anaerobia.

Entre los procesos de oxidación por complejos es importante hacer notar que el proceso Stretford (óxidos de vanadio y ADA) parece más complicado que los que emplean principalmente quelatos de hierro.

El proceso básico de tratamiento, mediante la reacción del H_2S con complejos, del gas producido anaerobiamente se muestra en la figura 4.1.

En caso de que el gas obtenido (CH_4 y CO_2) sea destinado para algún uso específico que requiera la eliminación de CO_2 , se puede acoplar al proceso básico anterior algún proceso para la eliminación de este compuesto. A escala industrial sólo son usados para ello procesos de absorción - desorción (por el costo de operación que representan todos los demás procesos) en diversos disolventes (aminas, amoníaco, carbonato de potasio, carbonato de propileno, metanol o agua).

La selección específica de un proceso de este tipo depende de factores principalmente económicos y de la disponibilidad de servicios, por lo que se requiere de un estudio más preciso que incluya estos aspectos.

Un diagrama del proceso de eliminación de H_2S y CO_2 para el gas

⁸ En este caso es importante recordar que en los ingenios azucareros se quema azufre elemental para producir SO_2 empleado en la sulfitación (figura 1.1)

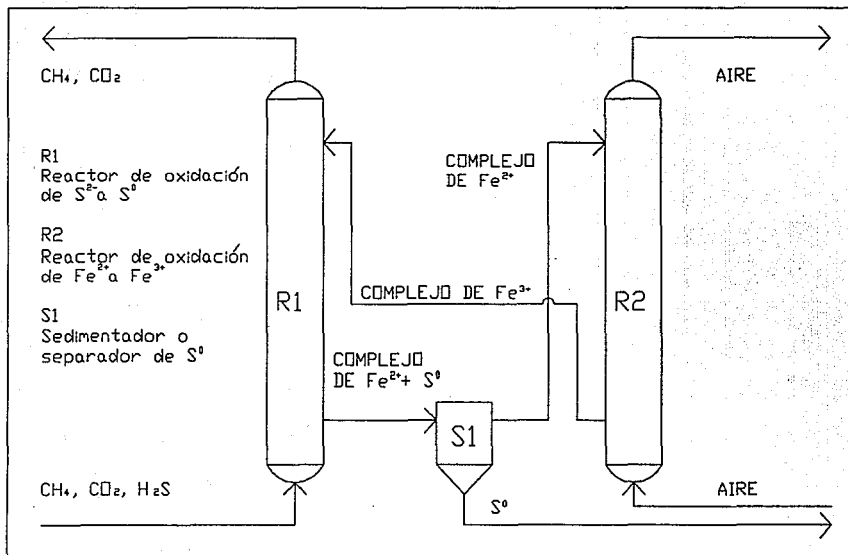


FIGURA 4.1
ESQUEMA DE FLUJO DE PROCESO PARA LA ELIMINACION DE H_2S

producido anaerobiamente se muestra en la figura 4.2. Se presenta el equipo de proceso necesario para el empleo de un sistema de absorción de H_2S y oxidación por complejos con regeneración, para el CO_2 ; se muestra un sistema de absorción en etanol-aminas con regeneración.

La figura 4.3 corresponde a la matriz de decisiones para la selección del proceso para la eliminación de CO_2-H_2S . En ella se muestra que el mejor proceso, de acuerdo a los parámetros empleados en esta evaluación es la absorción en etanolaminas.

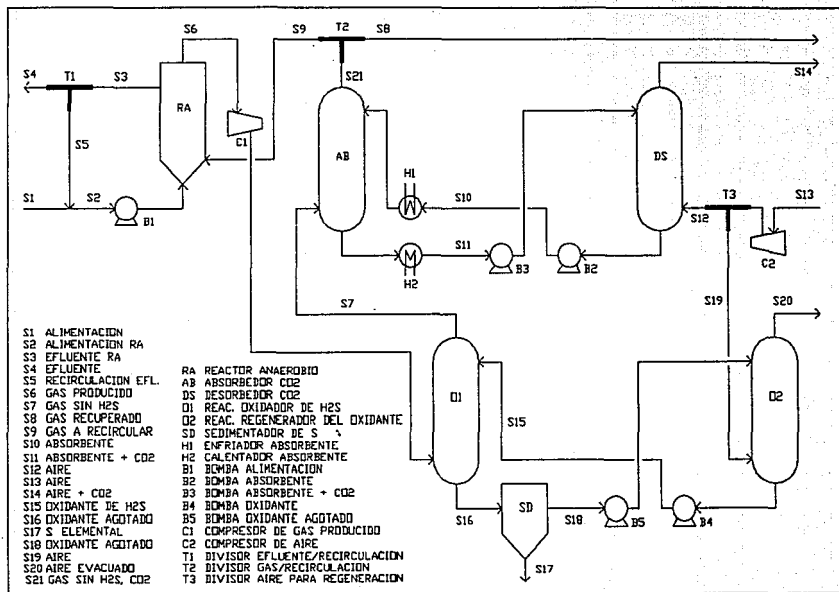


FIGURA 4.2 PROCESO CON TRATAMIENTO DE GAS
CON ELIMINACION DE CO₂ Y H₂S

PROCESO	ASPECTOS EVALUADOS							
	ELIMINA CO ₂	ELIMINA H ₂ S	USA REACTIVO REGENERABLE	RESIDUO	CONDICIONES DE OPERACION	COMPLEJIDAD	REGENERABILIDAD	DESTRUYE H ₂ S
1	+	0	--	--	++	+	0	++
2	++	++	--	--	++	++	0	0
3	++	++	++	++	++	+	++	0
4	+	+	++	++	+	+	+	0
5	++	++	++	++	+	+	+	0
6	++	++	++	-	--	--	0	0
7	+	+	0	0	+	0	0	0
8	++	++	+	0	+	+	+	0
9	0	++	++	-	+	+	+	0
10	++	++	++	++	+	+	+	0
11	0	++	--	--	++	++	0	++
12	0	++	0	0	--	--	0	++
13	0	++	++	++	++	+	+	++

1 REACCION CON SOLIDOS
2 REACCION CON SOLUCIONES ALCALINAS
3 ETANOLAMINAS
4 ABSORCION EN H₂O
5 ABSORCION EN CARBONATO DE PROPILENO

6 ABSORCION EN METANOL
7 MEMBRANAS PERMEABLES A GASES
8 MALLAS MOLECULARES
9 ABSORCION EN AMONIACO
10 SOLUCION ALCALINA REGENERABLE

11 FORM. DE SULF. METALICOS
12 OXIDACION DE H₂S POR O₂
13 OX. DE H₂S POR COMPLEJOS

FIGURA 4.3 MATRIZ DE DECISIONES PARA EL PROCESO DE ELIMINACION DE CO₂ - H₂S

5 TRATAMIENTO ANAEROBIO DE VINAZAS

Para el estudio del tratamiento por digestión anaerobia de vinazas son importantes las investigaciones efectuadas con sustratos que presentan una elevada concentración en materia orgánica y en sulfatos, características de las vinazas. Estas investigaciones persiguen diferentes objetivos de estudio, siendo los principales:

- 5.1 Efectos tóxicos de los sulfuros a la digestión anaerobia (Koster [25], Rinzema [42], Oleszkiewicz [39]).

Tratamiento anaerobio de aguas con elevada concentración de sulfatos o sulfitos (Parkin [40], Reis [42], Sarner[44]).

Procesos para el tratamiento de aguas residuales ácidas por vía anaerobia con recirculación (Ely [12], Ferguson [14] y, Graef y Andrews [60]).

Para manejar una nomenclatura homogénea en todos los artículos presentados, S^{-2} corresponde a la concentración total en disolución de los sulfuros en sus tres especies: H_2S , HS^{-} y $S^{=}$. Esta última especie no puede presentarse en forma libre si el pH de sistema es menor a 10.5, por lo que en todos los estudios y casos mostrados su concentración es cero.

5.1 Efectos tóxicos de los sulfuros a la digestión anaerobia.

Koster [25] y sus colaboradores estudiaron la actividad del lodo granular anaerobio, en especial el efecto tóxico del sulfato, debido a la formación de sulfuros, en tres diferentes intervalos de pH (6.4-6.6, 7.0-7.2, 7.8-8.0) sobre la degradación de propionato.

Emplearon reactores que operaban por lotes, en los que se redujo la pérdida de sulfuros, debida a la desorción por arrastre, al conservar éste en el interior del reactor. Las concentraciones de sustrato usadas en este estudio fueron de 500, 1000 y 2000 mg/L. La mayor parte de los resultados se obtuvieron con la concentración intermedia.

Asumen que la especie tóxica del S^{-2} es el H_2S , especie capaz de atravesar la membrana celular (Speece, [49]).

Los resultados que obtuvieron se presentan en la tabla 5.1. Muestran que las concentraciones que causaron una inhibición del 50% de la actividad metanogénica fueron 250 mg de H_2S/L en los intervalos 6.4-6.6 y 7.0-7.2, y de 90 mg/L en el de 7.8-8.0.

Encontraron que para los dos primeros intervalos se tiene una buena correlación entre la concentración de H_2S libre y la actividad metanogénica, mientras que para el intervalo 7.8-8.0 la correlación fue más bien entre la concentración de sulfuros totales y la actividad metanogénica.

Informan que los resultados obtenidos pueden reflejar el efecto de la formación de gradientes de pH o de concentración de sulfuros en el interior del lodo granular. Este hecho puede permitir una mayor

tolerancia a las condiciones del medio.

De acuerdo a estos resultados, sólo la concentración de H_2S no es un buen parámetro para describir la inhibición debida a sulfuros en la digestión anaerobia debido a que a pH neutro o básico la inhibición es función de la concentración de H_2S , mientras a pH alto es función de la concentración total de sulfuros.

Tabla 5.1 Concentración de las diferentes especies de S^{-2} cuando se tiene una inhibición del 50% en la digestión anaerobia. Resultados obtenidos por Koster [25].

pH	S^{-2} (mg/L)	H_2S (mg/L)	HS^{-} (mg/L)	$S^{=}$ (mg/L)
6.4 - 6.6	375	246	129	0
7.0 - 7.2	810	252	558	0
7.8 - 8.0	841	90	751	0

S^{-2} : Concentración total de sulfuros solubles.

Rinzema y su equipo [42] continuaron el estudio anterior, pero ahora operando reactores anaerobios continuos (UASB). Manejan una carga orgánica de 5 kg DQO/ m³día con 10 g/L de SO₄⁻².

Encontraron que la degradación anaerobia del propionato es estable a concentraciones de sulfuros de hasta aproximadamente 700 mg/L manteniendo la concentración de H₂S debajo de 100 mg/L, ya sea por regulación del pH o por dilución.

Cuando la concentración de H₂S excede 100 mg/L, la degradación del propionato se reduce y el proceso es inestable tardando en recuperarse entre 3 y 4 semanas.

Asumen también que la especie del S⁻² que inhibe la metanogénesis es el H₂S. Encontraron que el paso inhibido en la digestión anaerobia por altas concentraciones de H₂S no es propiamente la metanogénesis sino la acetogénesis, al menos en ese caso. Es notable el hecho de que a pesar de mantener concentraciones superiores a 700 mg/L de S⁻², la degradación de propionato es estable si la concentración de H₂S es mantenida debajo de 100 mg/L de S en esa especie. Las diferencias entre estos resultados y los de Koster se pueden deber al hecho de que ahora se emplean reactores continuos (en el otro experimento son batch) lo que modifica muchas condiciones.

Oleszkiewicz [39] realiza un estudio más completo ya que no se limita al empleo de un sustrato, pues emplea lactato, butirato, propionato, acetato y una mezcla 50% - 50% de acetato y propionato (con base en sus DQO). Maneja diferentes concentraciones de sulfuros que van de 0 a 1800 mg/L (expresadas como mg de S).

Las conclusiones obtenidas por Oleszkiewicz son:

- 1.- El tiempo requerido para alcanzar una eficiencia de remoción del 90% aumenta conforme la concentración de S^{-2} aumenta.
- 2.- El tiempo requerido para alcanzar una eficiencia de remoción del 90% fue menor para un pH elevado (7.7-7.9) que para un pH ácido (6.6-7.4) mostrando que la especie responsable de la inhibición es H_2S .
- 3.- Los microorganismos responsables de la digestión anaerobia presentan diferentes sensibilidades a la especie H_2S ; en este caso fueron mucho más afectados los microorganismos que emplean propionato seguidos de los que emplean acetato, butirato y finalmente, lactato.
- 4.- La disminución en la rapidez de utilización del sustrato puede ser expresada en forma adecuada por la relación entre la rapidez de utilización del sustrato y la concentración total de sulfuros (para un pH dado), a esta relación la llama coeficiente de retardo k (L/mg).
- 5.- Con una alta concentración total de sulfuros y un elevado pH, la rapidez de consumo de acetato puede ser mucho más afectada (disminuida) que la de propionato.

Las tres investigaciones, fundamento para el trabajo desarrollado en esta tesis, presentan el efecto de la sulfatorreducción en la digestión anaerobia. Koster muestra (empleando reactores por lotes) que, a pH ácido y neutro, la inhibición es función de la concentración de H_2S , mientras a pH básico es función de la concentración de sulfuros totales.

Rinzenma y Oleszkiewicz determinaron el efecto del H_2S disuelto en la degradación anaerobia, que se realizó en reactores continuos empleado diferentes sustratos.

A partir de lo presentado por las tres investigaciones es importante considerar a un pH elevado (mayor a 7.5) la concentración de sulfuros totales en el medio cuando se presenta inhibición es mayor que a pH neutro o básico.

5.2 Tratamiento anaerobio de aguas con elevada concentración de sulfatos o sulfitos.

Parkin [40] trabajó con un reactor filtro anaerobio de flujo ascendente y propionato como sustrato, buscando de evaluar la capacidad de dicho reactor para tratar las aguas residuales con un alto contenido de sulfatos, establecer las concentraciones de H_2S y de sulfuros disueltos que afectan al sistema para poder comparar a este reactor con uno de tanque agitado.

Empleó varias combinaciones de carga ($BV = kgDQO/m^3día$) con relación $DQO (kg/m^3)/S(kg/m^3)$ y dos tiempos de retención: 1 y 2 días.

Para un tiempo de retención de un día, las combinaciones fueron: 3-20, 3-15, 5-24.5, 5-15, 5-12.5, 5-10 y 5-8. Se paso de una a otra condición en forma sucesiva.

Con esto busco pasar de condiciones favorables respecto a la carga y la concentración de sulfatos a condiciones menos favorables, para poder determinar en que momento comienza a verse afectada la digestión anaerobia.

En los resultados muestra un incremento paulatino en la concentración de los sulfuros disueltos y del H_2S libre. La condición de fallo del reactor se dio a cuando las condiciones fueron $BV = 5$, $DQO/S = 8$ con un tiempo de retención hidráulico de 1 día.

Las concentraciones de H_2S y sulfuros disueltos que comienzan a afectar el proceso fueron de 110 y 350 mg de S/L, producidos por una concentración de sulfatos en la alimentación de 625mg/L. No se

presenta en forma explicita el pH, lo que presenta son las relaciones H_2S/S^{-2} , que corresponden a un pH determinado. En este caso la fracción de H_2S es 0.314, que corresponde a un pH de 7.25 (empleando la constante de equilibrio que se reporta en el artículo: $K_1 = 1.21E-7$).

Con un tiempo de retención de dos días se mantuvieron las siguientes condiciones Bv-DQS/S: 3-8, 4-8 y 4.5-9. En esta última se llegó a condición de fallo.

Encontró que el aumento en Bv y en la concentración de sulfatos alimentada provoca una disminución en la remoción de propionato; al incrementar el tiempo de retención hidráulico de 1 a 2 días, el proceso fue mucho menos estable.

La mayor parte de la actividad biológica se lleva a cabo en el primer tercio del reactor, lo que sugiere que después de este punto la alta concentración de sulfuros inhibe la degradación en el reactor.

Reis [42] propone lograr la disminución en la inhibición debida a sulfuros, mediante su eliminación del medio anaerobio; en su experimento esto se realiza al dividir la digestión anaerobia en dos partes. La primera, sulfatorreductora, se realiza en un medio acidogénico, y la otra es metanogénica, cada cual realizada en su propio reactor.

Compara el funcionamiento de dos reactores acidogénicos: un reactor filtro anaerobio y un reactor de tanque agitado. El diagrama del proceso empleado se presenta en la figura 5.1.

Empleó vinaza con un contenido de 4.2 a 5.1 g/L de sulfatos en reactores anaerobios acidogénicos estabilizados a diferente pH por adición de amoníaco empleando un controlador de pH; estos pH fueron 4, 5.4, 5.8, 6.2 y 6.6. Bajo dichas condiciones (todas acidogénicas) se favorece en diferente grado la sulfatorreducción. La eliminación se realiza convirtiendo la mayor proporción posible de sulfatos en sulfuros que, son precipitados al reaccionar con óxidos de hierro antes de pasar la fase acuosa a un reactor metanogénico. El gas producido por los reactores acidogénicos se cuantifico y analizó para determinar el comportamiento de los reactores. Los resultados más significativos se muestran en la tabla 5.2

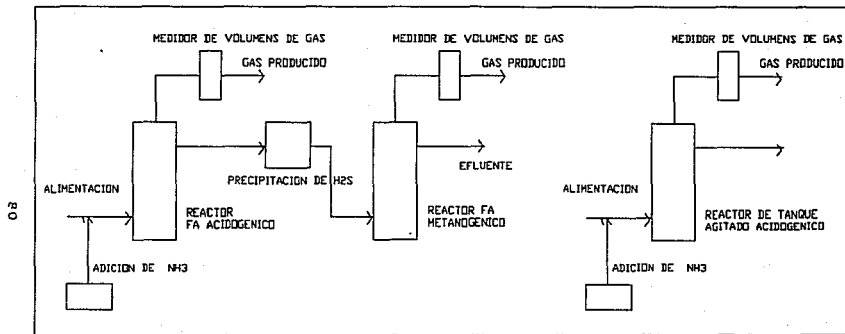


FIGURA 5.1
PROCESOS EMPLEADOS
POR REIS

Tabla 5.2 Principales resultados obtenidos por Reis [42]

Reactor filtro anaerobio						
pH	% Remoción Sulfatos		% H ₂ S		% CH ₄	
	θ1	θ2	θ1	θ2	θ1	θ2
6.6	100	90	9	9	36	18
6.2	100	78	9.4	9.6	29	na
5.8	47	31	4.6	2.8	5.6	7.5
5.4	18	7	1.2	0.8	nd	nd
Reactor agitado						
6.6	71	72	9.5	9	22	3.6
6.2	65	59	10.5	10	4.5	nd
5.8	38	33	6.4	5.3	nd	nd
5.4	8	7	0.3	0.8	nd	nd

θ1= 28.8 h, θ2= 22h, na= no analizado, nd= no detectado.

Encontró que a pH de 6.6 y de 6.2, se obtiene una elevada remoción de sulfatos y una alta concentración de H₂S en el gas producido en el reactor acidogénico que permitió operar el reactor metanogénico que le seguía sin ningún problema.

El tiempo de retención conjunto, considerando la suma de los volúmenes del reactor acidogénico y el metanogénico, fue de 2.1 días cuando en el reactor acidogénico fue de 28.8h y de 2.8 días cuando en el acidogénico fue de 22h.

Los resultados muestran que el reactor filtro anaerobio se desempeña mejor que el reactor de tanque agitado.

El proceso empleado en este experimento presenta algunos inconvenientes importantes: Requiere de un cuidadoso control del

pH¹ en los reactores acidogénicos y la adición de amoniaco en cantidades no precisadas en el estudio para lograrlo. Emplea un reactivo no regenerable (óxidos de hierro) para eliminar los sulfuros al formar un precipitado, que debe de ser separado de la corriente de líquido. No debe pasarse por alto el hecho, no comentado en el artículo, de que en la fase acidogénica se forma una gran cantidad de ácidos grasos volátiles (las concentraciones encontradas se reportan en el artículo) que confieren al gas el olor correspondiente.

Sarner [44] muestra los resultados obtenidos en una planta industrial de tratamiento de aguas residuales provenientes de una fábrica de celulosa. Dicha agua residual contiene un promedio de 0.7 g/L de azufre en forma de sulfitos. El proceso empleado, que se muestra en la figura 5.2, consiste en un reactor anaerobio al cual es recirculado parte del gas que produce, después de haber desorbido el H₂S. La masa de gas recirculado corresponde a 20 veces la generada de gas. La solución absorbente contiene sulfuro de sodio y carbonato de sodio, por lo que también absorbe CO₂, aunque según el artículo en muy pequeña cantidad. La solución absorbente agotada se regenera por desorción debida a calentamiento.

¹Sin este control, el pH en forma natural sería menor a 5.4. El poder mantener 4 diferentes pH estables bajo las mismas condiciones de operación solo se puede explicar por la adición de reactivos para controlarlo, inclusive a pH 5.4. Esto indica que sin este control el pH en forma natural sería menor a 5.4.

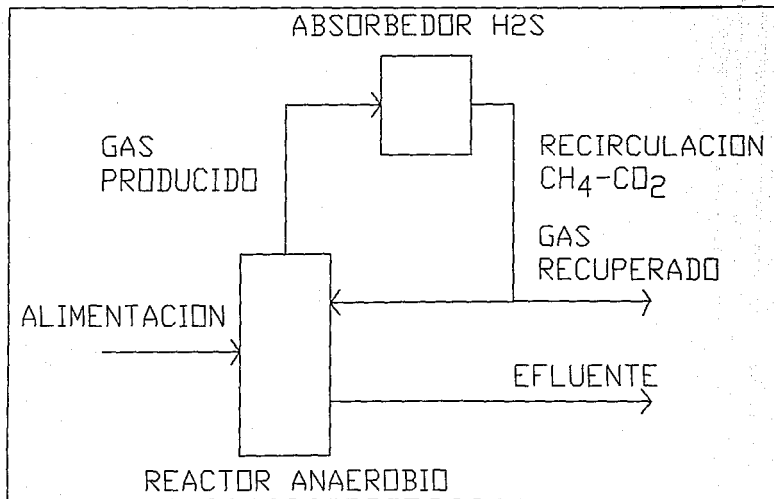


FIGURA 5.2 PROCESO EMPLEADO POR SARNIER

Las eficiencias que reporta son de entre 63 y 71% con una DQO de entrada de 12 g/L. Calcula que sin recirculación de gas ni absorción de H_2S , la concentración de H_2S en el reactor sería mayor a 200 mg/L, con una concentración en el gas de 4 a 8%. Esto en comparación con los resultados de operación en la planta real, que fueron de 60 a 100 mg/L en el reactor y de 0.8% en el gas. Atribuyen las altas eficiencias de remoción obtenidas a la absorción de H_2S .

Comparación.

La forma de evitar la existencia del efecto inhibitorio debido al H_2S en la digestión anaerobia es enfocado desde diferentes perspectivas por los tres artículos comentados. En el primero se trata de encontrar las condiciones de operación que permitan el funcionamiento adecuado del sistema, mientras los dos últimos buscan reducir la concentración de H_2S presente en el sistema; en el estudio realizado por Reis se elimina directamente de la fase acuosa por precipitación, mientras que en el proceso empleado por Sarnier se elimina por desorción mediante el arrastre por gas, siendo este el gas producido por el reactor anaerobio, del que previamente se ha eliminado el H_2S .

5.3 Procesos para el tratamiento de aguas residuales por vía anaerobia con recirculación.

Aunque no se refiere a un proceso ideado para el tratamiento de vinaza, Ely [12] propone un proceso y equipo para reducir la cantidad de cáustico (base) agregada a un reactor anaerobio con

objeto de mantener su funcionamiento estable (controlar pH), cuando se alimenta con agua residual de bajo pH. El proceso se muestra en la figura 5.3.

Se basa en la desorción de CO_2 de la corriente de alimentación mezclada con agua tratada de recirculación en una columna de desorción, que emplea como gas de arrastre al metano producido en la digestión anaerobia. Este gas no debe contener CO_2 , por lo que dicho compuesto debe de ser eliminado antes de introducirlo al desorbedor; después del desorbedor la corriente líquida entra al reactor. La desorción de CO_2 permite mantener un pH más elevado en el reactor y reducir la cantidad del reactivo usado en la regulación del pH. Este proceso está limitado por la relación entre la corriente de recirculación y la de alimentación, que no puede ser muy elevada ya que implica un aumento proporcional en el tamaño del reactor si se desean mantener constantes las otras condiciones de operación (tiempo de retención). Por otro lado, una relación de recirculación alta puede causar problemas de arrastre de lodos si se mantiene constante el tamaño del reactor, además de repercutir en un mayor consumo energético.

Ferguson y sus colaboradores [14] analizan el efecto de la adición de diferentes bases al influente de un reactor anaerobio completamente mezclado, así como de la recirculación del efluente producido y la recirculación de este último después de haber desorbido el CO_2 contenido en dicha corriente por arrastre con aire (figura 5.4). El agua residual empleada consiste en los

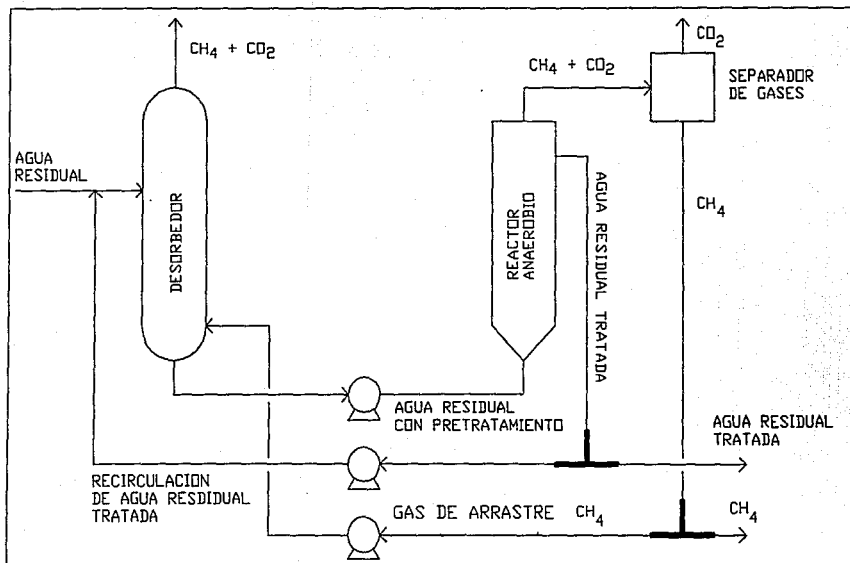


FIGURA 5.3 PROCESO PARA EL TRATAMIENTO DE AGUA RESIDUAL, PATENTADO POR ELY

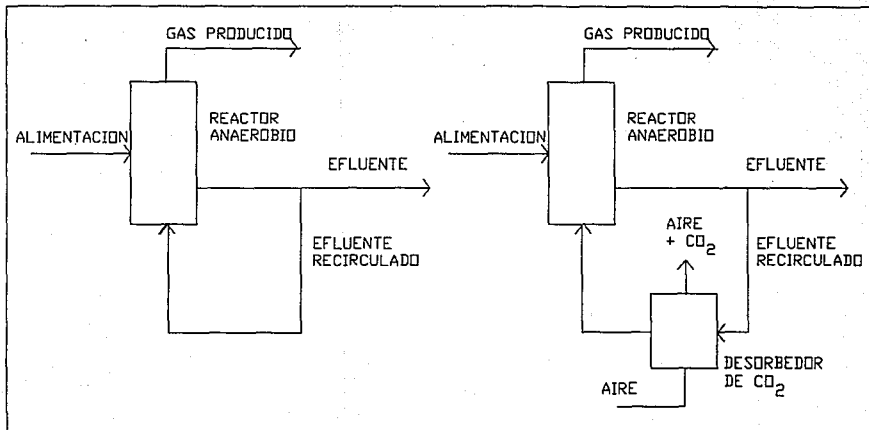


FIGURA 5.4
PROCESOS EMPLEADOS POR FERGUSON

condensados obtenidos en la producción de pulpa de madera que contienen principalmente 50 mM/L de ácido acético, 30 mM/L de metanol y 12 mM/L de SO_4^{2-} con un pH de 2.1. Es necesario recordar que en la degradación anaerobia el azufre contenido en los sulfatos y sulfitos del sustrato puede ser reducido a S^{-2} .

En su análisis, presenta un sistema formado por 50 mM de carbono y 12 mM de S^{+6} , compuestos que en el sustrato se encuentran en forma de $\text{CH}_3\text{-COOH}$ y SO_4^{-2} , por lo que se convierten en relación estequiométrica en los productos de la degradación anaerobia: CO_2 , CH_4 y H_2S .

Presenta la curva de valoración correspondiente al sistema CO_2 , CH_4 y H_2S , así como la referente al sistema original: 50 mM de $\text{CH}_3\text{-COOH}$, 12 mM de SO_4^{-2} .

Estos diagramas, donde se considera que todos los productos a excepción del metano permanecen en fase acuosa, muestran que las reacciones de digestión anaerobia aumentan el pH del efluente.

Considera como opciones alternativa para aumentar el pH del influente (originalmente 2.1) la recirculación de una porción del efluente, o bien la recirculación del efluente después de haber desorbido CO_2 de él.

Con este objeto, calcula y muestra, en forma gráfica, el pH que se tendría en el reactor, así como la composición del gas producido cuando se adicionan tres diferentes mezclas de sustancias básicas: NaOH 100%, NaOH 50%- Na_2CO_3 50%, y Na_2CO_3 100%, en dichas gráficas incluye valores experimentales obtenidos.

Estima el efecto sobre el pH de la cantidad de base añadida y de la relación de recirculación para el sistema estudiados, así como

el volumen de gas producido por el reactor, en relación al volumen del líquido alimentado al reactor (con las concentraciones anteriores). También estima la relación entre el volumen del gas de arrastre y el volumen del gas que sale del sistema y finalmente las fracciones de carbonato y CH_4 que contienen el efluente, el gas recuperado y el gas de arrastre del desorbedor.

Las conclusiones que obtiene son las siguientes:

De las bases empleadas, la que permite mantener un pH más elevado es NaOH.

Las altas relaciones de recirculación permiten reducir los requerimientos de base para neutralizar.

Graef y Andrews [60] plantean un modelo matemático que representa el funcionamiento de un reactor anaerobio considerando la existencia de fase gaseosa, fase líquida y fase biológica, siendo esta pseudofase la que representa el comportamiento de los microorganismos responsables de la digestión anaerobia. Muestra el equilibrio que se debe establecer entre estas fases en la digestión anaerobia.

Compara cuatro métodos para controlar el pH de un reactor anaerobio totalmente mezclado, alimentado con ácido acético. Los métodos empleados son:

1. Lavado del gas (absorción de CO_2) y recirculación de éste al reactor (figura 5.5).
2. Adición de una base a la alimentación del reactor.
3. Recirculación de microorganismos al reactor.
4. Reducción del gasto de alimentación al reactor.

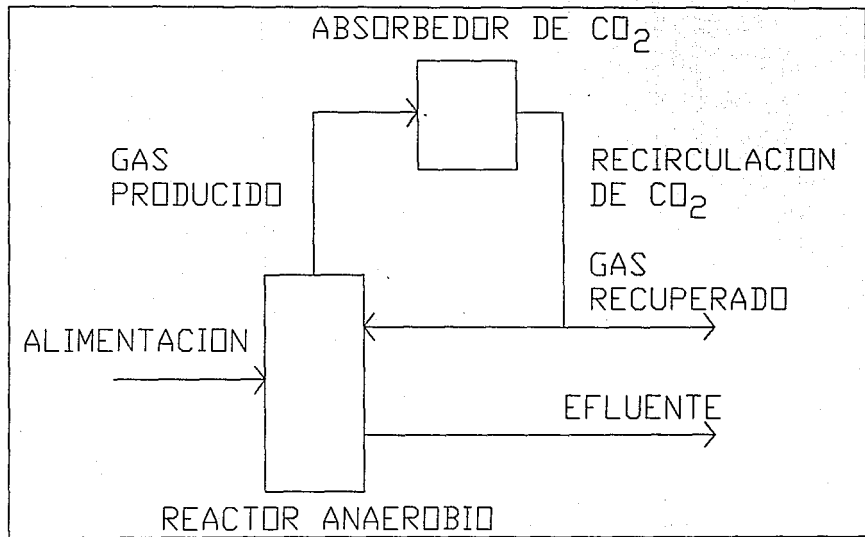


FIGURA 5.5 PROCESO EMPLEADO POR
GRAEF Y ANDREWS

Presenta gráficas del desempeño del reactor con los diferentes métodos de control de pH.

Concluye que la recirculación de gas después de absorber el CO_2 es un método eficiente para el control del pH en un reactor anaerobio, y que su utilidad depende del pH que se establecería sin la recirculación del gas tratado.

Comparación.

Los tres artículos descritos buscan mantener el pH del reactor anaerobio en el intervalo adecuado. Ely y Ferguson mediante la recirculación de una parte del efluente obtenido previa desorción de CO_2 , como alternativa a la adición de una base para el control del pH. Graef hace un análisis más completo de lo que ocurre en el reactor anaerobio y plantea la desorción de CO_2 en el interior del reactor como un método factible de control del pH.

Del análisis de las tres investigaciones, se pueden establecer los aspectos a considerar en el desarrollo de un proceso de tratamiento de vinazas por vía anaerobia.

Primeramente se sabe que es necesario mantener un control sobre la concentración de H_2S en el sistema, sin olvidar la influencia que sobre este compuesto tiene el pH.

Se conoce también que existen diferentes métodos para mantener la concentración de H_2S (precipitación, desorción o modificación en las condiciones de operación) en un intervalo adecuado.

Para mantener un pH adecuado se presenta la recirculación del gas con absorción de CO_2 [60] o bien del efluente con desorción de CO_2

[12, 14] como alternativa a la adición de una base a la corriente de alimentación.

Todas estas experiencias hacen posible proponer un proceso que permita el tratamiento por vía anaerobia de la vinaza, donde mediante la desorción de H_2S sea posible mantener la concentración de este compuesto en un intervalo adecuado. Para la desorción de H_2S se puede emplear como gas de arrastre CH_4 , que ocasiona a su vez la desorción de CO_2 , permitiendo incrementar el pH en el interior del reactor.

No se reporta ningún proceso donde se desorba conjuntamente CO_2 y H_2S en el interior del reactor, ni tampoco otro en el que se recircule parte del efluente, previa desorción de CO_2 y H_2S .

Si se desea mantener constante el tiempo de retención de un reactor anaerobio, es necesario aumentar su volumen conforme la fracción líquida recirculada sea mayor, mientras que la recirculación del gas no tiene este efecto; lo que requiere es de sistemas de separación de fases suficientemente eficientes, tal que eviten el arrastre de lodo en el efluente.

Tanto la recirculación de efluente líquido como la del gas producido incrementan la turbulencia en el interior del reactor, provocando un mayor mezclado y una mayor transferencia de masa, que puede beneficiar el proceso. Con esto, la disponibilidad de sustrato es más homogénea en el reactor y la desorción de gases más fácil, lo que favorece el proceso.

5.4 Antecedentes experimentales inmediatos.

Planta Piloto

El Instituto de Ingeniería de la UNAM instaló en Tambaca, San Luis Potosí, una planta piloto para el tratamiento de vinazas cuyo trabajo prosigue hasta ahora. Sus resultados iniciales se reportan en el informe "Tratamiento anaerobio de vinazas a nivel planta piloto con dos tipos de reactores avanzados. 1a. y 2a. parte" [36]. Se trabajó con tres reactores tipo Filtro Anaerobio y un UASB.

Los principales resultados obtenidos fueron los siguientes: Una eficiencia máxima de remoción de 65% empleando vinaza diluida al 50% con agua, $O = 5$ días y $Bv = 10 \text{ kgDQO/m}^3\text{día}$. Bajo condiciones más severas se alcanzó una eficiencia de 55% con vinaza pura (100%), $O = 2.5$ días y $Bv = 36 \text{ kgDQO/m}^3\text{día}$, siendo ligeramente mayor la eficiencia del UASB en comparación del la del FA.

El pH del efluente fue del orden de 5.8, indicando la presencia de un microambiente en el lecho de lodos, para que se pudieran realizar la metanogénesis y la sulfatorreducción. A dicho pH, prácticamente todos los sulfuros se encuentran como H_2S siendo considerado dicho compuesto la principal causa de inhibición.

Respecto al inóculo empleado, se encontró que la calidad de los lodos activados adaptados en anaerobiosis y de los lodos de fosa séptica era adecuada para el arranque de reactores anaerobios.

A partir de los resultado obtenidos se decidió orientar la investigación posterior hacia la reducción de los efectos inhibitorios de los componentes de la vinaza sobre la digestión

anaerobia, e incluir trabajo en reactores de laboratorio.

Reactores de laboratorio.

Tiempo después se inició el trabajo de investigación en laboratorio en el mismo Instituto (Ciudad Universitaria), que es el antecedente más directo del trabajo desarrollado en esta tesis. Los resultados obtenidos se reportan en la referencia [32]. Se presentan los primeros 260 días de operación de dos reactores UASB; del día 1 al 187 corresponde la experimentación del trabajo de tesis desarrollado por Cesar Jiménez Torres. Del día 187 al 260 corresponden a la parte inicial de esta tesis, por lo que se comentarán más adelante.

El período del día 1 al 187 comenzó después la obtención del inóculo y de la inoculación [32] [37] de dos reactores UASB (UASB1 y UASB2). Se arrancaron empleando vinaza diluida (20% de vinaza en agua); en esta etapa se adicionó NaHCO_3 para neutralizar la vinaza, y el pH se mantuvo en el intervalo 6.5-7.5. La adición de NaHCO_3 se redujo paulatinamente hasta suprimirse del todo, conservando el pH en el intervalo anterior y sobre todo la operación estable del reactor. En ese momento se consideró como concluido el período de arranque del reactor.

De acuerdo a la experimentación en planta piloto, respecto a la causa de la inhibición, se consideró, como primera hipótesis, la elevada concentración de sulfatos (sustrato para la formación de sulfuros) y de potasio en la vinaza. Con objeto de reducir estas concentraciones, se diluyó la vinaza (20% de vinaza en agua) de alimentación. Al operar los reactores se obtuvieron dos periodos

estables para el UASB2 y uno para el UASB1 (El reactor UASB2 fue arrancado primero) bajo las condiciones mostradas en la tabla 5.3. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 5.4.

Tabla 5.3 Condiciones de operación de los reactores ($T=35^{\circ}\text{C}$, vinaza diluida (20% de vinaza en agua). Fuente [32].

REACTOR	UASB2		UASB1
Período estacionario	10	20	10
TRH (días)	6.6	3.4	7.1
Bv ($\text{kgDQO}/\text{m}^3\text{día}$)	2.75	4.68	2.08
Duración (días)	30	40	15

Tabla 5.4 Resultados de la operación en estado estacionario de los reactores UASB2 y UASB1. Fuente [32].

REACTOR	UASB2		UASB1
Período estacionario	10	20	10
PARÁMETRO			
DQO _i (mg/L)	17528	15928	14850
DQO _e (mg/L)	5041	6082	8963
REMOCION	71%	62%	40%
SO ₄ ⁱ (mg/L)	1087	1103	980
SO ₄ ^e (mg/L)	181	296	206
S ₂ ⁻²ⁱ (mg/L)	74	74	18
S ₂ ⁻²ⁱ (mg/L)	208	228	260
Bv ($\text{kgDQO}/\text{m}^3\text{día}$)	2.75	4.64	2.08
CH ₄ (L CH ₄ /gDQOrem)	0.277	0.386	0.527
CH ₄ en gas	68.42%	69.8%	56.3%

Estos resultados muestran que la dilución de la vinaza no permitió alcanzar resultados significativamente superiores a los obtenidos en la planta piloto (65% de remoción como máximo). Esto llevó a la conclusión de que la reducción en la concentración de sulfatos no fue suficiente para garantizar la disminución necesaria en la concentración de H_2S (formado durante la sulfatorreducción) para evitar la posible inhibición sobre de la digestión anaerobia, siendo necesario reducir la concentración de H_2S de alguna otra manera. Se observó también que la reducción en la concentración de potasio (por dilución) no afectó en forma apreciable el rendimiento de la digestión anaerobia. Como es poco factible aumentar aún más la dilución (más agua, menos vinaza y por tanto mayor tamaño de reactor) o emplear otro medio para eliminar el potasio, se procedió a investigar el efecto y la remoción de H_2S en el medio anaerobio, trabajo que corresponde propiamente a esta tesis.

La baja eficiencia de remoción mostrada en el período 10 del reactor UASB1 puede deberse a una errónea determinación de la DQO [32], que se refleja en el cálculo del porcentaje de remoción y en el valor de la relación de producción de metano por gramo de DQO removido, que es de 0.526 (mucho mayor a la estequiométricamente posible: $0.35L CH_4 / gDQO$ removido), que muestran una incongruencia en los resultados.

Un importante aspecto en esta investigación preliminar consistió en la reducción en el tiempo de arranque de los reactores; de 40 días para el reactor UASB2 a 22 para el reactor UASB1, que se logró gracias al conocimiento de la respuesta del sistema.

Micronutrientes

Por otra parte, resultados parciales del trabajo desarrollado son presentados en la referencia [37] que incluye aspectos estudiados en forma paralela a lo investigado en esta tesis, como es el efecto de la concentración de K^+ sobre los cationes de los siguientes elementos: Ni, Fe, Cu, Cr y Zn, considerados esenciales en el metabolismo anaerobio (micronutrientes). También se estudió el efecto del K^+ sobre las especies intecambiables de Ca, Mn y Mg, así como el efecto de la adición de los micronutrientes faltantes junto con agentes quelantes (cisteína y EDTA) que los mantienen disponibles para los microorganismos.

6 PLANTEAMIENTO DEL TRABAJO EXPERIMENTAL

6.1 Objetivos de la investigación.

El objetivo final del trabajo en laboratorio empleando reactores anaerobios para tratar vinazas consiste en determinar las condiciones de operación más adecuadas (tiempo de retención (O), carga orgánica (Bv) y dilución del agua residual) que permitan un funcionamiento estable del reactor con una adecuada remoción de materia orgánica, buscando emplear reactores de menor tamaño y costo.

Los principales aspectos seleccionados para su estudio en el presente trabajo fueron:

- a) Determinar condiciones de operación estable para los reactores tipo UASB.
- b) Estudiar el efecto de la remoción de H_2S y CO_2 sobre la digestión anaerobia, más específicamente la desorción de CO_2 y H_2S en el interior de un reactor UASB empleando CH_4 como gas de arrastre.
- c) Empleo de un método de absorción de CO_2 y H_2S para purificar CH_4 a partir del gas generado y verificar su eficiencia.

La desorción de H_2S y CO_2 en el interior del reactor anaerobio debe mejorar las condiciones para la digestión anaerobia, al disminuir las concentraciones excesivas de H_2S y la inhibición debida a éste, así como al aumentar el pH por la desorción de CO_2 . Es fundamental cuantificar el efecto de la disminución en la

concentración de estos compuestos, ya que ello puede justificar el uso de dispositivos que los eliminen en reactores a escala planta piloto o incluso industrial. Es necesario considerar la evaluación de otros parámetros como concentración de potasio o de micronutrientes en el medio anaerobio, aspectos que exceden los límites de esta tesis. Al respecto se han realizado algunas acciones [37].

Concretamente, en esta tesis se propone eliminar H_2S y CO_2 en forma simultánea por desorción en el interior del reactor mediante la recirculación de parte del gas, previamente lavado, producido por el reactor anaerobio.

El gas lavado se obtiene haciendo pasar el gas producido a través de un absorbedor que emplea una solución concentrada de NaOH. De obtener resultado favorables se podrán efectuar estudios posteriores sobre el efecto de la eliminación de cada uno de ellos. Así mismo, se podrá seleccionar el proceso de eliminación más conveniente para uno o ambos, ya que el práctico y confiable uso de NaOH a nivel laboratorio es poco adecuado a escala industrial e incluso planta piloto. Lo anterior se debe al alto costo de operación que provoca el empleo de dicho reactivo (no regenerable), que además conlleva otros problemas como el manejo de los precipitados formados y de la solución absorbente desechada (ver puntos 4.3.2 y 4.3.3). En esta eventual etapa se podría investigar el empleo de los procesos de purificación para gas sugeridos en el punto 4.3.4.

Con objeto de comprobar la hipótesis inicial se planeó emplear dos reactores UASB idénticos (UASB1, reactor testigo y UASB2, reactor

de prueba) bajo las mismas condiciones de operación (O, Bv, dilución). En ambos, el gas que se produce es recirculado, sólo que en uno de ellos (UASB2) ha pasado primero por un absorbedor de CO_2 y H_2S por lo que el gas termina siendo casi únicamente metano. Esto permite comparar el desempeño de dichos reactores donde uno de ellos debe mantener una menor concentración de sulfuros y un mayor pH.

6.2. Descripción de los procesos empleados.

Como se mencionó, se operaron dos arreglos de procesos, ambos basados en un reactor tipo UASB con recirculación de gas. La diferencia fue que uno (UASB2) incluía una etapa de remoción de H_2S y CO_2 en la línea de recirculación de gas y el otro (UASB1) no.

El esquema básico consiste en un reactor UASB alimentado por una bomba peristáltica cuya succión se conecta con una manguera sumergida en un recipiente graduado que contiene la vinaza (pura o diluida) a alimentar (influyente), mezclada homogéneamente por la acción de un agitador magnético. El agua residual es depurada en su paso a través del reactor y se colecta en un frasco de vidrio, después de derramar por el borde del separador de fases montado en la parte superior del reactor. El gas producido es conducido a un medidor de volúmenes de gas. El conjunto se encuentra en un cuarto mantenido a $35 \pm 2^\circ\text{C}$.

El gas producido, después de pasar por una trampa de condensados es conducido a un divisor de corriente ("Y"), del cual una de sus ramas conecta con el medidor de gas y la otra con una bomba

peristáltica que, en el caso del UASB2, introduce el gas producido en un frasco de absorción Fisher-Milligan que contiene una solución de NaOH. El gas tratado (con menor concentración en CO_2 y H_2S) es inyectado en la parte inferior del reactor para ser colectado nuevamente en su parte superior (después de haber provocado la desorción de CO_2 y H_2S) cumpliendo un circuito. El UASB1 cuenta con la misma línea de recirculación, pero sin contar con frasco absorbedor. El aumento de presión en este circuito provoca una descarga periódica de volúmenes de gas a través del medidor que los cuantifica; la presión se mantiene así en un intervalo definido. La figura 6.1 muestra el arreglo del UASB1 y la figura 6.2 el del UASB2.

6.3. Descripción del equipo de proceso empleado.

Los reactores UASB1 y UASB2 están contruidos con un tubo de vidrio de 8 cm de diámetro interno, 45 cm de altura que da un volumen útil de 2.3 L. El extremo superior es cerrado por un tapón de hule que presenta dos horadaciones, una para conducir el gas producido y la otra para el tallo del embudo que forma el arreglo separador. El dispositivo permite separar las fases sólida (lodo arrastrado), líquida (agua tratada) y gaseosa (gas producido) para mantener al lodo anaerobio dentro del reactor (Fig. 6.3). Los

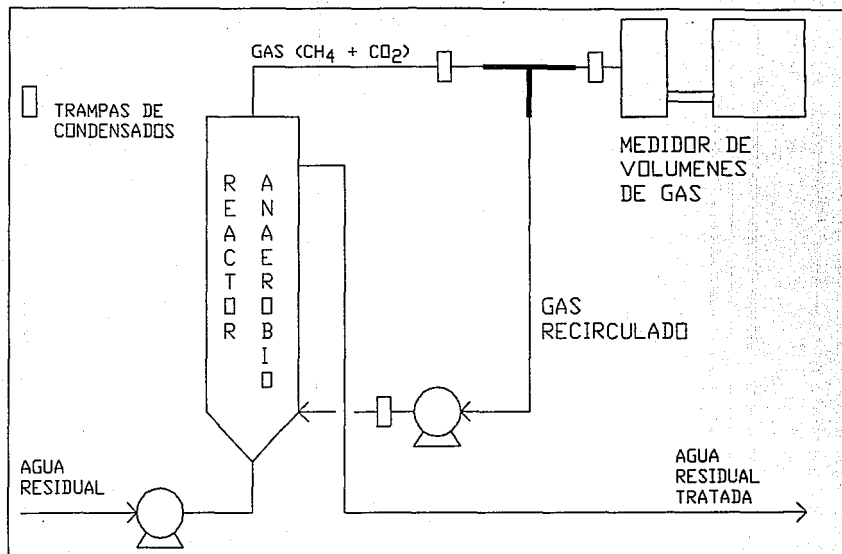


FIGURA 6.1 PROCESO CON UN REACTOR TIPO UASB SIN
ELIMINACION DE H_2S-CO_2 (UASB1)

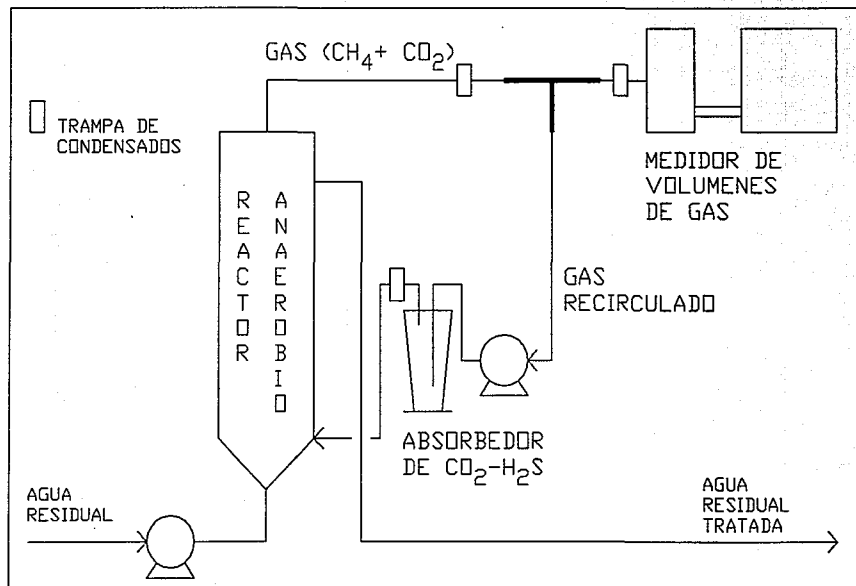


FIGURA 6.2 PROCESO CON UN REACTOR TIPO UASB CON ELIMINACION DE H₂S-CO₂ (UASB 2)

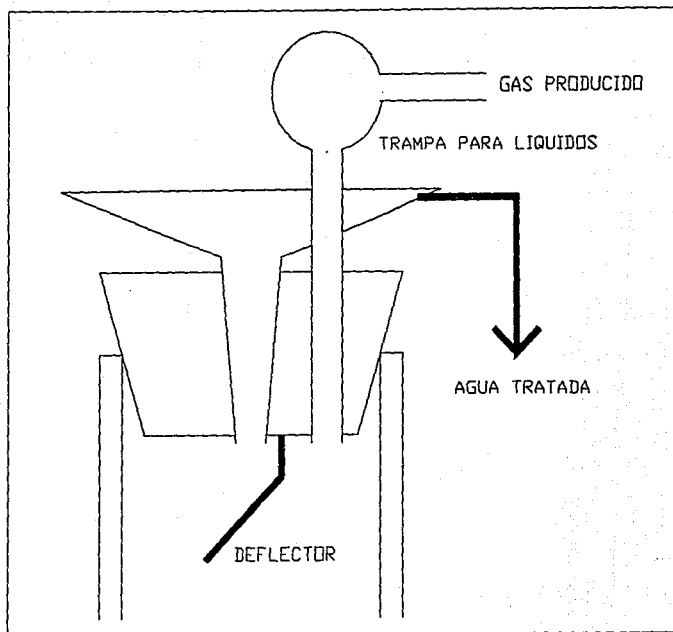


FIGURA 6.3
SEPARADOR DE FASES DE LOS REACTORES TIPO UASB.

reactores contenían en un inicio lodo anaerobio inoculado en la fase de investigación precedente [32], por lo que no se requirió volverlos a inocular. Las características de los lodos utilizados como inóculo se muestra en las siguientes tablas (6.1 y 6.2):

Tabla 6.1 Características físicoquímicas del inóculo [32].

	UASB2	UASB1
SST mg/L	15426	17180
SSF mg/L	6703	8380
SSV mg/L	8724	8800
pH	7.58	n.det.
alcalinidad mg CaCO_3 /L	1555	1572
IVL ml/L	76	n.det.
Vsed. m/h	2.5	n.det.

IVL= Índice volumétrico de lodos, Vsed= velocidad de sedimentación

El frasco de absorción Fisher-Milligan, empleado en el arreglo del reactor UASB2, es un frasco de vidrio con 250ml de capacidad cerrado con una tapa de plástico sujeta por una rosca metálica. La tapa tiene dos conductos, uno para el gas de salida y otro para el de entrada. Éste es llevado a través de un tubo de vidrio hasta la parte inferior del frasco, donde burbujea en la solución contenida en el frasco. Las burbujas son atrapadas en una espiral de vidrio² que deben seguir para llegar a la superficie. El gas puede salir del absorbedor a través del conducto respectivo en la tapa.

²La espiral de vidrio aumenta el tiempo que se mantiene en contacto cada burbuja de gas con la solución aumentando la transferencia de masa.

Tabla 6.2 Numeración bacteriológica del lodo anaerobio [32].

Bacterias	Lodo de inóculo.	Lodo purgado después de 110 días de operación.
Acetoclásticas	1.7 E7	2.2 E10
Hidrogenofilicas	5.4 E5	7.5 E11
Fermentativas	4.0 E6	4.9 E10
Cons. de propionato	5.2 E6	4.9 E10
Cons. de butirato	1.7 E6	4.9 E10
Sulfatorreductoras	-----	5.7 E10

Nota: Cons. significa consumidoras

La solución para absorber CO_2 y H_2S consistía en 250mL de NaOH 6N con 5 gotas de fenoftaleína como indicador de pH. Esta solución con pH 14 es incolora aunque se torna rápidamente roja al descender un poco el pH; este vire no se encontró reportado. Otro vire lo presenta en el intervalo de pH 9.8-8.0 (Ayres [2]) pasando nuevamente a incolora la solución.

El segundo vire del indicador fue empleado para conocer el estado de la solución (agotamiento de NaOH). Las reacciones de absorción son:



La concentración inicial de NaOH es 6 moles/L y la final aproximadamente $6.31 \text{ E-}5$ moles/L (esta concentración se encontró calculando la cantidad de NaOH en solución que corresponde a un pH de 9.8, considerando que la sosa se disocia completamente), por lo que prácticamente todo el reactivo se ha empleado. Con esta

concentración de NaOH en teoría se pueden absorber 1.5 moles de CO_2 o 0.75 moles de H_2S , lo que equivale aproximadamente a 51 y 25.5 L respectivamente de cada compuesto ($T=35^\circ\text{C}$, $P=560\text{mmHg}$).

El cambio de la solución absorbente se realizaba en el momento en que comenzaba a notarse en ella la apariencion de color, ya que la cantidad de equivalentes de OH^- que corresponden al intervalo de pH del vire es muy reducido. A un pH de 9.8 la concentración de OH^- es $6.3095\text{E-}5$ M, mientras que a pH 8.0 es de $1.0\text{E-}6$ M, por lo que la cantidad de equivalentes de OH^- contenida en 250 mL de disolución es de $1.552\text{E-}5$ moles, con el que en teoría sólo se puede absorber un máximo de $1.552\text{E-}5$ moles de CO_2 o $7.76\text{E-}6$ moles de H_2S , lo que apenas corresponde a 0.532 mL de CO_2 o a 0.266 mL de H_2S ($T=35^\circ\text{C}$, $P=560$ mmHg). La mayor absorción de estos gases se lleva acabo a altos pH.

El medidor de volúmenes de gas se basó en el propuesto por Molleta y Albagnac [33]. Este medidor de gas fue realizado por la coordinación de instrumentación del Instituto de Ingeniería. Consta de dos frascos, unidos por un tubo que los comunica cerca de sus bases, parcialmente llenos con agua o alguna otra solución líquida conductora de electricidad. Uno de ellos se conecta con la fuente productora de gas (se mantiene sin comunicación con la atmósfera), el otro está abierto a la atmósfera. Este último tiene tres electrodos en su interior. La corriente de gas a medir llena paulatinamente el primer frasco desplazando líquido, por lo que el nivel de éste asciende en el frasco abierto a la atmósfera hasta alcanzar el electrodo superior; en dicho instante una válvula solenoide colocada entre la fuente de gas y el frasco permite que

el gas acumulado en él sea liberado a la atmósfera, en forma simultánea cierra el paso del gas proveniente de la fuente. Esto continúa hasta que el nivel del líquido en el frasco abierto a la atmósfera deja al descubierto el electrodo intermedio; en ese instante la válvula regresa a su posición original: se cierra a la atmósfera y permite la entrada de la corriente de gas al frasco cerrado a la atmósfera. Con esto se cumple un ciclo, que es registrado por un contador cada vez que el nivel de líquido alcanza el electrodo superior. El electrodo inferior permanece siempre sumergido en la solución. El volumen de cada ciclo es conocido, por lo que la producción de gas se obtiene al multiplicar ese valor por el número de ciclos registrados al tiempo deseado.

Para la alimentación de la vinaza y la recirculación del gas se emplearon bombas Masterflex con cabezales número 14 (vinaza) y número 16 (gas). Estas bombas tienen un control que permite regular su velocidad, con lo que se logra establecer el gasto deseado.

Para evitar el arrastre de lodos anaerobios y el taponamiento por la acumulación de agua condensada en las mangueras de conducción de gas, se emplearon trampas para líquidos ubicadas en puntos estratégicos. En la parte superior de los reactores UASB se colocaron trampas tipo bola y antes de los medidores de gas, tubos con tapón rosca.

6.4 Parámetros y técnicas analíticas.

Los parámetros empleados para poder analizar el funcionamiento de

los reactores estudiados son los siguientes:

pH, alcalinidad, demanda química de oxígeno total (DQO_t), demanda química de oxígeno soluble (DQO_s), sólidos totales (STT), sólidos totales fijos (STF), sólidos totales volátiles (STV), sólidos suspendidos totales (SST), sólidos suspendidos fijos (SSF), sólidos suspendidos volátiles (SSV), sulfatos y sulfuros, tanto de la alimentación como del efluente líquido de los reactores. Estas pruebas se realizaron por duplicado de acuerdo a los Métodos estándar [1]; las técnicas se muestran en el apéndice 1 y los resultados completos se muestran en el apéndice 2.

También se determinó el volumen de gas producido a condiciones normales, la concentración de metano y de CO_2 en el gas producido. La determinación de concentraciones se realizó, empleando cromatografía de gases (con la técnica mostrada en el apéndice 1), por duplicado.

6.5 Condiciones de operación.

Con objeto de cumplir los objetivos de investigación establecidos en el punto 6.1, se operaron los reactores por un período de 283 días bajo las condiciones que se especifican en las tablas 6.3 y 6.4.

Durante la investigación se emplearon dos diferentes tipos de vinaza: En la primera etapa de investigación, que comprende del día 1 al día 104, se utilizó vinaza originada por la fermentación de melaza (Tabla 6.5), mientras que en la segunda etapa se trabajó con vinaza proveniente de la fermentación de un lote de azúcar contaminado (Tabla 6.6).

Tabla 6.3 Condiciones de operación del reactor testigo UASB1

PARAMETRO

VINAZA DE MELAZA

PERIODO	Días	Q	θ	Bv	%Vinaza	CTRLpH
1T1	1- 38	0.450	5.11	3.99	21.7	SI
1I	39-104	0.716	3.21	6.34	21.7	NO

VINAZA DE AZUCAR

PERIODO	Días	Q	θ	Bv	%Vinaza	CTRLpH
1T2	105-115	0.795	2.90	7.04	66.5	NO
1T3	116-156	0.746	3.08	6.61	66.5	SI
1II	157-180	0.793	2.90	7.02	66.5	NO
1T4	181-198	1.126	2.04	10.07	66.5	SI
1T5	199-222	0.621	3.70	5.55	66.5	SI
1T6	223-252	0.720	3.20	9.68	100.0	SI
1IV	253-283	0.729	3.16	9.76	100.0	NO

Nota : Q = L/d; θ = d; Bv = kg DQO/m³ d

%Vinaza = % (vol./vol.) de vinaza en la corriente de alimentación.

CTRLpH = control de pH en la alimentación; adición de NaHCO₃

T en la nomenclatura de los periodos indica transición.

Tabla 6.4 Condiciones de operación del reactor UASB2

PARAMETRO						
VINAZA DE MELAZA						
PERIODO	Días	Q	θ	Bv	%Vinaza	CTRLpH
2Ia*	1- 33	0.693	3.32	5.54	21.7	NO
2T1	34- 62	0.728	3.20	6.45	21.7	NO
2Ib	63-104	0.640	3.59	5.67	21.7	NO
VINAZA DE AZUCAR						
PERIODO	Días	Q	θ	Bv	%Vinaza	CTRLpH
2II	105-180	0.698	3.30	6.18	66.5	NO
2III	181-196	1.313	1.75	11.74	66.5	NO
2T2	197-222	0.674	3.41	6.03	66.5	SI
2T3	223-250	0.687	3.35	9.24	100.0	SI
2IV	251-267	0.676	3.40	9.09	100.0	NO

Nota: $Q = L/d$; $\theta = d$; Bv = kg DQO/m³ d

%Vinaza = % (vol./vol.) de vinaza en la corriente de alimentación.

CTRLpH = control de pH en la alimentación; adición de NaHCO₃

T en la nomenclatura de los periodos indica transición.

* Sin absorción de CO₂ y H₂S.

Tabla 6.5 Caracterización de la vinaza originada por la fermentación de melaza (días 1 a 104).

	DQOt	DQOs	STT	STF	STV	SST	SSF	SSV
$\bar{X}$	100469	93855	117225	35623	81603	3565	1004	2561
S	14459	11029	8015	13227	7300	418	138	285
#	27	25	3	3	3	3	3	3

	pH	SO ₄ ²⁻	S ²⁻	Na ⁺	K ⁺	Li ⁺
$\bar{X}$	4.23	5762	1191	137	8122	38
S	0.06	296	126	140	4220	37
#	10	9	14	3	3	3

$\bar{X}$: promedio, S: desviación estándar. #: número de muestras.

Todos los valores en mg/L, excepto pH, adimensional.

Nota: Esta tabla es producto de los resultados obtenidos en esta tesis complementados por los obtenidos en la fase experimental previa, en especial las concentraciones de Na⁺ K⁺ y Li⁺ [32].

Tabla 6.6 Caracterización de la vinaza originada por la fermentación de lote de azúcar contaminado (días 105 a 283).

	DQot	DQos	STT	STF	STV	SST	SSF	SSV
$\bar{X}$	33513	30918	26092	6481	19305	4709	746	3963
S	3944	4718	2812	1999	2334	1272	279	1093
#	33	30	17	17	17	17	17	17

	pH	SO ²⁻	S ²⁻	Na ⁺	K ⁺
$\bar{X}$	3.43	3693	131	1795	2280
S	0.05	351	50	-	-
#	15	6	14	3	3

$\bar{X}$: promedio, S: desviación estándar, #: número de muestras.

Todos los valores en mg/L, excepto pH, adimensional.

Nota: Las determinaciones de las concentraciones de Na⁺ y K⁺ fueron realizadas por Ilangovan y colaboradores [37].

Buscando alcanzar los objetivos propuestos, se estableció una estrategia para la modificación de las condiciones de operación:

- Operar en periodo estable los reactores a las mismas condiciones y de acuerdo al diagrama del proceso testigo (UASB1, Fig. 6.1).
- Montar el proceso a estudiar en el reactor UASB2 (Fig. 6.2) manteniendo el reactor UASB1 como testigo operando ambos en condiciones estables.
- Aumentar la carga (Bv) de operación de los reactores en la misma magnitud y en forma simultánea mediante la reducción del tiempo de retención, buscando encontrar las condiciones límite de operación estable y las de fallo.
- Aumentar la carga mediante el incremento de la concentración de alimentación buscando encontrar las condiciones límite de

operación estable y de fallo.

Siguiendo esta estrategia se obtuvieron los periodos de operación mostrados en las tablas 6.3 y 6.4. Un periodo de operación se considera estable con base en los parámetros pH, gasto de alimentación, concentración de la alimentación, y en el porcentaje de la remoción de DQOs, debiendo éstos ser lo suficientemente constantes de acuerdo a la desviación estándar mostrada y al coeficiente de variación. Los periodos de transición se presentan después de un cambio en las condiciones de operación hasta que se alcanza un estado estable.

7 RESULTADOS Y DISCUSION

7.1 Descripción de los periodos de operación.

En las tablas 7.1 y 7.2 se presentan el promedio ($\bar{X}$), desviación estandar (STD), número de muestras y el coeficiente de variación (CV%) obtenidos para todos los parámetros analizados en los efluentes durante la investigación; los datos del influente ya fueron reportados en las tablas 6.5 y 6.6. En el apéndice 2 se muestran los resultados completos. Los periodos de estabilización se presentan en el tránsito de un período estable a otro. En las tablas 7.3 y 7.4 se muestran los resultados de porcentajes de remoción y de producción de gas para cada periodo de operación.

7.2 Eficiencia en la remoción de materia orgánica.

Empleo de la vinaza de melaza.

Los periodos 1I y 2Ia cumplen con el inciso (a) de la estrategia y en ellos se obtuvo eficiencias en la remoción de DQOs de 56.4% (UASB1) contra 51.8% (UASB2), lo que apoya la suposición de considerar a los dos reactores equivalentes, permitiendo efectuar comparaciones entre ambos.

Los periodos 1I y 2Ia se pueden comparar con el periodo 2Ib para cumplir con el inciso b), con eficiencias de 56.4% y 51.8% (UASB1) contra 74.6% (UASB2); esto entre 18.2 y 22.8 puntos porcentuales mayor para el proceso que cuenta con absorción de CO_2 y H_2S en el gas recirculado. Esto demuestra que el proceso con desorción de CO_2 - H_2S en el reactor proporciona condiciones más adecuadas a la digestión anaerobia. La diferencia de pH que se presenta es, de

acuerdo a Koster [25], una de las principales razones que permiten esa mejora.

Como fue presentado anteriormente, la concentración de H_2S es una función del pH. Para el reactor UASB1, la concentración de sulfuros es: $S^{-2}I = 235.6$ mg/L, lo que a un pH de 6.7 debido al equilibrio de las especies de S^{-2} representa un 67% de S^{-2} como H_2S : 156.9 mg/L.

Para el reactor UASB2, en el período 2Ia (sin eliminación de CO_2-H_2S) $S^{-2} = 325.5$ mg/L, pH = 6.59; por tanto $\%H_2S = 72.0$ y en consecuencia la concentración de H_2S es 243.3 mg/L.

Al eliminar CO_2 y H_2S del gas recirculado al reactor, la concentración de sulfuros es $S^{-2}Ib = 239.9$ mg/L a un pH de 7.31, $\%H_2S = 32.9$, con lo cual $H_2S = 78.9$ mg/L.

Se observa que la concentración de H_2S es considerablemente mayor cuando no se eliminan CO_2 y H_2S en el gas de recirculación que cuando sí se hace, a pesar de que la concentración de sulfuros totales sea mayor en el reactor UASB2.

La concentración de H_2S reportada como inhibitoria por Hilton [22], es de 200 mg/L. Esto explica una mayor inhibición en el proceso que no elimina CO_2-H_2S .

Comparando los resultados del período I con los presentados por Koster, se tiene que en su primer período reportado (pH = 6.4 - 6.6), encontró una concentración de 246 mg/L de H_2S como responsable de una inhibición de 50% en la digestión anaerobia.

TABLA 7.1

UASBI testigo

PERIODO	Q	pH	ALC	GASn	CH4	CO2	DQOt	DQOs	STT	STF	STV	SST	SSF	SSV	S04	S-2	Qt	ALCt	mg CaCO3/L
1T	$\bar{X}$	450.4	6.501	3345	729.1	0.811	0.189	13665	12446	14.74	6.723	8.017					185.9	326.5	GHSt mL/DIA
	STD	275.9	0.811	1264	604.5	0.116	0.116	3872	4273								55.94	118.9	CHSt moles CH4/a
	#	37	27	21	34	20	20	11	11	1	1	1	0	0	0	3	5	CO2t moles CO2/a	
	CFX	61.26	12.48	35.66	82.9	14.25	61.06	28.34	34.34	0	0	0				30.09	36.43	DQOt mg DQOt/L	
																		DQOs mg DQOs/L	
11	$\bar{X}$	716.2	6.703	2457	1879	0.747	0.253	11007	8884	15.7	7.751	7.683	2.532	0.774	1.758	402.5	235.7	STTt mg/L	
	STD	186.5	0.236	605.8	560.9	0.094	0.094	3436	2335	6.405	3.839	3.847	0.412	0.065	0.416	303.1	186.6	STFt mg/L	
	#	61	42	42	40	51	51	24	23	7	8	7	5	5	5	9	21	STVt mg/L	
	CFX	26.04	3.52	24.65	29.85	12.65	37.26	31.21	26.28	40.79	49.54	50.07	16.29	8.397	23.68	75.31	79.19	SSTt mg/L	
																		SSFt mg/L	
112	$\bar{X}$	794.5	6.343	2083	3383	0.798	0.202	10385	8811	11.15	4.517	6.633	2.28	0.58	1.7	201.7	241.6	SSVt mg/L	
	STD	74.51	0.072	237.6	348.5	0.062	0.062	1259	1189	1.199	0.543	0.666	0.47	0.135	0.349	90.99	35.92	S04t mg S04/L	
	#	11	10	6	2	6	6	3	2	3	3	3	3	3	3	3	5-21	mgS-2/L	
	CFX	9.378	1.139	11.4	10.3	7.714	30.4	12.13	13.49	10.75	12.01	10.03	20.61	23.26	20.52	45.11	14.87		
113	$\bar{X}$	746.3	6.252	2874	1505	0.817	0.183	22972	12265	14.26	7.037	7.5	3.62	1.021	2.707	472.9	215.3		
	STD	127.8	0.081	987.1	844.7	0.065	0.065	34178	4445	2.115	1.282	2.123	1.456	0.372	1.12	204.6	122.1		
	#	38	32	21	31	15	15	13	13	11	10	10	11	10	10	9	10		
	CFX	17.12	14.09	34.35	56.13	7.917	35.32	148.8	36.24	14.83	18.22	28.31	40.22	36.4	41.36	43.26	56.72		
111	$\bar{X}$	793	6.787	3205	2000	0.663	0.337	29168	6948	19.75	6.736	13.01	14.23	3.416	10.82	187.7	210.4		
	STD	111.2	0.251	519.5	398.5	0.079	0.079	11265	3979	10.93	2.849	6.123	11.4	2.675	8.746	71.89	99.9		
	#	22	21	11	8	19	19	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5		
	CFX	14.02	3.702	16.21	19.92	11.88	23.4	38.62	57.27	55.35	42.3	62.43	80.07	78.3	80.86	38.3	47.47		
114	$\bar{X}$	1127	5.582	2543	982.2	0.493	0.507	25977	16360	15.7	6.914	8.782	5.95	1.396	4.554	218.1	165.5		
	STD	262.5	0.446	1057	1086	0.097	0.097	14682	11311	1.793	0.639	2.205	3.665	1.067	2.809	47.41	15.48		
	#	18	15	11	13	13	13	6	6	5	5	5	5	5	5	3	5		
	CFX	23.3	7.997	41.54	110.6	19.72	19.14	56.52	69.14	11.42	9.238	25.11	64.96	76.4	61.69	21.73	9.357		
115	$\bar{X}$	620.9	6.704	3746	928	0.668	0.332	17980	13628	25.88	8.73	17.15	21.49	5.26	16.23		282.3		
	STD	124.4	0.649	966.8	521.2	0.082	0.082	4379	2130								132.8		
	#	23	23	13	21	9	9	4	4	1	1	1	1	1	1	0	3		
	CFX	20.03	9.677	25.81	56.16	12.34	24.87	24.36	15.63	0	0	0	0	0	0		47.03		
116	$\bar{X}$	719.9	6.887	3175	2813	0.587	0.413	21865	10372	80.4	60.76	19.64	23.36	5.705	17.65	635.9	447.2		
	STD	165.6	0.193	463.2	688.8	0.048	0.048	8802	2118	48.24	50.41	2.175	4.22	1.055	3.165	603	245.9		
	#	30	28	17	15	8	8	10	10	2	2	2	2	2	2	2	7		
	CFX	23.2	8.808	14.59	24.48	8.118	11.55	40.26	20.42	59.99	82.97	11.07	18.07	18.93	17.93	94.82	54.99		
11V	$\bar{X}$	728.8	6.481	3081	2692	0.585	0.415	19105	13536	17.5	8.027	9.477	1.835	0.57	1.257	90.55	337.8		
	STD	118.4	0.544	869.8	1267	0.141	0.141	10381	3894	4.032	2.367	1.694	0.475	0.12	0.29	8.232	215.6		
	#	28	30	15	24	16	16	10	10	3	3	3	2	2	2	3	7		
	CFX	16.24	8.391	28.23	47.05	24.05	33.88	54.34	28.77	23.03	29.49	17.88	25.89	21.05	23.08	9.091	63.83		

REACTOR UASB2 prueba
TABLA 7.2 UASB2 prueba

PERIODO	Q	pH	ALC	GASn	CH4	CO2	DQOt	DQOs	STT	STF	STV	SST	SSF	SSV	SD4	S-2	
21a	$\bar{X}$ 690.6	6.588	2459	2382	0.725	0.274	10749	9908	10.98	4.924	6.058					325.6	Qt mL/DIA
	STD 156.8	0.194	127.5	661.2	0.064	0.064	2015	1143								153.1	ALC: mg CaCO3/L
	# 32	21	16	32	16	16	10	10	1	1	1	0	0	0	0	5	GASnral/DIA
	CFX 22.71	2.944	5.184	27.76	11.54	30.72	18.74	11.66	0	0	0					47.02	CH4: moles CH4/m
																	CO2: moles CO2/m
21b	$\bar{X}$ 728	6.999	2304	3137	0.94	0.06	10120	8360	19.99	7.49	12.5	4.66	1.05	3.61		203	DQOt:mg DQOt/L
	STD 141.8	0.236	241.5	1064	0.054	0.054	1085	1143	4.072	3.916	0.339					169.5	DQOs:mg DQOs/L
	# 28	12	21	13	24	24	11	10	3	3	3	1	1	1	0	11	STT: mg/L
	CFX 19.48	3.375	10.48	33.9	5.716	89.28	10.72	13.67	20.37	52.28	2.709	0	0	0		83.52	STF: mg/L
																	STV: mg/L
21c	$\bar{X}$ 630.3	7.313	2624	2504	0.957	0.043	6904	5176	11.61	5.498	6.1	2.212	0.665	1.547	767.6	239.9	SST: mg/L
	STD 197.4	0.243	525	452.7	0.042	0.042	2295	2455	1.884	0.547	2.37	0.349	0.099	0.237	349.3	181.5	SSF: mg/L
	# 38	34	23	27	34	34	12	14	4	5	4	4	4	4	4	20	SSV: mg/L
	CFX 31.31	3.327	20	18.09	4.425	97.43	33.24	47.42	16.23	9.951	38.85	15.78	14.79	16.59	45.51	75.64	SD4: mg SD4/L
																	S-2: mgS-2/L
21d	$\bar{X}$ 698.1	7.296	2660	3296	0.942	0.058	8831	4235	14.65	7.001	8.459	7.612	1.979	5.921	270.1	296.5	
	STD 130.5	0.22	407.3	918.8	0.069	0.069	6077	2145	9.496	5.51	6.997	8.831	2.09	6.926	201	358.9	
	# 72	63	38	68	39	39	17	20	19	17	17	18	17	17	19	34	
	CFX 18.69	3.012	15.31	27.88	7.296	119.3	68.81	50.66	64.83	78.7	82.72	116	105.6	117	74.42	121	
21e	$\bar{X}$ 1313	7.002	2975	6703	0.908	0.092	28520	4440	24.86	9.428	15.44	19.49	5.162	14.33	186.2	242.6	
	STD 308.7	0.13	774.1	1469	0.078	0.078	11516	2383	7.398	2.792	6.074	8.59	2.982	5.653	129.8	69.9	
	# 16	13	10	16	12	12	5	6	5	5	5	5	5	5	4	10	
	CFX 23.5	1.856	26.02	21.91	6.575	84.64	40.38	53.67	29.75	29.62	39.35	44.08	57.76	39.46	69.7	28.82	
21f	$\bar{X}$ 674	6.324	3174	1233	0.772	0.228	15943	13370	11.83	6.1	5.73	2.57	0.7	1.87	193.5	309.4	
	STD 155.4	1.045	1116	1144	0.223	0.223	4072	3626							24.7	247	
	# 25	24	14	20	4	4	4	4	1	1	1	1	1	1	2	7	
	CFX 23.06	16.52	35.15	92.78	28.9	97.93	25.54	27.12	0	0	0	0	0	0	12.77	79.85	
21g	$\bar{X}$ 687.3	7.141	3289	3597	0.934	0.066	18950	10252	28.5	7.93	20.57	23.4	4.65	18.75	57.62	324.1	
	STD 167.3	0.43	455.6	635.6	0.038	0.038	7992	1452	1.57	0.54	2.11	4.88	0.54	4.34	41.16	220.9	
	# 28	26	16	28	3	3	8	10	2	2	2	2	2	2	2	12	
	CFX 24.35	6.015	13.81	17.67	4.113	58.09	42.18	14.16	5.509	6.81	10.26	20.85	11.61	23.15	71.43	68.15	

Tabla 7.3 Resultados reactor UASB1, testigo.

VINAZA DE MELAZA						
PERIODO	Días	%DQO	GasN	CH ₄	CO ₂	CH ₄ /DQOr
1T1	1- 38	38.9	0.345	0.811	0.189	.180
1I	39-104	56.4	0.810	0.747	0.253	.169
VINAZA DE AZUCAR						
PERIODO	Días	%DQO	GasN	CH ₄	CO ₂	CH ₄ /DQOr
1T2	105-115	56.7	1.032	0.798	0.202	.206
1T3	116-156	39.8	0.664	0.817	0.183	.206
1II	157-180	65.9	0.920	0.663	0.337	.132
1T4	181-198	20.4	0.333	0.493	0.507	.072
1T5	199-222	33.7	0.404	0.668	0.332	.144
1T6	223-252	66.5	1.036	0.587	0.413	.095
1IV	253-283	56.2	1.149	0.585	0.415	.123

%DQO = % de remoción de DQOs

GasN = Volumen de gas producido 273.15K, 1 atm

CH₄/DQOr = m³ de CH₄ a TPN producido por kg de DQO removida.

Tabla 7.4 Resultados reactor UASB2

VINAZA DE MELAZA						
PERIODO	Días	%DQO	GasN	CH ₄	CO ₂	CH ₄ /DQOr
2Ia*	1- 33	51.8	2.382	0.724	0.274	.600
2T1	34- 62	59.0	3.137	0.939	0.060	.774
2Ib	63-104	74.6	2.504	0.956	0.043	.566
VINAZA DE AZUCAR						
PERIODO	Días	%DQO	GasN	CH ₄	CO ₂	CH ₄ /DQOr
2II	105-180	79.2	3.296	0.942	0.057	.638
2III	181-196	78.4	6.703	0.908	0.091	.661
2T2	197-222	35.0	1.233	0.772	0.227	.45
2T3	223-250	66.8	3.597	0.933	0.066	.544
2IV	251-267	75.2	4.511	0.899	0.100	.593

%DQO = % de remoción de DQOs

GasN = Volumen de gas producido 273.15K, 1 atm

* Sin absorción de CO₂-H₂S.

CH₄/DQOr = m³ de CH₄ a TPN producido por kg de DQO removida.

En esta etapa se agotó la provisión de vinaza de melaza, por lo que no se pudo avanzar más en el estudio teniendo que emplear en los siguientes períodos vinaza de azúcar.

Empleo de vinaza de azúcar.

Al emplear vinaza de azúcar, más diluida que la vinaza de melaza, fue necesario aumentar la concentración de la alimentación al 66.5% para mantener la misma carga que en los períodos de operación precedentes.

Los períodos 1II y 2II cumplen con el inciso b); ahora para la vinaza de azúcar con eficiencias de 65.9% (UASB1) y 79.2% (UASB2) siendo 13.3

puntos porcentuales mayor para el proceso en estudio.

En estos períodos, para el reactor UASB1, $S^{-2} = 210.4$ mg/L, $pH = 6.79$, $\%H_2S = 61.9$ por lo tanto $H_2S = 130.0$ mg/L. En el reactor UASB2 tenemos $S^{-2} = 296.5$ mg/L, $pH = 7.29$, $\%H_2S = 33.9$ por lo tanto $H_2S = 100.5$ mg/L. Se puede observar que las concentraciones de H_2S son más cercanas entre sí que las correspondientes a los períodos 1I y 2Ia contra el 2Ib, lo que explica una influencia del H_2S similar y, en consecuencia, una mayor semejanza en las eficiencias de remoción.

Siguiendo la estrategia del inciso c) se disminuyó el tiempo de retención a 2.04 y 1.75 para los reactores 1 y 2 respectivamente, que corresponden a los períodos 1T4 y 2III con eficiencias de 20.4% y 78.4%. Como se puede observar en las figuras 7.1 y 7.2 (pH, DQO, gas) se llegó a las condiciones de falla del reactor

testigo mientras que el reactor UASB2 no se vió afectado.

Para los periodos 1T4 y 2III, para el reactor UASB1 tenemos: $S^{-2} = 165.4$ mg/L, $pH = 5.58$, $\%H_2S = 96.3$ por lo tanto $H_2S = 159.3$ mg/L. Para el reactor UASB2: $S^{-2} = 242.5$ mg/L, $pH = 7.00$, $\%H_2S = 50.0$ por lo tanto $H_2S = 121.3$ mg/L.

Es apreciable que la concentración de H_2S se ha incrementado, con la disminución en el tiempo de retención mantenido a una concentración constante de vinaza en ambos reactores (aunque en el reactor UASB1 alcanza 159.3 mg/L) llegando a la condición de fallo. En el reactor UASB2, dada la ligera disminución en el pH, la fracción de H_2S se ha incrementado, aunque aparentemente sin llegar a la condición de fallo. Es posible por lo tanto alcanzar 121.25 mg/L de H_2S sin que se produzca una marcada inhibición al emplear vinaza al 66% en las condiciones del reactor UASB2, debido en parte a la remoción de CO_2 en el gas recirculado, que evita una mayor disminución en el pH.

Buscado encontrar las condiciones de fallo para el reactor UASB2 se volvió a incrementar la carga; ahora a 15.2 kg DQO / m^3 día, $0 = 1.35$ días, como se aprecia en el periodo 2T2 (figura 7.2). El reactor falla casi de inmediato, por lo que se procedió a estabilizar el pH. El comportamiento descrito en este párrafo se considera como el periodo 2T2.

Prosiguiendo con la estrategia, respecto al inciso (d), se empleó vinaza al 100%, teniendo en los periodos 1IV y 2IV eficiencias de 56.2% (UASB1) y 75.2% (UASB2) mayor en 19.0 puntos porcentuales para el proceso con absorción de CO_2 y H_2S en el gas recirculado.

En los periodos IV, en el reactor UASB1, $S^{-2} = 337.8$ mg/L, pH = 6.48, $\%H_2S = 76.8$ por lo tanto, $H_2S = 259.4$ mg/L, mientras en el reactor UASB2 : $S^{-2} = 412.4$ mg/L, pH = 7.29, $\%H_2S = 33.9$ por lo tanto $H_2S = 87.94$ mg/L. La gran diferencia en las concentraciones de H_2S explican en gran parte la disparidad en los valores obtenidos para las eficiencias de remoción entre el reactor UASB1 y el UASB2.

La concentración en el reactor UASB1 parece ser suficiente para causar inhibición de la digestión anaerobia, según lo reporta Hilton [22], 200 mg/L. Koster [25] muestra una inhibición de 50% al tener 246 mg/L de H_2S en un intervalo de pH entre 6.4 y 6.6; la eficiencia obtenida para el reactor UASB1 (56% de remoción de la DQOs) se parece a la reportada por el autor.

El reactor UASB2 mantuvo una baja concentración de H_2S (87.94 mg/L) lo que explica su alta eficiencia de remoción (75.2%) y muestra que se mantiene alejado de una posible inhibición por H_2S . Se puede observar que el aumento en la concentración de H_2S se incrementó menos con el aumento en la concentración de vinaza que con la reducción en el tiempo de retención, manteniendo constante la concentración de vinaza diluida, aunque las cargas (Bv) alcanzadas no fueron las mismas, siendo mayor en el caso de la reducción en el tiempo de retención, como se aprecia en la tabla 7.5.

Comparando el desempeño de los reactores a una misma carga, empleando vinaza de melaza y con vinaza de azúcar, se puede observar en los periodos II y III del reactor testigo que la eficiencia aumenta de 56.4% a 65.9% con el cambio de vinaza,

mientras que con el proceso en estudio en los períodos 2Ib y 2II se tiene 74.6% y 79.2%, siendo mayor la variación para el reactor testigo que para el proceso estudiado: 9.5 contra 4.6 puntos porcentuales.

Para la variación de la carga, por disminución del tiempo de retención, se tienen como base de comparación los períodos 1II (7.02 kgDQO/m³ día) y 2II (6.18 kgDQO/m³ día) con 65.9% y 79.2% de eficiencia. Para el reactor testigo no existe período 1III ya que no se adaptó, mientras con el proceso estudiado se tiene en el período 2III (11.74 kgDQO/m³ día) 78.4% de eficiencia.

Respecto a la variación de la carga por aumento de la concentración en la alimentación, se tiene como base de comparación los períodos 1II y 2II con 65.9% y 79.2% de eficiencia contra los períodos 1IV (9.76 kgDQO/m³ día) y 2IV (9.09 kgDQO/m³ día) con 56.2% y 75.2% de eficiencia, siendo la reducción mayor para el reactor testigo: 9.7 contra 4.0 puntos porcentuales.

7.3 pH y Alcalinidad.

Vinaza de melaza.

En los períodos 1I y 2Ia se obtuvo un promedio en el pH de 6.70 y 6.59 unidades, siendo estos valores similares (inciso (a) de la estrategia). Comparando con el período 2Ib (inciso (b)), pH de 7.31, se encuentra que el proceso con absorción de CO₂ y H₂S en el gas recirculado mantuvo un pH mayor en 0.61 y 0.73 unidades frente al los períodos 1I y 2Ia.

Para el reactor UASB2, se tiene que el cambio del proceso al pasar del proceso testigo al proceso prueba, manteniendo los demás

parámetros constantes causo un incremento en el pH. Por lo demuestra que la eliminación de $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{S}$ es un método que permite incrementar el pH en el reactor.

Vinaza de azúcar.

Respecto al inciso (b) se tiene en los periodos 1II y 2II pH de 6.80 y 7.30; 0.50 unidades mayor para el proceso estudiado.

El periodo 1T3 corresponde a la recuperación del reactor UASB1, mediante el control del pH por adición de NaHCO_3 . En la figura 7.1 se puede apreciar el paulatino incremento en el pH a partir del inicio de este periodo.

Conforme al inciso (c) de la estrategia, en los periodos 1T4 y 2III se tuvo un pH de 5.58 y 7.00 con falla del reactor testigo.

De acuerdo al inciso (d) de la estrategia, se obtuvo pH de 6.48 y 7.29 en los periodos 1IV y 2IV siendo mayor en 0.81 unidades para el proceso estudiado.

Se observó que el aumento de la carga, causa una disminución del pH, como se puede observar del periodo 1I al 1T2, al pasar de $B_v = 6.34$ a 7.04 el pH cambia de 6.7 a 6.3 , o del periodo 1II al 1IV donde el aumento de carga por incremento de la concentración al pasar de $B_v = 7.02 \text{ kg DQO/m}^3\text{día}$ a 9.76 provocó un descenso de 6.876 a 6.481 .

Los valores obtenidos para la alcalinidad presentan un comportamiento paralelo al observado para el pH, excepto en los periodos en que se adicionó NaHCO_3 a la alimentación de los reactores para estabilizarlos por control de pH. En estos periodos, la alcalinidad fue mayor a aquellos donde no se efectuó dicha adición debido al efecto buffer del HCO_3^- . Los resultados

mostrados en las tablas 7.1 y 7.2 permiten observar estos efectos. Los resultados obtenidos para los periodos estables muestran una tendencia a presentar una mayor alcalinidad si el pH del reactor es mayor tal como se aprecia en la tabla 7.3.

Tabla 7.5 pH y alcalinidad de los reactores.

PERIODO	pH	ALCALINIDAD	PERIODO	pH	ALCALINIDAD
II	6.702	2457	2Ia	6.58	2459
			2Ib	7.313	2624
III	6.786	3205	2II	7.295	2659
			2III	7.002	2986
IV	6.481	3081	2IV	7.286	2314

ALCALINIDAD: mg CaCO_3 /L

Uno de los efectos de la desorción de CO_2 del interior del reactor puede ser la menor alcalinidad encontrada en el reactor UASB2, tal vez debido a que la eliminación de CO_2 en el interior del reactor, al consumir H^+ y HCO_3^- aumentando el pH, provoca una disminución en la concentración de esta última especie, que es responsable de gran parte de la alcalinidad por su efecto buffer.

7.4 Producción y composición del gas.

Los resultados mostrados en la tabla 7.2 muestran que el proceso empleado en realidad elimina CO_2 el gas producido por el reactor anaerobio, ya que se pasa de fracciones en CH_4 de 0.724 (periodo 2Ia) a fracciones iguales o mayores a 0.899, llegando incluso a 0.956.

La producción de gas para el reactor UASB2 fue mayor que la obtenida en el reactor testigo, a pesar de que una gran proporción de CO_2 no se puede contabilizar directamente al ser absorbida por

la solución de NaOH. Esto se explica porque el proceso probado realiza una mayor degradación de la materia orgánica gracias que las condiciones son más adecuadas para el proceso anaerobio.

El volumen del metano producido en la digestión anaerobia (0.2 a $0.3 \text{ m}^3 \text{ CH}_4$ (TPN)/kg DQOremovido [38]) depende de la estequiometría de las reacciones que se lleven acabo.

Los valores obtenidos para el reactor UASB1 resultan un poco menores a este intervalo (Tabla 7.3), tal vez debido a fugas en el sistema. Respecto al reactor UASB2, los valores obtenidos son muy altos y corresponden a una conversión mayor a la estequiométrica, lo que muestra la existencia de un error, ya sea en la calibración del medidor de gas para ese reactor, en el funcionamiento del mismo o en la determinación de la DQO. Este fenómeno se presentó ya en los antecedentes de este trabajo experimental (reactor UASB1 tabla 5.4). Lo más probable es que se deba a una mala calibración del medidor, ya que al comparar los períodos 1I y 2Ia, que corresponde a procesos iguales, se deberían de tener valores semejantes ya que todos los parámetros de operación son semejantes, así como todos los demás resultados. El factor de escala entre los resultados de los dos períodos es 3.55. Si todos los resultados para redimiento de CH_4 correspondientes al reactor UASB2 se dividen entre este factor resultan mucho más parecidos a los del reactor UASB1. De ser cierto esto, la producción de gas reportada en la tabla 7.4 debiera ser dividida entre 3.55.

7.5 Sulfatos y sulfuros.

En general se presenta una mayor concentración de sulfatos en el

efluente del reactor UASB2 que en el reactor testigo (tabla 7.3). Para los periodos I, 767.6 contra 402.4 mg/L; para los periodos II, 270 contra 187.6; pero como no se obtuvieron más resultados, lo único que se puede suponer es que las condiciones del reactor testigo fueron más propicias para las bacterias sulfatorreductoras que las del reactor UASB2. Esto puede deberse a que el pH que prevalece en el reactor UASB2 es más alto que el del reactor testigo, por lo que en concordancia a Hilton y sus colaboradores [22], presenta condiciones menos adecuadas a la sulfatorreducción, lo que se observa en los porcentajes de remoción que son mayores para el reactor testigo (UASB1).

Tabla 7.6 Principales resultados obtenidos para los sulfatos.

Período	ALIMENTACION	REACTOR UASB1		REACTOR UASB2	
		EFLUENTE	%REMOCION	EFLUENTE	%REMOCION
I	1750	402.4	67.8	767.6	38.6
II	2456	187.6	92.4	270.1	89.0
III	2456	n.e.	n.e.	186.2	92.4
IV	3693	90.55	97.5	n.d.	n.d.

Concentraciones en mg/L

n.d. = no determinado

n.e. = no existió ese período en condiciones estables.

La determinación más problemática fue la de sulfuros (apéndice 1) y este hecho se ve reflejado en los valores obtenidos para la desviación estandar de los resultados y en el coeficiente de varianza correspondiente, por lo que la interpretación que se hace de éstos puede no ser muy cercana a la realidad.

Se observa que la concentración de sulfuros en el reactor testigo es menor en todos los casos a la mantenida en el reactor UASB2. Esto en principio parecería incoherente, dado que el reactor UASB2

cuenta con un sistema de eliminación de H_2S , mientras que el reactor UASB1 no cuenta con ese dispositivo. Sin embargo, el efecto del pH puede ser la causa, ya que al mantener el reactor UASB2 a un pH más elevado que el reactor UASB1, una menor fracción de S^{-2} se encuentra como H_2S , causando una menor desorción de este compuesto (sólo se puede desorber H_2S y no HS^- o $S^{=}$), debido a que el pH al que operan los se encuentra en la vecindad del valor de la constante de equilibrio del H_2S ($pK=6.87$), tal y como se muestra en la figura 3.8. Una variación de pH de 6.5 a 7.2 puede reducir en un 50% la fracción de S^{-2} en forma de H_2S , lo que permite que la concentración de S^{-2} sea mayor para este reactor. Esto implica que la parcial de H_2S en el reactor UASB1 no será tan significativa en la concentración del H_2S disuelto.

En la tabla 7.7 se presenta un resumen de los principales resultados obtenidos para períodos estables.

TABLA RESUMEN 7.1

PERIODOS COMPARABLES	TRH días	Bv kg DQO/m ³ d	%dil	pH	Stot mg/L	H2Sdis mg/L	E% DQO	E% S04
1 I	3.21	6.34	21.7	6.703	235.6	156.9	56.4	67.8
2 Ia	3.32	5.54	21.7	6.588	325.5	243.3	51.8	N.D.
2 Ib	3.59	5.67	21.7	7.313	239.9	78.9	74.6	38.6
1 II	2.90	7.04	66.5	6.787	210.4	130.0	65.9	92.4
2 II	3.30	6.18	66.5	7.296	296.5	100.5	79.2	89.0
2 III	1.75	11.74	66.5	7.002	242.5	121.3	78.4	92.4
1 IV	3.16	9.76	100	6.481	337.8	259.4	56.2	97.5
2 IV	3.41	9.09	100	7.286	412.4	87.94	75.2	N.D.

FIGURA 7.1

□ Influyente X Effluente

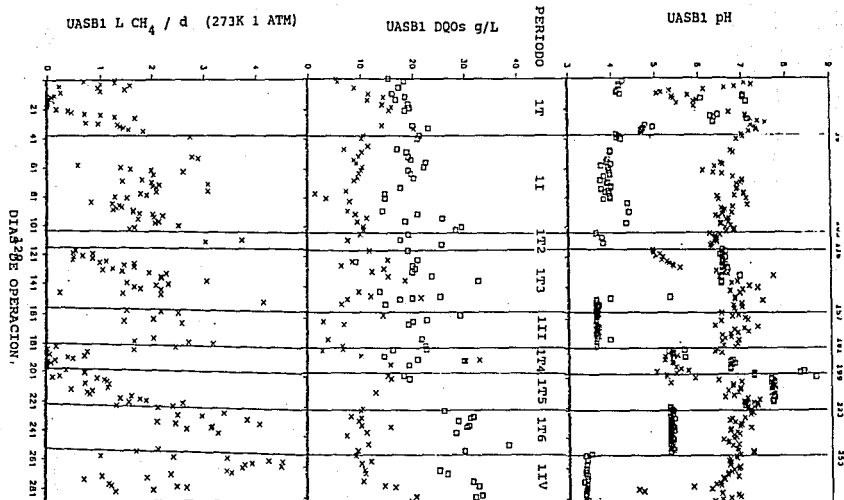
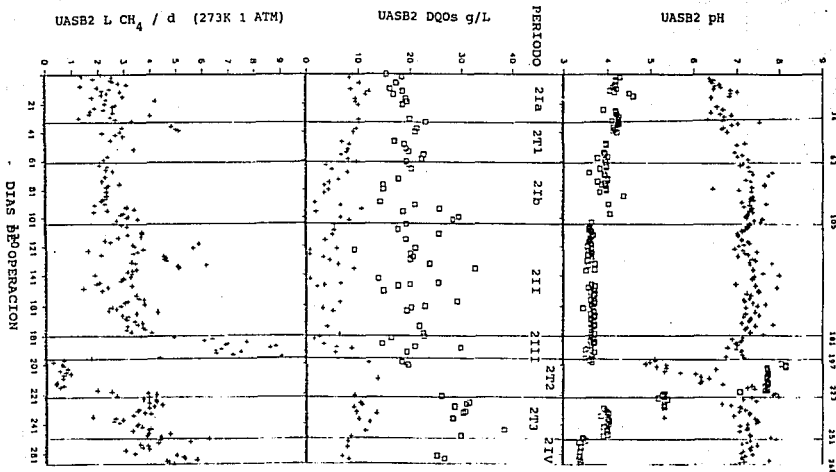


FIGURA 7.2

□ Influyente + Effluente



8 CONCLUSIONES

Las conclusiones obtenidas de la investigación experimental realizada, con base en las investigaciones efectuadas con anterioridad y a los resultados obtenidos son las siguientes:

1. El proceso que cuenta con recirculación de gas del que se ha absorbido CO_2 y H_2S , presentó eficiencias de remoción mayores entre 22.8 y 13.3 puntos porcentuales al proceso que únicamente consta de recirculación del gas producido (UASB1), Esto permitió que el pH en su interior se mantuviera en un intervalo más adecuado a la digestión anaerobia.

2. El proceso con desorción de $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{S}$ se consiguió operar en forma estable a una carga orgánica de $11.74 \text{ kgDQO/m}^3\text{día}$ y un θ de 1.75 días, condiciones que no pudieron ser alcanzadas por el reactor testigo.

3. La desorción de $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{S}$ permite mantener un pH más elevado, de 0.509 a 0.805 unidades, en comparación con el proceso que carece de ésta. El pH fue siempre mayor a 7.0 para cualquier período estable del reactor UASB2 y siempre fue menor a ese valor para el reactor UASB1. El método empleado, recirculación al reactor de gas tratado (principalmente CH_4), resultó un forma adecuada de lograrlo, lo que concuerda con lo demostrado por Ely [12] y Graef y Andrews [60]. La desorción de CO_2 empleando como gas de arrastre el metano producido en la digestión anaerobia, previa eliminación

del CO_2 y del H_2S que contiene, permite incrementar el pH en el interior del reactor.

4. La recirculación de gas sin CO_2 ni H_2S al reactor, evita o al menos reduce la necesidad de neutralizar la alimentación o recircular efluente para mantener un pH adecuado en el reactor. Aunque traslada el problema a la absorción de CO_2 y H_2S del gas generado, el nuevo problema es más sencillo ya que involucra a menos compuestos que pueden ser manejados más fácilmente.

5. La recirculación de gas evita tener que aumentar el volumen del reactor debido a la recirculación del efluente.

6. No se puede afirmar que la absorción de $\text{H}_2\text{S-CO}_2$ del gas recirculado permita reducir la concentración de S^{-2} en el reactor anaerobio. Las condiciones de equilibrio de las formas químicas del azufre en el reactor dependen mucho del pH, fijado fundamentalmente por la capacidad amortiguadora de los bicarbonatos. Un pH superior a 7, al reducir la forma que puede ser desorbida (H_2S), favorecerá una mayor concentración de HS^- y de S^{-2} en el reactor.

8. La adición de diferentes compuestos alcalinos a la alimentación del reactor fue durante toda la investigación un auxiliar muy valioso en la estabilización del funcionamiento de los reactores.

En todo trabajo de investigación, simultáneamente a la obtención de conclusiones se descubre la existencia de aspectos dignos de estudio e incluso imprescindibles en una investigación posterior. Con la perspectiva alcanzada con esta tesis se propone dirigir la investigación posterior al diseño y operación a escala planta piloto del proceso estudiado, ya que los resultados obtenidos a nivel laboratorio son satisfactorios.

Los aspectos que se proponen son:

Modificar el diseño de los reactores UASB para mejorar los separadores de fases y evitar así un posible arrastre de lodos anaerobios en el efluente debido a la turbulencia que provoca la recirculación de gas.

Determinar con un estudio técnico - económico el sistema de absorción de $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{S}$ más adecuado para emplearse a escala planta piloto o industrial.

Modificar el diseño de los reactores UASB para permitir una mejor transferencia de masa en los fenómenos de desorción que ocurren en su interior.

Aplicar un método analítico más adecuado para la determinación de S^{-2} y de SO_4^{-2} .

Comparar el efecto obtenido en el control del pH entre la recirculación de gas lavado con respecto a la recirculación de líquido, en forma experimental.

BIBLIOGRAFIA

- [1] APHA, AWWA, WPCF, (1980). Standar Methods for the examination of water and wastewater. 15 Edición, 1134 pp.
- [2] Ayres, G. H. (1970). Análisis Químico Cuantitativo. Harla, México.
- [3] Azúcar S.A. (1988) Desarrollo operativo 1982 - 1988. Subdirección de planeación y desarrollo. Gerencia de estudios económicos de Azúcar S.A.
- [59] Bailey, J.E.; Ollis, D.F. (1977) Biochemical Engineering Fundamentals. McGraw Hill Inc. USA.
- [4] Benson, E. H; Parrish, R. W; (1974). HiPure process removes CO₂/H₂S. Hydrocarbon Processing. Vol. 53, No. 4, pp. 81-82.
- [5] Bendell, Kirby, Buenger, McGaugh (1984). Chelate's role in gas treating. Hydrocarbon Processing pp. 63-66, enero.
- [61] Brown, Sallee (1967). Química Cuantitativa. Editorial Reverté, Barcelona, España.
- [6] Carbajal C. (1981). Problemas de contaminación ambiental que causan los ingenios azucareros y sugerencias para empezar a resolverlos. XI Convención Nacional de Técnicos Azucareros de México.
- [7] M.Constant, H Naveau, G.L. Ferrero, E.J. Nyns (1989). Biogas, end use in the european community. Elsevier Applied Sience, England.
- [8] Cork, Douglas J; Szuchen, Maka (1982). Acid-Gas Bioconversion favors sulfur production. Biotechnology and Bioengineering Symp. No 12, 285-290.
- [9] Cork, Douglas J., Jerger, Douglas E., Maka, Andrea (1986). Biocatalytic production of sulfur from Process Waste streams. Biotechnology and Bioengineering Symp. No 16.
- [10] David Gidi, Alfredo Fuad. (1990). Control de la contaminación del agua en México. Memorias, VII congreso nacional de la sociedad mexicana de ingeniería.
- [69] Dean (1987). Lange's Handbook of Chemistry: McGraw Hill.
- [11] Del Moral Palacio, Laura Estela (1991). Diseño de una planta piloto para procesar residuos de la planta de cromatos de Cromatos de México. Tesis, Facultad de química, UNAM.

- [12] Ely, Stephen R; Olsen, George P. (1989). Process for treatment of wastewater. US patent 4826600, propiedad de AMOCO corporation.
- [13] Facultad de Química, UNAM (1985). Perfiles químico - tecnológicos, tercera edición. Serie "Cuadernos de Posgrado", división de estudios de posgrado, Facultad de Química, UNAM, México D.F.
- [14] Ferguson, John. Eis, Brian J. and Benjamin, Mark M. (1984). Neutralization in anaerobic treatment of an acidic waste. Water Res. Vol 18, No 5, pp 573-580.
- [15] Garde, R. V. (1989). Removal of Hydrogen Sulfide from Biogas by Chemoautotrophic Fixed-Film Bioreactor. Biotechnology and Bioengineering, Vol 34, pp 410-414.
- [67] Gas Processors Suppliers Association (1987). Engineering Data Book. Gas Processors Association. Décima edición.
- [60] Graef, Andrews (1973). Mathematical Modeling and Control of Anaerobic Digestion in G.F. Bennett "Water-1973 CEP Symp. Serv. No. 136, Vol. 76, p. 101.
- [16] Gulf Publishing Co. (1990). Gas Process Handbook '90. Hydrocarbon Processing. Abril pp 69-99.
- [17] Guyot, Jean Pierre (1990). Introducción a la microbiología de los digestores anaerobios. Memorias de la serie de conferencias "Tratamiento anaerobio de aguas residuales en América Latina", Universidad Nacional Autónoma de México, México D.F.
- [18] Hardison, Leslie C. (1980) Autocirculation process and apparatus. US patent 4238462, diciembre 9.
- [19] Hardison, Leslie C. (1985) Go from H₂S to S in one unit. Hydrocarbon Processing, April.
- [21] Hilton, Archer (1988). Anaerobic Digestion of a Sulfate-rich Molasses Wastewater: Inhibition of Hydrogen Sulfide Production. Biotechnology and Bioengineering, Vol 31, pp 885-888.
- [22] Hilton, Barry L; Oleszkiewicz, Jan A. Sulfide-Induced Inhibition of Anaerobic Digestion.
- [62] Higgins, I.J. (1985) Biotechnology principles and applications. Blackwell Scientific Publications. Great Britain.
- [23] Honig, Pieter (1969). Principios de tecnología azucarera. CECSA, México, D.F.

- [24] Keim, P; Brant, J; Aivasidis, A; Wardrey, C. (1988). Process control in anaerobic fluidized bed reactor using porous glass granules for microbial colonization. Post-Papers. Fifth International Symposium on Anaerobic Digestion. Bologna, Italia.
- [25] Koster, I.W., Rinzema A., de Vegt, A. L., and Lettinga, G. (1986). Sulfide Inhibition of the Methanogenic Activity of granular Sludge at various pH levels. Wat. Res. Vol 20, No 12, pp 1561-1567.
- [26] Lara Magaña, Marcela. (1990). Arranque y operación de reactores UASB a escala piloto bajo diferentes condiciones de alimentación. Tesis, Universidad Veracruzana, México.
- [27] Lettinga, G. (1981). Anaerobic treatment for wastewater treatment energy production. Inter-American Seminar Biogas. João Pessoa, Brasil.
- [28] Lettinga, Van Velsen, Hobma, de Zeeuw, Klapwijk (1980). Biotechnol. Bioeng. 22, pp 699-734.
- [29] McCarty, P.L. (1964). Anaerobic Waste treatment fundamentals. Pub. Works, (95).
- [30] Moeller Chávez, Gabriela; Del Moral Palacio, Laura Estela; Rodríguez Rivera, Fernando (1989). Arranque de un digestor anaerobio convencional para tratamiento de lodos. Segunda reunión de investigadores universitarios en contaminación ambiental. UNAM.
- [31] Moeller Chávez, Gabriela; Soler A. Francisca; Del Moral Palacio, Laura Estela (1990). Comparación estadística de algunas técnicas para la determinación de la DQO en aguas residuales y lodos.. Memorias, VII congreso nacional de la Sociedad Mexicana de Ingeniería Sanitaria y Ambiental.
- [32] Moreno R, Gloria; Rodríguez R, Fernando; Jiménez T, Cesar; Noyola R, Adalberto. 1990. Tratamiento de vinazas de alcohol de caña con reactores UASB: Arranque del proceso y reducción de su inhibición. Memorias, VII congreso nacional de la Sociedad Mexicana de Ingeniería Sanitaria y Ambiental.
- [33] Molletta, Albagnac G. (1982). A gas meter for low rates of gas flow: Application to the methane fermentation. Biotechnological Letters 4,5,3 19-322.
- [34] Nagl G.L. (1988) Economics of odor control. WPCF annual conference.

- [35] Noyola A., Briones R. (1988) Tratamiento de vinazas a escala piloto: inoculación y arranque de reactores tipo lecho de lodos y filtro anaerobio. Memorias, VI congreso nacional de la Sociedad Mexicana de Ingeniería Sanitaria y Ambiental.
- [36] Noyola Robles, Briones Mendez, Jiménez Torres (1989). Tratamiento anaerobio de vinazas a nivel planta piloto con dos tipos de reactores avanzados. 1a. y 2a. parte. Informe, Instituto de Ingeniería, UNAM.
- [37] Noyola R, Adalberto; Rodríguez R, Fernando; Ilangovan K. (1991). Effect of H₂S and K in the anaerobic treatment of molasses stillage. Brasil
- [38] Noyola R, Adalberto (1990) Tratamiento anaerobio de aguas residuales: una experiencia de adaptación tecnológica en México. Conferencias: Tratamiento anaerobio de aguas residuales en América latina. UNAM, Mexico D.F.
- [39] Oleszkiewicz, J.A., Marstaller, T., and McCartney, D. M. Effects of pH on Sulfide Toxicity to Anaerobic Processes. Environmental Technology Letters, Vol. 10, pp 815-822.
- [40] Parkin, G. F; Sneve, M.A; Loos, H (1991). Anaerobic Filter treatment of sulfate-containing wastewater. Wat. Sci. Tech. Vol. 23.
- [68] Perry R.H., Green D.W. (1984). Perry's Chemical Engineering Handbook. McGraw Hill. Sexta Edición.
- [63] Quintero Ramírez, Rodolfo (1981). Ingeniería Bioquímica. Editorial Alhambra Mexicana. México.
- [41] Ramette, R. W. (1983). Equilibrio y análisis químico. Fondo educativo interamericano, México.
- [42] Reis, M.A.M., Gonçalves, L.M.D., Carrondo, M.J.T. (1988). Sulphate Removal in Acidogenic Phase Anaerobic Digestion. Environmental Technology Letters, Vol 9, pp 775-784.
- [43] Rizema, Arjen and Lettinga, Gatzke (1988). The effect of Sulfide on the Anaerobic degradation of Propionate. Environmental Technology letters, Vol 9, pp 83-88.
- [44] Sarnér, Erik; Hultman, Bengt G.; Berglund, Anders E. (1988) Anaerobic treatment using new technology for controlling H₂S toxicity. Tappi Journal V.71 No2.

- [45] Sherer, P; Sahm, H. (1981). Eur J. Appl. Microbiol. 12, 28-35.
- [46] Secretaría de Recursos Hidráulicos (1976). 8 Azúcar, serie "Uso del agua y manejo del agua residual en la industria" pp.21 y 24.
- [47] Smith P.H., Mah R.A. (1966) Kinetics of acetate metabolism during sludge digestion. Appl. Microbiol 14: 368-371.
- [48] Sorlini, C; Ranalli, G; Merlo, S; Balsari, P. (1989). Preliminary research support matrices to utilize in anaerobic expanded bed digestors. Post-Papers. Fifth International Symposium on Anaerobic Digestion. Bologna, Italia.
- [49] Speece, Richard E. (1983). Anaerobic Biotechnology for Industrial Waste Water Treatment. Environ. Sci. Technol. Vol. 17. No. 9.
- [50] Speece, Richard E; Parkin, G. F. (1983). The response of methane bacteria to toxicity. Third Intl. Symp. on Anaerobic Digestion, Boston, USA.
- [51] Stafford, D.A.; Hawkes, D.L.; Horton, R. (1980) Methane production from waste organic matter. CRC Press Inc. USA.
- [52] Thompson, Ralph B. (1980). Catalytic removal of hydrogen sulfide from gases. US patent 4189462, febrero 19.
- [53] Thompson, Ralph B. (1980). Composition for catalytic removal of hydrogen sulfide from gases. US patent 4218342, agosto 19.
- [54] Valdés Jiménez, Obya Abreu, Ramos Álvarez (1990). Experiencias cubanas en el proceso de digestión anaeróbica con el uso de reactores UASB. Memorias de las conferencias "Tratamiento anaerobio de aguas residuales en América Latina", UNAM, México.
- [55] Vera Avila, Luz Elena (1982). "Equilibrios simultáneos en disolución acuosa". Facultad de Química, UNAM.
- [56] Verachtert, Hubert; De Mot, R. (1990). Yeast, biotechnology and biocatalysis. Marcel Dekker Inc, New York USA.
- [64] Wark, Warner (1990). Contaminación del aire. Ed. Limusa Méx.
- [57] Young, J. C.; McCarty, P. L. (1969). Journal Water Pollution Control.
- [57] Zehnder, Alexander J.B. (1988). Biology of Anaerobic Microorganism. John Wiley & Sons Inc. USA.

APENDICE 1

TECNICAS DE ANALISIS.

ALCALINIDAD

Fundamentos.

La alcalinidad es la capacidad de un agua, propiamente de los compuestos en ella disueltos, para reaccionar con un ácido fuerte que se añada al agua. En cuanto mayor sea la alcalinidad, el pH de la muestra se conservará más cercano al original; es por tanto una medida de la capacidad tampón del sistema.

Este parámetro depende, en muchos casos, principalmente de la concentración de carbonatos, bicarbonatos e hidróxidos; así es una práctica común expresar la alcalinidad como la equivalencia en mg de CaCO_3/L contenidos en el agua.

Para determinar la alcalinidad de una muestra es necesario agregarle una solución de un ácido fuerte. El punto final de la valoración depende de los componentes de la muestra, por lo que la alcalinidad depende del punto final establecido.

Se han definido dos pH como puntos finales para las valoraciones con objeto de poder realizar comparaciones con los resultados obtenidos. Son: 8.3, alcalinidad con fenoftaleína (el segundo vire de la fenoftaleína es en el pH 8.3), y el punto final de todas las reacciones de valoración, que puede variar entre pH 5 y 3.7; en estas condiciones se conoce como alcalinidad total.

La comparación de los valores de alcalinidad, para estos dos pH, permite determinar la alcalinidad debida a cada compuesto; cuando la alcalinidad con fenoftaleína es cero (muestra con pH < 8.3),

entonces la alcalinidad es debida únicamente a la presencia de bicarbonatos (ver figura 2.4), ya que a un pH de 8.3 prácticamente todo el C^4 se encuentra como bicarbonato [$(pK_{a1}+pK_{a2})/2 = 8.3$]. Si la alcalinidad con fenoftaleína es aproximadamente un medio de la alcalinidad total, el valor de estos parámetros se deberá únicamente a la presencia de carbonatos, ya que en ausencia de hidróxidos, la misma cantidad de reactivo se emplea en pasar de carbonatos a bicarbonatos como de bicarbonatos a bióxido de carbono y ácido carbónico.

En caso de que la alcalinidad con fenoftaleína sea igual a la alcalinidad total, sólo tendremos hidróxidos en la muestra, ya que esto indica que durante la valoración no se formaron bicarbonatos y que por tanto originalmente tampoco se pudo haber tenido carbonatos.

No es posible tener concentraciones semejantes de carbonatos e hidróxidos ya que a un pH alto (presencia de OH^-), el C^4 se encuentra como carbonato; mientras que a un pH intermedio, (5 - 11; presencia de bicarbonatos), la concentración de OH^- es menor a $1E-3$. Por esta razón, cualquier otra combinación de valores de alcalinidad indica la existencia de un par de compuestos .

El agua residual (vinaza) tanto antes como después de su tratamiento mantuvo un pH inferior a 8.3, por lo que la alcalinidad con fenoftaleína fue siempre cero y en consecuencia la alcalinidad se debe únicamente a la presencia de bicarbonatos. El pH del agua residual sin tratar fue siempre menor a 4.3 teniendo por tanto una alcalinidad de cero.

Tabla A.1 Relación entre la alcalinidad total y la acalinidad con fenoftaleína

Alcalinidad	hidróxidos	Debida a: carbonatos	bicarbonatos
F = 0	0	0	T
F < .5 T	0	2F	T - 2F
F	2F - T	2T - 2F	0
F = T	T	0	0

F = Alcalinidad tomando 8.3 como pH final (fenoftaleína).

T = Alcalinidad total.

Reactivos.

Solución estandar primario de bicarbonato de sodio. Na_2CO_3 desecado a 250°C durante cuatro horas, que se disuelve en 1L de agua destilada.

Solución estandar secundario, aproximadamente 0.1N de H_2SO_4 . Se prepara disolviendo 3mL de ácido en 1L de agua destilada. La estandarización se realiza contra la solución de carbonato de sodio: Un volumen conocido de esta solución se valora potenciométricamente contra el ácido preparado, primero hasta aproximadamente pH 5, entonces se hierve la solución para eliminar el bióxido de carbono disuelto, se enfria y se continúa la valoración.

Procedimiento.

Las muestras se tomaron del separador de fases (conos) de los rectores UASB (1 y 2).

La muestra siempre con un pH menor a 8.3 se valcraaba hasta pH 4.3. empleando la solución diluida de H_2SO_4 .

El algoritmo para el cálculo de la alcalinidad es la siguiente:

$$\text{Alcalinidad mgCaCO}_3/\text{l} = \frac{A * N * 50000}{\text{mL muestra}}$$

A = mL de ácido empleado en la valoración de la muestra.

N = Normalidad del ácido empleado.

DEMANDA QUIMICA DE OXIGENO (DQO)

La cantidad de oxígeno necesario para oxidar los compuestos presentes en una muestra de agua residual es un parámetro adecuado para expresar la concentración de materia orgánica presente en ella, si carece de otros compuestos no orgánicos oxidables en las condiciones de la prueba, ya que la materia orgánica puede oxidarse hasta CO_2 y H_2O . La DQO es en consecuencia una evaluación de la cantidad total de materia orgánica presente.

Como parámetro para evaluar el comportamiento de procesos biológicos empleados en la depuración de agua residual tiene el inconveniente de que en dichos procesos la materia orgánica presente no puede ser degradada completamente; una parte es transformada en nuevos microorganismos (biomasa), además, las bacterias empleadas (aerobias o anaerobias) son incapaces de degradar algunos compuestos orgánicos, por ello la demanda química de oxígeno no representa del todo bien la concentración de materia orgánica degradable por procesos biológicos.

Sin embargo, la DQO es un parámetro consistente y puede correlacionarse en forma empírica con pruebas como DBO (Un parámetro más apropiado es la prueba conocida como demanda bioquímica de oxígeno o DBO^1), carbono orgánico o contenido de

¹La demanda bioquímica de oxígeno es una prueba que estima la cantidad de oxígeno requerido por bacterias aerobias para degradar lo más que son capaces una muestra.

materia orgánica [1]. La DQO presenta la ventaja de ser una prueba rápida (la DBO dura aproximadamente cinco días), especialmente útil cuando se requiere información inmediata de la operación de procesos de depuración biológicos.

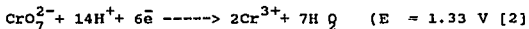
Existen diferentes tipos de determinaciones de DQO:

DQO total o de la muestra completa.

DQO soluble, donde se realiza la prueba al filtrado de la muestra total.

DQO volátil, que corresponde a la diferencia entre el DQO total y el de una muestra a la que se han eliminado los compuestos volátiles.

El método empleado es el refluojo con dicromato de potasio; este es un enérgico oxidante en medio ácido



capaz de oxidar la materia orgánica presente. El dicromato de potasio no reducido es valorado con sulfato ferroso amoniacal.



Para evitar que los compuestos orgánicos volátiles (compuestos alifáticos de cadena corta) no sea oxidados al permanecer en fase gaseosa sobre la solución oxidante, se agrega sulfato de plata como catalizador. Bajo las condiciones de la prueba los cloruros y en general los halogenuros pueden ser oxidados



lo que causaría un error. Para reducirlo se agrega sulfato mercúrico; el mercurio forma complejos con los halogenuros, lo que disminuye la concentración libre de los halogenuros en la solución, reduciendo su oxidación, por ello la concentración de

Halogenuros no debe ser elevada, manteniendo una relación de 10 a 1 ($\text{HgSO}_4\text{-Cl}$ en peso) o mayor con el mercurio. En el caso de las muestras que contienen nitritos (generalmente, si acaso, presentes en concentraciones despreciables), es necesario añadir 10mg de ácido sulfámico, $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$, por miligramo de nitrógeno en forma de nitrato para evitar su oxidación con la consecuente interferencia.

La prueba requiere de un blanco para evitar errores debidos a la presencia de materia oxidable en el agua empleada.

Reactivos

Solución estandar de dicromato de potasio 0.25N; se elabora con K_2Cr_7 desecado a 103°C por 2 horas.

Solución estandar de sulfato ferroso amoniacal, $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, que debe contener 20 mL de H_2SO_4 por litro de disolución.

Solución concentrada de ácido sulfurico con sulfato de plata. Se disuelven 5.5g de AgSO_4 / L de H_2SO_4 .

Solución indicadora de 1,10 ortofenantrolina (ferroína).

Las reacciones que se realizan son de oxidación-reducción por lo que los equivalentes en la normalidad de las soluciones debe ser redox.

Procedimiento.

Las muestras se colectaban de los frascos que recibían el efluente de los reactores.

20 mL de muestra se colocaban en un matraz con conexión para reflujo.

Añadir el sulfato mercurico requerido (10 mg HgSO_4 / mg Cl^-) junto con cuerpos de ebullición.

Agregar una pequeña porción de $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-AgSO}_4$ suficiente para disolver el sulfato mercurico y permitir así la complejación de los halogenuros.

Adicionar la solución oxidante de dicromato de potasio (10 mL).

La muestra y la solución de dicromato de potasio deben de ser medidas con toda precisión.

Completar el volumen de $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-AgSO}_4$ requerido (30 mL).

Es necesario enfriar mientras se mezcla para evitar la perdida de materia volátil.

El matraz se coloca a reflujo durante 2 horas; existen otros métodos que emplean tiempos menores cuando se han hecho correlaciones experimentales adecuadas para la muestra en particular [31]; no siempre es posible encontrar una correlación adecuada.

Se retira el matraz del reflujo y se diluye hasta alcanzar el doble del volumen inicial empleando agua destilada (120 mL de volumen final).

Se enfría hasta temperatura ambiente, se añade la solución indicadora de Ferroína y se valora el dicromato remanente con la solución de sulfato ferroso amoniacal. La muestra debe estar a temperatura ambiente y diluida porque de lo contrario es posible que el indicador (que es una molécula orgánica) sea oxidado, lo cual impediría observar el punto de equivalencia.

El algoritmo para el cálculo de la DQO cuando la normalidad del dicromato de potasio es 0.25N es el siguiente:

$$\text{mg DQO} / \text{L} = \frac{(\text{A} - \text{B}) * \text{N} * 8000}{\text{mL de muestra}}$$

Donde:

A = mL de solución de sulfato ferroso amoniacal empleados en la valoración del blanco.

B = mL de solución de sulfato ferroso amoniacal empleados en la valoración de la muestra.

N = normalidad del sulfato ferroso amoniacal utilizado.

Si se emplean 20 mL de muestra, el DQO máximo que se puede determinar es de 1000 mg/L, por lo que es necesario diluir la muestra para cumplir con dicha condición quedando el siguiente algoritmo:

$$\text{mg DQO} / \text{L} = \frac{(A - B) * N * 8000}{\text{mL de muestra} * \text{dilución}}$$

Donde dilución = Volumen de muestra / volumen final.

La dilución más comunmente empleada fue de 1/50 que permite determinar hasta 50000 mg/L de DQO.

Esta prueba en sus modalidades de DQO total y DQO soluble se realizó 3 veces por semana.

SULFATOS

El método empleado fue el gravimétrico con ignición del residuo [1].

Fundamentos.

El sulfato de bario, BaSO_4 , es un compuesto con un producto de solubilidad tal ($k_{ps} = 9.5 \text{ E-}10$ [2]) que con un exceso de bario, la concentración de SO_4^{2-} sin precipitar será muy pequeña; esta propiedad puede emplearse para determinar la concentración de sulfatos presentes en una muestra.

El sulfato de bario se forma al hacer reaccionar, en medio ácido para evitar la precipitación de carbonato de bario, cloruro de bario con los sulfatos de la muestra en presencia de HCl. La

precipitación se debe realizar a temperatura cercanas a los 100°C para disminuir la solubilidad del sulfato de bario y permitir que los cristales se formen lentamente y adquieran un mayor tamaño.

Los sulfuros presentes en la muestra pueden ser oxidados a sulfatos en las condiciones de la prueba.

El precipitado se debe filtrar en caliente con papel de poro fino para impedir la precipitación de sustancias extrañas y debe de ser lavado con agua caliente hasta que se haya eliminado todo el cloruro de bario.

El residuo se calcina a 800°C por una hora para eliminar el agua ocluida en los cristales.

La materia suspendida, silicatos, BaCl precipitado, Nitratos, y agua ocluida pueden ocasionar desviaciones positivas de los resultados.

Sulfatos de sodio y potasio pueden ser ocluidos en los cristales de sulfato de bario ocasionando errores negativos, como también lo causan bisulfatos que se descomponen en la calcinación.

Reactivos.

Ácido clorhídrico, 1-1 ($\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}$).

Solución de BaCl 0.4M.

Procedimiento.

Colocar 5mL de muestra tomada de efluente y llevar a 150 mL con agua destilada.

Ajustar el pH en 4.5-5 agregando HCl .

Calentar la solución a ebullición y añadir 25 mL de solución de BaCl caliente.

Digerir el precipitado al menos 2 horas a más de 80°C por debajo

de la temperatura de ebullición.

Filtrar en caliente en un papel de poro fino y de calcinación sin cenizas (Whatman ashless 40).

Lavar el precipitado con agua caliente para eliminar los cloruros.

Calcinar el precipitado a 800°C por 1 hora y pesar.

Algoritmo de calculo:

$$\frac{\text{mg SO}_4^{2-}}{\text{L}} = \frac{\text{mg BaSO}_4}{\text{mL de muestra}} \cdot \frac{\text{PM SO}_4^{2-}}{\text{PM BaSO}_4} = \frac{\text{mg BaSO}_4 \cdot 411.6}{\text{mL de muestra}}$$

Esta prueba se realizó dos veces por semana.

SULFUROS.

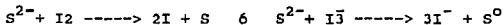
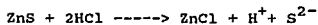
El método empleado fue la precipitación con acetato de Zinc para la posterior valoración del H_2S por el método iodométrico [1].

Fundamentos.

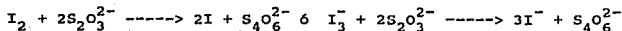
La prueba se divide en dos partes; una consiste en la separación de los sulfuros de la muestra (evitando así interferencias de tiosulfitos o ioduros y la presencia de algunas sustancias coloridas) y la otra en la determinación de los sulfuros.

El zinc forma con el sulfuro, en medio básico, un precipitado muy poco soluble (kps 8 E-25 [2]).

En la segunda parte, el precipitado de sulfuro de zinc es disuelto en medio ácido con la presencia de iodo, con quien reacciona el sulfuro siendo reducido a azufre.



El iodo remanente puede valorarse con tiosulfato de sodio para conocer la concentración de sulfuros.



Como indicador para esta valoración se puede emplear una solución de almidón².

Reactivos.

Solución estandar 0.025N de iodo³ que se prepara disolviendo de 20 a 25 g de ioduro de potasio (KI) junto con 3.2g de I₂ y llevando a 1L para posteriormente estandarizarla con la solución estandar de tiosulfato de sodio.

Solución estandar 0.025N de tiosulfato de sodio (Na₂S₂O₃).

Solución 2N de acetato de zinc, Zn(CH₃COO)₂.

Solución 6N de NaOH.

Solución 6N de HCl.

Procedimiento.

Tomar una muestra de 2 mL, se deposita en un frasco para DBO previamente lleno a 3/4 con agua.

Añadir 2 mL de acetato de Zinc.

Llenar a tope con agua, se agita suavemente y se deja reposar 30 minutos.

Filtrar decantando primero el sobrenadante empleando un papel filtro de fibra de vidrio para evitar el arrastre de partículas de papel.

Depositar el precipitado en un vaso empleando para ello un máximo de 100 mL de agua.

Pasar a un matraz Erlenmeyer, disolver el precipitado y añadir en este orden 5mL de solución estandar de iodo y 3mL de solución de

²Para funcionar como indicador de la presencia de iodo, una solución de almidón debe de calentarse para que la beta-amilasa, una de las sustancias que se producen, pueda formar un complejo azul con el iodo en presencia de ioduros.

³En realidad es una solución estandar de I₃.

HCl.

Valorar con tiosulfato de sodio. El indicador (almidón) se agrega cuando el color debido al iodo ha disminuido de tal forma que se presume cercano el punto de equivalencia de la valoración; que se determina cuando el indicador vira de azul a transparente.

Algoritmo de cálculo.

$$\frac{\text{mg de S totales}}{L} = \frac{(A * B) - (C * D) * 16000}{\text{mL de muestra}}$$

A = mL de la solución de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

B = N de la solución de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

C = mL de la solución de I_2 .

D = N de la solución de I_2 .

Esta prueba se realizó tres veces por semana.

Análisis de gases.

Para determinar la composición de los gases se empleó un cromatógrafo que permite distinguir entre CO_2 , CH_4 y N_2 . Este instrumento carecía de integrador para determinar el área correspondiente a cada compuesto, por lo que la determinación de la composición se efectuó mediante una correlación entre la altura del pico y el volumen inyectado de cada compuesto. Una correlación adecuada fue el inverso de la fracción en volumen del componente contra el inverso de la altura del pico. Con este procedimiento es posible obtener correlaciones (sin tendencia a presentar curvatura) con coeficientes de correlación de 0.9997.

Debido a la diferencia de temperaturas entre el gas de las muestras procedente de los reactores anaerobios (35°C) y la del

gas empleado para determinar la correlación fue preciso normalizar los resultados. Esto se realizó considerando que el metano y el bióxido de carbono suman el 100% de la muestra. Esto se hizo así debido a que son los únicos dos gases producidos en cantidades apreciables por los reactores anaerobios (la concentración de H_2S siempre será menor a 5%).

Esta prueba se realizó diariamente cuando había disponibilidad del cromatógrafo.

Esporádicamente se realizó la determinación de la presencia de ácido sulfhídrico en el gas. Para ello se empleó una variante del método utilizado en la determinación de sulfuros en el efluente líquido:

Procedimiento.

Se colecta en una ampayeta de vidrio de dos vías con septo la muestra de gas.

Se inyecta HCl e Iodo en exceso.

El líquido obtenido se pasa a un matraz y se valora el exceso de iodo con tiosulfato de sodio empleando almidón como indicador.

El volumen de la ampayeta (determinado con precisión: se llena de agua una temperatura conocida, se pesa así la ampayeta llena y vacía, finalmente en base a la diferencia de pesos y a la densidad del agua se calcula el volumen de la ampayeta) y las condiciones de temperatura y presión (303K, 585mmHg) de la muestra permiten conocer la cantidad de moles presente en la muestra y a partir de ello la fracción mol de H_2S en el gas.

SÓLIDOS.

La materia orgánica se puede presentar suspendida o disuelta en un

agua residual. La determinación de los residuos sólidos totales, que incluyen tanto los sólidos disueltos (no filtrables) y los suspendidos (filtrables al menos en parte) se realiza pesando una muestra secada a una temperatura definida. La temperatura de secado permite diferenciar entre diferentes clases de compuestos. Muestras secadas a temperaturas entre 103 y 105°C, pierden el agua no ocluida o el agua de cristalización, CO₂, además de materia orgánica en pequeñas cantidades.

A temperaturas de 180[±]2°C se pierde la mayor parte del agua ocluida. El agua de cristalización generalmente no se elimina, alguna parte de la materia orgánica se pierde por volatilización. Los bicarbonatos han sido transformado en carbonatos y estos parcialmente convertidos en óxidos y sales con pérdida de CO₂. Algunos cloruros y nitratos se han perdido también.

Las muestras calcinadas a 550°C han perdido toda la materia orgánica, toda el agua así como una mayor proporción de todos los compuestos inorgánicos perdidos a 180°C, por esto la diferencia de pesos entre una muestra secada a 105°C y a 550°C se relaciona con la cantidad de materia orgánica presente en la muestra, aunque bajo la influencia de todos los compuestos inorgánicos que se volatilizan.

Procedimiento empleado.

Sólidos totales.

Lavar, secar y poner a peso constante una cápsula de porcelana ⁴.

⁴Para poner a peso constante una cápsula, se coloca en una mufla al menos 1/2 hora a 550±50°C, se deja enfriar hasta que alcance la temperatura ambiente, se pesa y se guarda en un desecador hasta su uso. Cuando se emplea papel filtro de fibra de vidrio se procede de igual forma.

Tomar 5 mL de muestra y depositarla en la cápsula de porcelana.
 Secar la muestra (al menos 2 horas a 105°C) en la estufa, enfriar en el desecador hasta temperatura ambiente y entonces pesar.
 Calcinar la muestra a 550°C en la mufla durante media hora, enfriar en el desecador hasta temperatura ambiente y entonces pesar.

Sólidos volátiles.

Poner a peso constante un disco de papel filtro de fibra de vidrio (Whatman GF/A).

Tomar 5 mL de muestra y filtrarla a través del papel de fibra de vidrio.

Secar la muestra (al menos 2 horas a 105°C) en la estufa, enfriar en el desecador hasta temperatura ambiente y entonces pesar.

Calcinar la muestra a 550°C en la mufla durante media hora, enfriar en el desecador hasta temperatura ambiente y entonces pesar.

Algoritmos de cálculo:

Sólidos totales totales	STT	mg / L
-------------------------	-----	--------

$$STT = (p_{105C} - p_{CTE}) * 1000 * (1 / M)$$

Sólidos totales fijos	STF	mg / L
-----------------------	-----	--------

$$STF = (p_{550C} - p_{CTE}) * 1000 * (1 / M)$$

Sólidos totales volátiles	STV	mg / L
---------------------------	-----	--------

$$STV = (p_{105C} - p_{550C}) * 1000 * (1 / M)$$

Sólidos suspendidos totales	SST	mg / L
-----------------------------	-----	--------

$$SST = (p_{105C} - p_{CTE}) * 1000 * (1 / M)$$

Sólidos suspendidos fijos	SSF	mg / L
---------------------------	-----	--------

Sólidos suspendidos volátiles SSV mg / L

Donde:

p105C es el peso (mg) después de haber desecado la muestra a 103-105°C.

p550C es el peso (mg) después de haber desecado la muestra a 550°C.

M es el volumen de la muestra (mL).

APENDICE 2

RESULTADOS EXPERIMENTALES

Las tablas que se presentan corresponden los análisis efectuados en forma periódica para cada reactor indicando el día de su realización. Los análisis y lecturas fueron los siguientes:

Parámetro	Clave	Unidades
pH	pH	sin
Alcalinidad	ALC	mg CaCO_3 / L
Volumen de gas producido en condiciones normales: 273.15K, 1 atm.	GASn	mL / día
Concentración de metano	CH4	moles CH_4 / mol
Concentración de Bióxido de carbono	CO2	moles CO_2 / mol
Demanda química de oxígeno Total	DQOt	mg DQOt / L
Demanda química de oxígeno Soluble	DQOs	mg DQOs / L
Sólidos totales totales	STT	mg / L
Sólidos totales fijos	STF	mg / L
Sólidos totales volátiles	STV	mg / L
Sólidos suspendidos totales	SST	mg / L
Sólidos suspendidos fijos	SSF	mg / L
Sólidos suspendidos volátiles	SSV	mg / L
Sulfatos	SO4	mg SO_4 / L
Sulfuros	S-2	mg S^{-2} / L

Todos los análisis se realizaron por duplicado en base a los Métodos estandar [1].

Análisis no realizados con periodicidad (como la concentración de H_2S en el gas) se reportan en el lugar oportuno.

REFRATOR GASOL testip.

DIA	Q	pH	ALC	GASn	CH4	CO2	DQ0t	DQ0s	STT	STF	STV	SST	SSF	SSV	S04	S-2
1	285			1280	0.925	0.075	7891	5371								
2	230			687.5	0.902	0.098										
3	300			1280			7388	5739								
4	255	7.08		995.7												258
5	350	7.24	3280	1565	0.821	0.179										
6	570	6.86	2960	218.1	0.610	0.390										
7	635	6.62	2750	948.3	0.673	0.327	9974	8760							127.6	336.4
8	625	6.11		1470	0.649	0.351										
9	890	5.33	2300	995.7												
10	525	5.14	1710	237.1												
11	20	5.04	1730	0	0.723	0.277	12468	11519								259.2
12	200	5.75	2180	118.5	0.610	0.390										
13	130	5.39	1800	71.12			15675	14352	14.74	6.723	8.017					
14	190	5.42	2680	23.71												
15	230	5.96	2690	82.98			12314	11338							261.4	553
16	110	5.89		0												
17	0	5.5		0												
18	0			0			14157	14157								225.8
19	1000	5.893		0												
20				0			16992	15940								
21	120			166												
22	750			379.3	0.766	0.234	16806	15513								
23	250	6.71		450.4												
24	750			699.4												
25	650	7.1	4200	1008	0.933	0.067										
26	640	7.11	4260	1280												
27	200	7.13	4370	1660	0.921	0.079										
28	300				0.924	0.076										
29	275	7.37	5270		0.947	0.053										
30	650	7.54	2900	711.2												
31	690			948.3												
32	735	7.21	5340	1325	0.822	0.178	16502	14068								
33	575	7.3	5120	1375	0.931	0.069									168.8	
34	575	7.33	5360	1446	0.918	0.082	20150	20150								
35	650	7.34	5260	1541	0.897	0.103										
36	720	7.17	4500	1825	0.684	0.316										
37	900				0.779	0.221										
38	690	7	3780		0.780	0.220										
39	870	7.03	3520		0.741	0.259	12313	10522							679	
40	840		3100	2738	0.722	0.278										
41	870	6.89	3040		0.720	0.280	10231	10231							325.8	
42	635		2760		0.776	0.224			4.638	2.395	2.243				98.78	356.4
43	800				0.772	0.228										
44	810		2440		0.756	0.244										
45	745		2320		0.715	0.285										
46	785		2300		0.800	0.200	9687	11519							159.9	
47	750		2940													
48	790		2100		0.747	0.253	10000	6866	21.51	10.04	11.47				89.18	
49	760	6.74	2160		0.769	0.231									209.9	
50	830	6.8	2100		0.881	0.119	11896	10223							172.1	

REACTION	QAS	ALC	GAS	CH	CO2	DO01	DO05	STT	STF	STV	SST	SSF	SSV	S04	S-2	
DIA	Q	pH	ALC	GAS	CH	CO2	DO01	DO05	STT	STF	STV	SST	SSF	SSV	S04	S-2
51	740															
52	770				0.756	0.244										
53	745		2180		0.739	0.261	14583	9659							98.4	
54	810		2200	2774	0.715	0.285										
55	280		2160	2892	0.715	0.285	9091	8727	22.59	10.05	12.54	3.04	0.77	2.27	190.6	
56	925		1360													
57	870	6.52	2380		0.878	0.122	15283	9245								
58	930	6.56	2220		0.909	0.091										
59	0	6.37		569												
60	730				0.945	0.055	10566	10377								
61					1399	0.690	0.310									
62	665	6.09			1588	0.769	0.231	12406	10150						79.97	
63	740	6.34	920		1991	0.765	0.235									
64	710	6.55	2900		2608	0.714	0.286	11296	9815						70.75	
65	540		4760													
66	590	6.81			2039	0.837	0.163									
67	340		3420		0.795	0.205	10701	9594								
68	510	7	1920		0.873	0.127										
69		7	2020		1802	0.747	0.253	20926	8889							
70	270	6.97	2060		1422	0.773	0.227									
71	500	6.68	2200		1991	0.691	0.349									
72	910				3082	0.710	0.290								93.79	
73	680				2134											
74	590	6.9	2660		2015	0.731	0.269	3521								
75	610	6.88	3000		2086	0.751	0.249									
76								7308	7308						93.79	
77	900	7.04	2800		3082	0.809	0.191									
78	780	7.04	2600		2086	0.753	0.247	7333	1333						153.7	
79	930	6.83			1778	0.679	0.321									
80	1000	6.42			1897	0.637	0.363									
81	580	7.1	1900		1280			5882	3529						84.38	
82	870	6.46	2400		1517	0.800	0.200									
83						0.690	0.310	14000	8000							
84			1980			0.602	0.398								66.14	
85	470		2760	829.8	0.774	0.226								226.4	158.3	
86	300	7.13			1233	0.909	0.091									
87	800	6.8			1375	0.694	0.306									
88	830	6.52			1422	0.700	0.300							407.5		
89	830	6.6	2580		1328	0.681	0.319									
90	750	6.35	1900		1256	0.823	0.177	14780	7547		11.11	4.84	6.27	2.31	0.74	1.37
91	820	6.76	2360		1636	0.781	0.219									536
92	770	6.54			1636	0.754	0.246	9627	9006	10.91	7.28	3.63	2.5	0.9	1.6	407.5
93	855	6.38			1754	0.298	0.702								1161	
94	810	6.44			2015	0.725	0.275									
95	840	6.68	2620		2205	0.725	0.275	10870	11180						596.8	
96	670	6.63	2080		2039				17.42	5.86	11.56	2.91	0.72	2.19	472	
97	780	6.68			1731			8537	9451							
98	840	6.5	2600													560
99	800	6.5			2134	0.660	0.340			5.86					181.1	
100	635	6.73			2063											

Row	Q	pH	ALC	GA5n	CH4	CO2	DQ0t	DQ0s	STT	STF	STV	SST	SSF	SSV	S04	S-2
DIA	Q	pH	ALC	GA5n	CH4	CO2	DQ0t	DQ0s	STT	STF	STV	SST	SSF	SSV	S04	S-2
101	800	6.61					12112	10559								
102	840	6.82	2740	2513	0.720	0.280			21.75	15.68	6.07	1.9	0.74	1.16	333.4	
103	730	6.8	2720	1660			11212	10606								92.8
104	500	6.63	2220	1565												
105	920	6.24			0.832	0.168			12.72	5.26	7.46	2.87	0.77	2.1		232
106	720	6.48			0.800	0.200	11765	10000							74.09	
107	700	6.38														
108	870	6.36	2060		0.853	0.147										
109	820	6.36	2600		0.787	0.213			10.92	4.31	6.61	2.25	0.5	1.75	279.9	289.6
110	800	6.39	2020		0.844	0.156	10671	7622								
111	820	6.4	2000													
112	900	6.29	1900	3732	0.670	0.330			9.81	3.98	5.83	1.72	0.47	1.25		203.2
113	730	6.25	1920	3035			8720								251.1	
114	740	6.28														
115	720															
116	900	4.92	1120		0.656	0.344			11.49			2.542				
117	690	4.93					17540	11700								203.2
118	780	4.94		521.6												
119	670	5.09	1620	521.6	0.802	0.198			13.04	6.42	6.62	1.93	0.47	1.46	465.1	289.6
120	620	4.99	2100	474.2	0.829	0.171									835.5	
121	620	5.16	1820	853.5	0.864	0.136										
122	870		663.8													
123	920	5.14		497.9			16670	15230	18.17	6.72	11.45	6.57	1.69	4.88		
124	900	5.26	2260	853.5	0.853	0.147	1E+05	8540							354	289.6
125	600	5.3	1900	474.2												
126	600	5.39	2440	1114	0.836	0.164			16.13	7.59	8.54	3.33	0.91	2.42		155.2
127	660	5.4	2100	995.7			11760	6470							419.8	
128	700	5.54	2160	1660					15.83	6.6	9.23	4.33	1.22	3.11		
129	625			1470			15630	14380								
130	875	6.38	2420	1660												
131	815	6.56	3260	1233			10980	12200							823.2	462.4
132	710	6.65		1043												
133	900	7.7	3840	1422	0.961	0.039			16.36	6.23	10.13	4.5	1.25	3.25		318.4
134	735	6.46	3180	1944	0.844	0.156	21760	15290							271.7	
135	620			2276												
136	955															
137	900	6.88	2900	2181			21000	18500								
138	760	6.75		2181	0.821	0.179			15.06	10.25	4.81	5.33	1.38	3.95	255.2	147.7
139	970															
140	480	7.15	4240	3058	0.860	0.140			14.23	7.46	6.77	4.4	1.18	3.22		189.2
141	790	7.34	4460	1517												
142	940	7		2323												
143	860	6.71		2086												
144	835	6.94	3380	1660			8540	9760								
145	620			1778					12.72	7.77	4.95	2.42	0.82	1.6		
146	730			2181												
147	775	6.83	2920	237.1			11080	12070	12.35	5.7	6.65	1.77	0.49	1.28	489.8	78.59
148	665	6.83	3180	1446			8420	21430								
149	550	7.45	4560	2181			5750	7500								
150	570				0.778	0.222										

Row	Reactor	WDB	Q	pH	ALC	GASn	CH	CO2	DQ0t	DQ0s	STT	STF	STV	SST	SSF	SSV	SO4	S-2
151	600	6.97	4470															
152		6.79							9310	6370								
153	850	6.98					0.829	0.171			11.48	5.63	5.85	2.7	0.8	1.9	341.6	18.69
154		6.8				4149	0.759	0.241										
155							0.807	0.193										
156	900	6.83					0.754	0.246										
157	830	6.5					0.722	0.278										
158	925	6.9									9.84	3.72	6.12	3.16	0.76	2.4	123.5	
159	885	6.76	2520			1517	0.623	0.377	25290	14290								120.1
160	840	7.06				2181	0.762	0.238			37.78	11.13	26.65	32.56	7.35	25.21		
161	849	7.12	4020			2513	0.759	0.241									168.8	368.9
162	800	6.49	3240				0.621	0.379										
163	850								37500	3000								
164	975																	
165	980	6.35				2039			9410	6930								
166		7.34					1470	0.840	0.160		12.37	5.47	6.9	7.14	1.97	5.17		
167	635	7.02	3570					0.748	0.252									
168	733	6.8				2584	0.617	0.383										
169	685	7.12	3660				0.773	0.227										
170	760	6.88					0.617	0.383										
171	885	6.71					0.571	0.429										
172	830	6.51	3600				0.573	0.427										
173	815	6.72	3300														265.4	
174	720	6.58	3030				0.607	0.393									242.8	
175		6.9	3180				0.623	0.377	32210	3850								94
176	660	6.51					0.611	0.389			27.1	8.98	18.12	22.53	5.86	16.67	107	
177	710						0.648	0.352										
178	775	6.88				2039	0.558	0.442										
179	805	6.55	3060				0.637	0.363									296.4	
180	500	6.82	2075			1660	0.696	0.304	41430	6670	11.65	4.38	7.27	5.77	1.14	4.63	203.8	
181	680		2875			2715	0.501	0.499										
182	950	6.4				3189	0.589	0.411	39900	6730	17.67	6.15	11.52	13.12	3.32	9.8	143.7	
183	1280	6.34	2800			166	0.517	0.483	6130	2830								
184	1100	6.5	2425			2466	0.531	0.469										
185	1280	5.36					0.494	0.506										
186	1305	5.48	1400			1660	0.506	0.494										
187	1290	5.19	1650			758.6	0.525	0.475	13430	10190	13.27	8.01	5.26	3.89	0.83	3.06	164.6	155
188	1525		1025				0.411	0.589										
189	1425	5.18	1650			37.93			48600	32710	14.49	6.48	8.01	3.58	0.94	2.64	166.2	
190	1240	5.38				711.2	0.475	0.525	27620	30000								
191	1150	5.36				379.3	0.524	0.476										
192	1180	5.38				474.2												
193	1200		3800			142.2	0.215	0.785	20180	15700								
194	1150	5.44	3900								17.84	7.14	10.7	6.78	1.67	5.11	279.9	188.8
195	1355	5.55				71.12	0.648	0.352										
196	850	5.72	4350				0.466	0.534			15.21	6.79	8.42	2.38	0.22	2.16	209.9	173.8
197	870	5	2100															
198	485	5.45				0												
199	450	5.22					0.642	0.358										
200	550	5.24	5300			355.6	0.861	0.139	16800	15260								

Reseller DAS-61 In Situ

DIA	Q	pH	ALC	GASn	CH4	CO2	DO0t	DO0s	STT	STF	STV	SST	SSF	SSV	S04	S-2
200	550	5.24	5300	355.6	0.861	0.139	16800	15260								
201	400	5.68		711.2												200.1
202	640	6.42	4675	711.2			17180	15890								
203	740	6.95	5325		0.733	0.267										
204	650	5.32	3000	237.1												
205	580	6.77		104.3	0.722	0.278										
206	720	6.77		948.3												
207	870	6.93	3483	1091												
208	655	6.92	1433	1138												
209	575	6.64	3650	725.5												
210	650	6.89		1185												
211							12940	12860								
212	450	6.78	3833	1162												
213	385	6.57		450.4												
214	740	7.1	3333	853.5												
215	720	7.37		758.6												177.2
216	595	7.01	4017	806.1												
217	535	7.23	3417													
218	610	7.32		1612	0.610	0.390										
219	575	7.33		1399	0.614	0.386										
220	710	7.25		1778	0.616	0.384										
221	850	7.11	3583	1897	0.607	0.393										
222	630	7.18	3642	1565	0.610	0.390	25000	10500	25.88	8.73	17.15	21.49	5.26	16.23		469.6
223	613	7.16	3467	2608	0.636	0.364	20100	10100							1239	
224	150	7.22		1328	0.485	0.515			128.6	111.2	17.47	19.14	4.65	14.49		476.4
225	590	7.17	3425	2418	0.567	0.433										
226	520		3558	2134												
227	700	7.02					24700	8200								
228	990	6.72					24250	10100								
229	750	6.67	3617													965.6
230	685	6.8	3825	3414			30600	9700								
231	750	6.93		2513					32.17	10.35	21.82	27.58	6.76	20.82		496.8
232	640	6.95	3500	2987												
233	685	6.92	3683				31660	10210								
234	850	7.17	3708				37030	15700								
235	780	6.7	3267	3841												
236	750	6.68		2110											32.93	462.8
237	500	6.85	2700	2466												
238	625	6.9	2867	4078			14640	11220								
239	600	6.78	2700	3177												374.4
240	680	6.84		3153			13150	7470								
241	895	6.78		2679												
242	890	6.53														
243	670	6.66	3117													177.2
244	940	6.64	2533	3295												
245	715	6.894														
246	640	6.75					12400	11500								
247	725			0.617	0.383											
248	955	6.85	2800	0.575	0.425											
249	780	6.873	2200	0.565	0.435											
250	980	7.22					10120	9520								177.2

Reactor	Q	pH	ALC	GASn	CH4	CO2	DQ0t	DQ0s	STT	STF	STV	SST	SSF	SSV	S04	S-2
251	750	7.23	3017		0.617	0.383										
252	800	6.92			0.637	0.363										
253	780	6.82					10560	9160								
254	755	6.84			0.565	0.415										
255	710	6.68		2134	0.608	0.392										
256	780	6.65	2367	1707	0.598	0.402										
257	690	6.71	2850		0.538	0.462	11610	12010								138.8
258	730	6.687			0.591	0.409										
259	700	6.67	2833	1019			34390	10280								
260	720	6.91		2429												829.6
261	660	6.89		3470	0.560	0.420										
262	800	6.78		4979	0.521	0.479										
263	760	6.72		4258			9920	10910								
264	970	6.64		4528												
265	940	6.63		3943			11860	11070								
266	670	6.88	2600	3808					13.94	6.21	7.73				1.24	
267	790	6.52	2317	4506	0.511	0.489										
268	740	6.54	2350	3762												396.3
269																
270	990	6.44	2717	3470			10710	10520								
271	900	6.34	2333	3560												
272	705	6.46	2333	2388	0.926	0.074										225.8
273	755	5.82	2867	1059	0.270	0.730	41340	14570	15.43	6.5	8.93	1.36	0.45	0.91	98.78	
274	540	6.24		1915	0.419	0.581	17840	16600								322.6
275	645	4.58		698.4												
276	610	4.7	2783													
277			6.48	4050												
278	770	6.87		1183	0.800	0.200									82.32	188.9
279	565	6.92	4750	1229	0.699	0.301			23.14	11.37	11.77	2.31	0.69	1.62		
280	630	6.7	4383	2504	0.548	0.452	22100	20520								262.7
281	600	6.5	4683	2686	0.591	0.409										
282	500	6.32		2048	0.572	0.428										
283		6.5		1320			20720	19720								

REACTOR UASB2 prueba

DIA	Q	pH	ALC	Gasn	CH4	CO2	DQOt	DQOs	STT	STF	STV	SST	SSF	SSV	S04	S-2
1	665			2109	0.840	0.160	10942	8820								
2	750			1359	0.850	0.150										
3	740			2514			11214	8245								
4	645	6.35	2440	1805												354.8
5	750	6.44	2350	2494	0.640	0.360										
6	750	6.38	2340	2575	0.640	0.370										
7	890	6.42	2300	2778	0.690	0.310	9655	10166								225.8
8	650	6.58		3082	0.710	0.280										
9	925	6.48	2610	1318	0.800	0.200										
10	410	6.61	2430	1967												
11	580	6.45	2400	2433	0.700	0.300	13481	8481								263.8
12	555	6.84	2500	2149	0.720	0.265										
13	700	7	2430	2839			13029	12037	10.98	4.924	6.058					
14	490	6.84	2700	2332												
15	745			2129			9469	11338								608.3
16	785	6.82		2940												
17	585	6.39		1764												
18	750			2312			11386	9363								175.1
19	340			4197												
20							11353	9474								
21	780			2251												
22	925			2656	0.628	0.372	5856	10038								
23	570	6.53		2555												
24	550			1865												
25	670	6.67	2440	2210	0.695	0.305										
26	630			1703												
27	760	6.39	2440	2555	0.714	0.286										
28	490	6.61		1663	0.725	0.275										
29	1000	6.87	2770	3995	0.908	0.092										
30	500	6.7	2400	2474												
31	1000			1257												
32	845	6.32	2480	2656	0.596	0.404	11103	10114								
33	765	6.66	2320	3285	0.741	0.259										
34	780	7.53	2520		0.750	0.250	10602	10150								
35	590	7.02	2680		0.891	0.109										
36	680	6.88	2420		0.976	0.024										
37	1000			4824	0.905	0.095										
38	850	6.69	2120	2911	0.980	0.020										
39	805	6.65	2220	4986	0.962	0.038	10522	9627								683.6
40	815			2240	0.976	0.024										
41	830	6.77	2260	2830	0.958	0.042	11538	9077								252.1
42	580			2100	0.965	0.035			14.23	1.96	12.27					347.2
43	760			2668	0.964	0.036										
44	700		2120	2938	0.970	0.030										
45	600		2120		0.962	0.038										
46	790		2160		0.963	0.037	11172									155.3
47	930		2460	2480												
48	1000		2220		0.881	0.119	10000	6866	22.98		10	12.98				107.6
49	695	7.17	2260		0.975	0.025										
50	620	6.99	2200		0.976	0.024	8736	8178								162.9
51	620															89.18
52	620				0.961	0.039										
53	620		2640	3342	0.856	0.144	9470	7955								89.18

REACTOR UN5B2 prueba																
BIA	Q	pH	ALC	GASe	CH4	CO2	DQ01	DQ05	STT	STF	STV	SST	SSF	SSV	SQ4	5-2
54	310		1740													
55	700	6.94	2550		0.917	0.083	8182	7636	22.76	10.51	12.25	4.66	1.05	3.61		112.2
56	800		2050													
57	770	7.11	2680		0.969	0.031	10189	6604								
58	830	7	2620		2345	0.958	0.032									
59	820															
60	660	7.24			2193	0.883	0.117	11698	7925							116.8
61						0.974	0.026									
62	610				2019	0.976	0.024	9211	9586							116.8
63	670	7.13				0.974	0.026									
64	660	7.06	1700		2019	0.944	0.056	8148	3704							107.6
65	680	7.24			2323											
66	580					0.978	0.022									
67	630		3160		2258	0.975	0.025	6642	4797							
68	660	7.29	2100		2519	0.962	0.038									
69		7.82	1600			0.973	0.027		7778							
70	520	7.35	1900			0.978	0.022									98.4
71	160	7.73	2040			0.973	0.027									
72	610				2236	0.980	0.020									98.4
73	530															
74	550	7.19	3140			0.967	0.033	5986	5986							107.6
75	640	7.3	3400		2106	0.960	0.040									
76						0.832	0.168	6538	4231							107.6
77	630	7.63	3060		2779	0.972	0.028									
78	880	7.63	2920		2345	0.974	0.026	5333	3333							149.1
79	1000	7.33			2280	0.954	0.046									135.3
80	0	6.42				0.973	0.027									
81	670	7.03	2100			0.851	0.149	3529	4118							135.3
82	775	7.32	2700		2286	0.980	0.020									38.5
83						0.957	0.043	3333								425.6
84			2640			0.963	0.037									38.5
85	520		2780		2286	0.924	0.076									425.6
86	200	7.35				0.948	0.052									
87	765	7.29			2221	0.973	0.027									480
88	630	7.38			2125	0.800	0.200									
89	750	7.29	2600		2093	0.976	0.024		14.47	5.02	9.45	2.74	0.83	1.91		480
90	700	7.1	2100			0.976	0.024	5346	1572							
91	500	7.68	2800		2221	0.983	0.017								333.4	296
92	760	7.28			1835	0.976	0.024	7143	6522	9.18	6.4	2.78	2.07	0.63	1.44	
93	640	7.15			3058	0.965	0.035									
94	740	7.33			3058	0.981	0.019									472
95	850	7.32	3180		3348	0.971	0.029	12733	10557						1247	
96	520	7.28	2480		2318				11.29	4.87	6.42	2.26	0.63	1.63		472
97	700	7.35			1803			4573	1829							
98	740	7.25	3020		2930	0.978	0.022								930.2	560
99	760	7.23			2833	0.976	0.024			5.46						
100	665	7.19			3123											

REACTOR UASB2 prueba

DIA	Q	pH	ALC	GasN	CH4	CO2	DQOt	DQOs	STT	STF	STV	SST	SSF	SSV	SO4	S-2
101	775	7.21		3058			8696	6522								155.2
102	830	7.58	3160	3477	0.974	0.026			11.49	5.74	5.75	1.78	0.57	1.21	559.8	
103	800	7.39	3300	2672			8182	8182								16
104	260	7.54	2480													
105	670	7.28		2575	0.972	0.028			11.18	5.33	5.85	2.71	0.77	1.94	679.1	155.2
106	660	7.28		2865	0.982	0.018	17059	5294								
107	650	7.22		3058												
108	920	7.22	2680		0.973	0.027										145.6
109	750	7.18	2960		0.974	0.026			11.95	5.21	6.74	5.03	1.36	3.67	148.2	212.8
110	740	7.09	2560		0.972	0.028	9451	5183								
111	750	7.11	2500	3638												
112	830	7	2500	3638	0.971	0.029			9.59	4.94	4.65	2.49	0.8	1.69	172.9	145.6
113	660	7	2640	3090			5810	4940								241.6
114	680	7.01		3606												
115	650			2736												280
116	560	7.09	2380		0.974	0.026			8.78			2.71			135.8	
117	450	7.1		2236			5850	3510								241.6
118	760	7.23		2432												
119	790	7.27	2480	5840	0.974	0.026			7.94	4	3.94	1.83	0.36	1.47		280
120	630	7.15	2600	3278	0.960	0.040										164.8
121	640	7.03	2700	3365	0.960	0.040										
122	950			5623												139.9
123	830	6.94		3691			5170	5720	7.93	3.23	4.7	2.5	0.43	2.07	189.3	145.6
124	720	7.11	2400	1585	0.966	0.034	3050	610								164.8
125	660	7.45	1900	3474												
126	630	7.16	2520	3300	0.973	0.027			13.09	5.19	7.9	7.7	1.69	6.01		145.6
127	640	7.23	2640	2063			2940	590							600.9	1672
128	650	7	2600	4473												
129	640			4559				3130								510.4
130	875	7.34	2800	4494												131.7
131	770	7.41	2500	4581			8540	4270	35.28	9.95	25.33	30.76	7.14	23.62		1672
132	725	7.27		3213												
133	790	7.8	2520	3365	0.960	0.040			36.4	9.82	26.58	25.59	5.79	19.8		510.4
134	795	7.28	2340	6101	0.686	0.314	18240	5880							798.5	313.6
135	750			5015												
136	830			5059	0.827	0.173										253.7
137	750	7.35	3000	3409			26000	9000								209.9
138	870	7.35		3257	0.965	0.035			23.32	13.95	9.37	17.94	4.47	13.47		313.6
139	878			3083												
140	540	7.59	2100	3235	0.962	0.038			23.68	7.89	15.79	18.1	4.79	13.31		253.7
141	965	7.98	2340	1824												209.9
142	825	7.39		3192												
143	760	7.33		2909												161.5
144	670	7.34	2560	2909			4270	610								
145	680			2827					9.92	4.35	5.57	5.2	1.54	3.66		
146	740			2012												
147	695	6.95	1960	1893			6400	8.59	4.08	4.51	1.41	0.41		1		161.5
148	635	7.41	2500	3234			11220	3320								135.8

REACTOR UASB2 prueba

DIA	Q	pH	ALC	GASn	CH4	CO2	DQ01	DQ0s	STT	STF	STV	SST	SSF	SSV	S04	S-2
149	52	7.92	2550	2324			9250	2000								101.6
150	525			1390	0.981	0.019									366.3	
151	550	7.48	2910	2108												
152		7.49					5890									
153	625	7.21			0.976	0.024			7.44	3.86	3.58	1.24	0.36	0.88		101.6
154		7.3		3402	0.977	0.023										
155					0.957	0.033										345.9
156	850	7.27		3499	0.971	0.029									164.6	
157	725	7.14		3698												
158	770	7.17		3073					7.25	3.16	4.09	0.73	0.5	0.23		
159	710	7.35	1950	2959	0.889	0.111	6250									120.1
160	705	7.65		3727					9.98	3.9	6.08	4.58	1.33	3.25		
161	705	7.46	2460	2816	0.951	0.049									90.55	345.9
162	635	7.19	2850	2475	0.972	0.028										
163	740			2646			3000									
164	825			2361												123.5
165	800	7.41		4239			5450	4950								
166	750	7.19		3414	0.960	0.040			10	4.28	5.72	5.23	1.54	3.69		
167	605	7.5	2880	2873	0.980	0.020										141.4
168	650	7.14		3101	0.951	0.049										
169	615	7.31	3690	2987	0.974	0.026									374.6	116.6
170	650	7.28		3044	0.973	0.027										
171	700	7.26		3357	0.977	0.023										
172	735	7.1	3780	3642	0.955	0.045										
173	730	7.84	3150	3471												141.4
174	635	7.42	3480	3073	0.945	0.055										124.9
175		7.22	3030	3670	0.875	0.125	3370	3850								116.6
176	580	7.18		3755	0.685	0.315			6.73							155
177	625			3044	0.968	0.032									148.2	
178	690	7.3		3215	0.944	0.056										
179	640	7.29	2730	4011	0.858	0.142									312.8	
180	390	7.61	2925		0.975	0.025	8570	6190	29.28	25.88	3.4	1.26	0.37	0.89		124.9
191	320		1950	3585												188.8
182	1020	7.12		4865	0.903	0.097	7210	2400	36.17	12.49	23.68	35.79	10.96	24.83	172.9	155
183	1400	6.88	2875	6344	0.662	0.338	32550	1420								335.4
184	1160	7.1	2775	6031	0.952	0.047										
185	1460	7.06		7681	0.929	0.071										
186	1400	6.96	2500	6942	0.889	0.111									395.1	
187	1485	7	3050	6856	0.940	0.060	27310	3240	19.65	7.49	12.36	15.1	4.05	11.05		188.8
188	1700		3025	8791	0.907	0.093										316.6
189	1510	6.77	2375	9592			34580	5610	21.06	12.58	8.48	17.05	4.27	12.78		185
190	1360	6.98		6686	0.934	0.066	40950	8570							135.8	
191	1300	7.1		6458	0.943	0.057										
192	1390	7.07		7454	0.906	0.094										
193	1300		3275	6486			5400								41.16	
194	1380	7.11	2300	7141					16.44	5.45	10.99	10.68	2.37	8.31		316.6
195	1680	6.73		9018	0.958	0.042										218.9
196	1150	7.15	5025	4324	0.973	0.027			30.8	9.13	21.67	18.82	4.16	14.66		185
197	900	5.1	975	1679											168.8	
198	465	5.1		654.3												

Reactor	QASB2	probe	CHN	CO2	DQ01	DQ05	STT	STF	STV	SST	SSF	SSV	S04	S-2
DIA	Q	pH	ALC	6ASn										
199	560	4.98		227.6	0.993	0.007							218.1	
200	400	4.07	500		0.994	0.006	14690	11850						
201	510	5.34		569										218.9
202	890	5.12	3325	625.9			21530	19030						
203	544	5.35	3975		0.587	0.413								
204	685	6.49	2500	768.1										
205	575	5.31		483.6	0.514	0.486								
206	750	5.67		711.2										
207	940	6.02	3333	881.9									177.2	
208	700			3083	625.9									
209	575	6.14	4683											
210	845	6.33		597.4										
211							17250	13500						
212	620	6.16	4117											
213	435	6.13		369.8										
214	815	6.65	3750	341.4									211.2	
215	760	7.33		625.9									177.2	
216	610	7.23	3900	483.6									258.8	
217	530	7.4	3583											
218	750	7.64		1906										
219	625	7.73		2447										
220	805	7.89		3841										
221	890	7.84	3467	4182									911.2	
222	730	7.96	3242	2646			10300	9100	11.83	6.1	5.73	2.57	0.7	1.87
223	840	7.33	3250	3898			23400	9000					211.2	
224	700	7.13		3670					26.93	8.47	18.46	18.52	4.11	14.41
225	570	7.44	3108	4154									190.8	
226	630		3917	4182									98.78	
227	825	6.64		3901			24700	10200						
228	910	6.85		4407			24500	10500					503.6	
229	690	7.06	3717	4083									911.2	
230	640	7.09	3708	3701			33000	8900						
231	690	7.18		3497					30.07	7.39	22.68	28.28	5.19	23.09
232	640	7.04	3408	3436									190.8	
233	740	7.28	3208	3719										
234	930	7.27	3183	3942			9340							
235	720	6.91	3067	3275			13310						177.2	
236	675	5.31		1718									503.6	
237	0	7.41	2900	2587										
238	600	7.45	3850	2870			13120	9890					16.46	
239	540	7.48	3017	2527									469.6	
240	595	7.43		2729			12250	11950						
241	810	7.23		3457										
242	775	7.06		3416									170.4	
243	675	7.23	3833	3598									177.2	
244	825	7.21	3633	3942										
245	810	7.22		3857										
246	560	7.05		3249			11300	11100						
247	625			3878	0.967	0.033								
248	825	7.28	2800	4696	0.955	0.045								
249	680	7.3	2167	3794	0.880	0.120							166	

REACTOR 04562 portion

DIA	Q	pH	ALC	GASn	CH4	CO2	D004	D005	STT	STF	STV	SST	SSF	SSV	S04	5-2
250	725	7.79		4339			9330	8330								170.4
251	635	7.91	1867	6184	0.957	0.043										
252	700	7.3		4318	0.934	0.066										
253	670	7.22		5471	0.873	0.127	8570	7770								
254	680	7.11		4234	0.746	0.254										
255	630	7.46		3543	0.970	0.030										
256	700	7.33	2317	3836												
257	600	7.28	1833	3647			8270	7680								166
258	650	7.31		3899	0.932	0.068										202.8
259	600	7.14	1750	2977	0.934	0.066	18580									
260	640	7.09														822.8
261	580	7.36		3333	0.905	0.095										
262	750	7.18		4947	0.793	0.207										364
263	670	7.11		5220			7740	6650								
264	850	7.1		5262												506.9
265	825	7.75		5744			8300	7910								
266	580	7.16	3350	4570					11.35	5.08	6.27			2.52		
267	685	7.06	2800	4654	0.950	0.050										
268	690	6.95	2667	4842	0.872	0.128										202.8
269									11.84	5.42	6.42	0.88	0.17	0.71		
270	850	6.85	2150				8530	6750								741.9
271	780	7.19	2517	5492												
272	610	7.14	2483	4486	0.568	0.432										364
273	660	7.08	2933	4402	0.814	0.186	8460	9250	12.35	5.64	6.71	1.35	0.45	0.9		
274	640	7.25		5094	0.952	0.048	9750	7880								506.9
275	635	7.1		5073												
276	600	7.1	3583	4297												127.6
277	925	7.13	3117	7442	0.792	0.208			14.57	6.44	8.13	2.55	0.64	1.91		
278	780	7.17		5387	0.927	0.073										585.2
279	520	7.27	2167	3983	0.957	0.043	15260	8840	16.97	6.53	10.44	5.29	0.9	4.39		
280	680	7.18	2050	4863	0.937	0.063	13940	9760								741.9
281	640	7.26	3383	4193	0.932	0.068										148.2 129.1
282	530	7.15		3270	0.948	0.052										
283	400	7.2		2725			10960	9160								
284	580	7.25		3836	0.882	0.118										
285	230	7.38		2935	0.799	0.201	11510	11510	14.37	6.53	7.84	3.78	0.66	3.12		
286	700	7.24		5471	0.912	0.088										
287	830	7.23		4486	0.872	0.128	11310	9920	13.1	5.82	7.28	1.98	0.55	1.43		
288	525	7.63		4025	0.885	0.115	10120	5670								
289	640	7.2		5241	0.750	0.250	10910	9330	13.84	6.26	7.58	1.58	0.42	1.16		
290	676	7.32		4654	0.940	0.060	10600	10200								107

129.1

PROCENTAJE DE H_2S CONTENIDO EN EL GAS PRODUCIDO

DIA	UASB1	UASB2
92	2.75	0.43
160	2.3	0.51
186		0.4
250	2.41	
264		0.39