



APLICACIÓN DE PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA EN PLANTA PILOTO AL TRATAMIENTO DE LIXIVIADOS DE VERTEDERO

Pérez García, Gema; Primo Martínez, Óscar; Rivero Martínez, María J.; Ibañez Mendizabal, Raquel; Urtiaga Mendia, Ane; Ortiz Uribe, Inmaculada

Departamento de Ingenierías Química y Biomolecular, E.T.S.I.I. y T., Universidad de Cantabria, Avenida de Los Castros s/n, 39005 Santander (España), perezg@unican.es, primoo@unican.es, riveromj@unican.es, ibanezr@unican.es, urtiaga@unican.es, ortizi@unican.es

Resumen

En este trabajo se aborda el desarrollo de nuevas tecnologías de tratamiento de lixiviados de vertederos de residuos sólidos urbanos (RSU) basadas en Procesos de Oxidación Avanzada (POAs), capaces de eliminar amonio y compuestos refractarios al tratamiento biológico. Dentro de los POAs, se seleccionaron: 1) el proceso de oxidación Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$), intensificado con la integración de una etapa de ultrafiltración con membranas sumergidas; 2) la electrooxidación con electrodos de diamante dopado con boro (DDB). Ambas tecnologías fueron implementadas a escala de planta piloto in-situ en las instalaciones de tratamiento de lixiviados del vertedero de RSU de Meruelo (Cantabria). La caracterización físico-química muestra que se trata de un lixiviado maduro, con una concentración promedio de demanda química de oxígeno (DQO) de 2.000 mg/L, con un bajo índice de biodegradabilidad ($\text{DBO}/\text{DQO} = 0.1$), así como una alta presencia de nitrógeno amoniacal (1.000 mg/L) y de cloruros (1.500 mg/L). Dentro del amplio portafolio de resultados, se resalta que el proceso Fenton intensificado logró reducciones del 80 % de DQO y un significativo aumento de la relación DBO/DQO , lo cual mejoró la biodegradabilidad como paso previo al tratamiento biológico del lixiviado. La oxidación electroquímica con ánodos BDD destacó por su capacidad para la mineralización de la materia orgánica refractaria, con reducciones próximas al 100%, junto a la eliminación simultánea del amonio a través de reacciones electroquímicas de conversión del anión cloruro en cloro activo y la reacción de cloración del amonio.

Palabras clave: *lixiviados de vertedero, Fenton, electrooxidación, planta piloto*

1. Introducción

Los lixiviados de vertedero son aguas residuales de composición compleja e indeterminada que contienen, elevadas concentraciones de contaminantes orgánicos, nitrógeno amoniacal, metales pesados y cloruros, entre otros compuestos refractarios y tóxicos para el medio ambiente y la salud. Los tratamientos biológicos resultan ser los más económicos para eliminar la materia orgánica biodegradable, sin embargo, resultan inefectivos en el caso de lixiviados con una baja relación DBO/DQO o compuestos con una alta toxicidad. Los procesos de oxidación avanzada (POAs) se presentan como una alternativa para la mineralización de los compuestos orgánicos recalcitrantes presentes en los lixiviados por su elevada eficacia y velocidad de oxidación hacia todo tipo de contaminantes. Su integración con tratamientos biológicos o procesos físico-químicos tradicionales, con el fin de reducir costes y aumentar la eficacia global del tratamiento, es un campo de especial interés para mejorar la aplicabilidad de este tipo de tratamientos (Anglada et al., 2009a; Deng et al., 2006; Urtiaga et al., 2009; Roudi et al., 2015).

El proceso Fenton es uno de los POAs más comunes capaz de degradar contaminantes orgánicos de distintas corrientes de aguas residuales. Es una tecnología de fácil operación, no requiere de aportaciones elevadas y puede realizarse a temperatura ambiente. El proceso Fenton convencional utiliza H_2O_2 como agente oxidante y un catalizador de hierro (II) (Deng et al., 2006).

El tratamiento electroquímico no requiere de la adición de reactivos, solo necesita energía eléctrica para generar electrones, que promueven la generación de oxidantes a partir del agua y las especies en disolución. Los electrodos de diamante dopado con boro (DDB) aportan características diferenciales, entre las que destaca su amplia ventana electroquímica, que permite la generación de especies fuertemente oxidantes como son los radicales hidroxilo, que permiten la eliminación de contaminantes refractarios (Anglada et al., 2009b; Fernandes et al. 2015). A su vez, la oxidación electroquímica del cloruro para formar cloro activo, permite la eliminación del nitrógeno amoniacal.

El objetivo de este trabajo es mostrar la eficacia del tratamiento de dos POAs: la combinación del proceso Fenton con la ultrafiltración con membranas sumergidas y la electro-oxidación con electrodos de DDB, para su aplicación a escala de planta piloto en el tratamiento de lixiviados de vertedero de RSU.

2. Metodología

2.1. Caracterización de lixiviados de vertedero

Los lixiviados empleados en el presente estudio proceden del vertedero de RSU situado en el municipio de Meruelo, en Cantabria (España). El promedio de lixiviados generados en el vertedero es de entre 500 – 800 $m^3/día$ en función de la época del año y la climatología. La composición media de los lixiviados se muestra en la Tabla 1. Poseen un carácter ligeramente alcalino y un fuerte color marrón. La relación inicial DBO/DQO indica su baja biodegradabilidad. Otros contaminantes mayoritarios son el $N-NH_4^+$ y el Cl^- .

Tabla 1. Composición de los lixiviados de vertedero.

Componente	Rango	Media	Componente	Rango	Media
pH	7,61 – 7,96	7,7	DBO ₅ (mg/L)	100 – 150	120
Sólidos Totales (mg/L)	280 – 354	295	$N-NH_4^+$ (mg/L)	630 – 1400	1225
DQO (mg/L)	900 – 2100	1750	Cl^- (mg/L)	1737 – 2077	1876
COT (mg/L)	1100 – 1750	1300	SO_4^{2-} (mg/L)	430 – 516	500

2.2. Planta piloto Fenton-ultrafiltración

La planta piloto Fenton-UF consta de tres etapas: oxidación avanzada tipo Fenton, neutralización y ultrafiltración con membranas sumergidas. La Figura 1 muestra un esquema junto con una imagen de la planta piloto que estuvo operativa durante 9 meses en las instalaciones de tratamiento de lixiviados del vertedero de Meruelo (Primo et al., 2008) La UF con membranas sumergidas se seleccionó como tecnología de separación de sólidos alternativa a los tanques de sedimentación, por la alta eficacia de retención de sólidos y su elevada capacidad de tratamiento con bajos requerimientos de espacio debido a su diseño modular. La unidad de UF con membranas sumergidas (*ZeeWeed 10*, *Zenon*) está compuesta por un tanque de polietileno de 250 L que contiene un módulo de membranas de fibras huecas con un tamaño de poro de 0,04 μm y un área nominal de membrana de 0,93 m^2 .

2.3. Planta piloto electro-oxidación (ELOX).

En la Figura 2 aparece un diagrama y una fotografía de la planta piloto de ELOX operada en el vertedero de Meruelo durante 1 año. Los elementos de la planta piloto pueden agruparse en 3 sectores: 1) Sistema de alimentación (tanque de 750 L y 3 líneas de bombeo); 2) 3 unidades de ELOX en paralelo (área total de

ánodo DDB 1,05 m²; cátodo de acero inoxidable) y 3) Fuente de potencia y unidades de instrumentación y control. Se trabajó con un flujo de 300 L/min por cada una de las 3 líneas (Anglada et al. 2009, 2010).

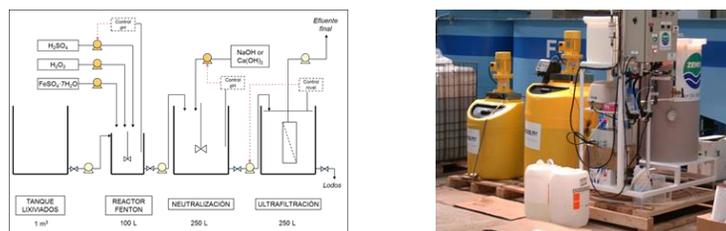


Figura 1. Planta piloto Fenton – UF.

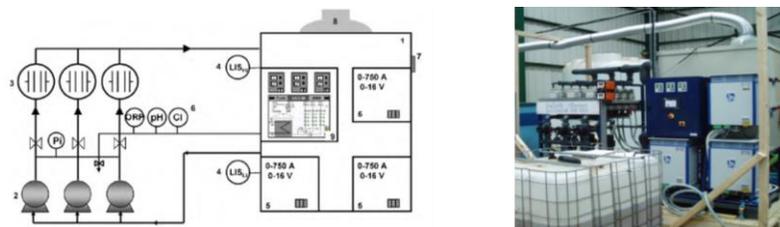


Figura 2. Planta piloto de electro-oxidación.

3. Resultados

3.1. Tratamiento en planta piloto Fenton - ultrafiltración

Para estudiar la influencia de las variables de operación sobre la eficacia del proceso Fenton, se llevaron a cabo varios experimentos trabajando en modo discontinuo variando la dosis de H₂O₂ y Fe²⁺, y tomando en consideración los resultados obtenidos durante la experimentación previa en el laboratorio (Primo et al., 2009). La Tabla 2 recoge las condiciones de operación de los experimentos en discontinuo.

La eficacia del proceso Fenton se evaluó a través de la reducción de la DQO. La concentración inicial de H₂O₂, apenas afectó al % de eliminación de DQO cuando se operó con una concentración de hierro constante (Figura 3). Por ejemplo, trabajando con 2 g/L Fe²⁺, la DQO eliminada a partir de 60 minutos de operación se encontró entre el 57 % y el 61 % para las diferentes relaciones H₂O₂/DQO₀ empleadas. La escasa influencia de la concentración inicial de H₂O₂ puede ser debida a la presencia de compuestos no oxidables mediante el reactivo Fenton, que o bien estaban presentes en el lixiviado original o se formaron durante la reacción de oxidación. Se trata de ácidos carboxílicos de pequeño tamaño como son el acético, el fórmico y el oxálico. El % DQO eliminada mejoró trabajando con una concentración de hierro de 1 g/L, alcanzándose una reducción máxima del 74 % para una relación H₂O₂/DQO₀ = 4. El efecto positivo de operar con una menor concentración de catalizador de Fe²⁺, se debe a un exceso de hierro (II) en disolución puede dar lugar a la formación de iones Fe³⁺ que no son activos en el proceso de formación de radicales hidroxilo, y cuya velocidad de reducción a Fe²⁺ es mucho más lenta que la conversión oxidativa. Por otra parte, el uso de bajas concentraciones de catalizador aporta el beneficio de una menor generación de lodos de sales metálicas que es necesario separar al final del proceso (Primo et al., 2008). El contenido de ácido acético, fórmico y oxálico a la salida del proceso Fenton, fue de hasta un 55 % de la DQO del efluente final. La disminución del pH a lo largo de la reacción fue un indicador más de la formación de estos ácidos carboxílicos. Es decir, la oxidación Fenton permitió reducir la DQO refractaria, convirtiendo la DQO remanente en altamente biodegradable, y por lo tanto apta para un tratamiento biológico convencional.

En la etapa de neutralización, para la eliminación del hierro empleado como catalizador en la primera etapa de oxidación Fenton, se trabajó a pH = 7 mediante la adición controlada de NaOH o de Ca(OH)₂. Durante esta etapa, el hierro es precipitado y se produce una reducción adicional de la materia orgánica por coagulación, que se redujo entre un 10 % y un 18 % respecto a la concentración de salida del reactor Fenton.

Esta baja eficacia del proceso de floculación-coagulación podría explicarse debido a la dificultad para precipitar compuestos de bajo peso molecular. La baja solubilidad del CaSO_4 permitió además obtener una elevada reducción del contenido de anión sulfato en disolución cuando se empleó $\text{Ca}(\text{OH})_2$ como agente neutralizante en lugar de NaOH .

Tabla 2. Condiciones de operación para el tratamiento Fenton en modo discontinuo.

Experimento	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{DQO}_0$	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$	Fe^{2+} (g/L)
1	2,5	3,75	1
2	4	6	
3	10	10	
4	2,5	1,87	2
5	4	3	
6	10	5	

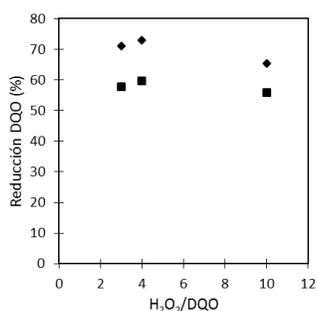


Figura 3. Reducción de DQO en el proceso Fenton en modo discontinuo. \blacklozenge 1 g/L Fe^{2+} y \blacksquare 2 g/L Fe^{2+}

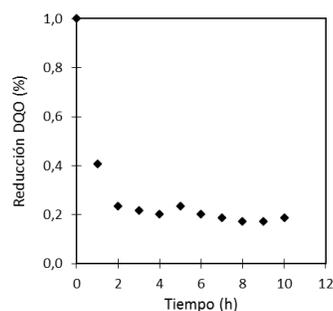


Figura 4. Reducción de DQO en el proceso Fenton en modo continuo

La unidad de UF trabajó en modo filtración total con caudales de permeado entre 30 y 50 L/h, obteniendo un efluente incoloro, libre de sólidos en suspensión y con una concentración de hierro inferior a 1 mg/L. Es decir, el proceso de neutralización-UF consigue eliminación del 100 % de sólidos en suspensión, y mantiene el contenido de hierro muy por debajo de los límites de emisión legislados. La concentración de DQO a la salida se mantuvo entre 350 y 400 mg/L, lo cual supuso una reducción global en torno al 80 % respecto al valor inicial en los lixiviados. Las membranas sumergidas mostraron un buen comportamiento sin problemas de ensuciamiento y manteniendo un flujo de permeado constante después de más de 50 horas de funcionamiento. Una vez optimizado el funcionamiento de la planta piloto en discontinuo, se testó la eficacia del tratamiento en modo continuo para una capacidad de 50 L/h. Para ello, se ajustaron los caudales de los reactivos para trabajar en las condiciones óptimas, con un tiempo de retención de 2 horas, y se emplearon controladores de pH y nivel en las diferentes etapas. La evolución de la concentración de DQO a la salida del reactor con el tiempo se muestra en la Figura 4. Se observa como en modo continuo la reducción en el efluente del proceso Fenton se estabilizó en torno al 80 % DQO, porcentaje muy similar al obtenido en modo discontinuo.

3.2. Tratamiento en planta piloto ELOX

Durante el tratamiento de ELOX, se realizó un estudio de influencia de la densidad de corriente (J) sobre la eficacia de oxidación de materia orgánica y eliminación del amonio variando J en el rango 300 - 1200 A/m^2 . En la Tabla 4 se muestran las características del lixiviado utilizado en la experimentación.

En la Figura 5, se muestra como un aumento de J entre 300 y 450 A/m^2 , apenas ejerce influencia en el % eliminación de materia orgánica (DQO y COT). Sin embargo, aumentos adicionales de J , permiten incrementar las cinéticas de oxidación. Este comportamiento se debe a que en el rango de 300 y 450 A/m^2 , la eliminación de la DQO está controlada por la corriente aplicada, mientras que a mayores J se potencia la formación de otras especies oxidantes además de los radicales hidroxilo, como son los radicales persulfato,

que generan reacciones adicionales de oxidación. Para valores de J entre 600 y 1200 A/m², se consigue la completa eliminación de la DQO, si bien una fracción residual de carbono necesita algo más de tiempo de tratamiento para ser mineralizada en su totalidad (Anglada et al., 2012).

Tabla 4. Composición inicial del lixiviado tratado para cada J ensayada.

J (A/m ²)	DQO ₀ (mg/L)	[NH ₄ ⁺] ₀ (mg/L)	[Cl ⁻] ₀ (mg/L)
300	941	912	1546
450	962	906	1615
600	851	828	1531
900	770	630	1523
1200	770	639	1471



Figura 5. Influencia de J en la eliminación de: a) DQO y b) COT, $J = \bullet$ 300, \circ 450, \blacktriangle 600, \square 900 y \blacksquare 1200 A/m².



Figura 6. Eliminación de amonio, $J = \bullet$ 300, \circ 450, \blacktriangle 600, \square 900 y \blacksquare 1200 A/m².

Fig. 7. Evolución de cloruro, $J = \bullet$ 300, \circ 450, \blacktriangle 600, \square 900 y \blacksquare 1200 A/m².

En la Figura 6, se observa que la velocidad de oxidación del amonio aumenta con J , ya que ésta se produce a través de un mecanismo de oxidación indirecta mediante el cloro activo generado por la oxidación electroquímica del anión cloruro presente en el lixiviado (Pérez et al., 2012). Este mismo comportamiento se observó al tratar lixiviados de características similares procedentes del vertedero de Chania (Creta, Grecia), lo que pone de manifiesto la validación de la tecnología electroquímica para tratar lixiviados de vertederos de RSUs de distintas procedencias (Urtiaga et al., 2012).

4. Conclusiones

Los resultados obtenidos muestran el elevado potencial de los POAs como tecnologías de tratamiento de lixiviados de vertedero. Los procesos, aplicados a escala de planta piloto, fueron capaces de reducir o eliminar la materia orgánica, eliminar el amonio, disminuir el color y mejorar la biodegradabilidad.

Se comprobó la viabilidad del proceso combinado Fenton/UF con membranas sumergidas, en continuo (50 L/h). Los mejores resultados se obtuvieron trabajando en la etapa Fenton con 1 g/L Fe²⁺, relación mástica H₂O₂/DQO = 4 y tiempo de residencia de 2 horas, alcanzándose reducciones del 80 % DQO en el lixiviado tratado. Las posteriores etapas de neutralización y UF, permitieron obtener un efluente final libre de sólidos

en suspensión, hierro y color, y con una mejora sustancial en su biodegradabilidad, lo que permitiría integrar eficazmente un posterior tratamiento biológico de afino.

La oxidación electroquímica con electrodos de DDB se mostró como una tecnología extremadamente eficiente para el tratamiento de lixiviados de vertedero, capaz de obtener un 100% de eliminación de materia orgánica y un 100% de eliminación de amonio, mediante la simple aplicación de corriente eléctrica y sin necesidad de adicionar ningún reactivo químico. El trabajo desarrollado incluye un detallado modelado cinético, estudio del cambio de escala y análisis energético, así como se demuestra la aplicabilidad a lixiviados generados en diferentes vertederos en Europa.

Agradecimientos

Proyectos CTM2013-44081-R, EUIN2015-62719, CTM2015-69845-R, CTM2016-75509-R (MINECO/FEDER, UE).

Referencias

- Anglada, A., Ortiz, I., Urtiaga, A.M. (2009a). Contribution of electrochemical engineering to wastewater treatment: fundamentals and review of applications. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 84, 1747 - 1755.
- Anglada, A., Urtiaga, A., Ortiz, I. (2009b). Pilot scale performance of the electrooxidation of landfill leachate at boron-doped diamond anodes. *Environ. Sci. Technol.*, 43, 2035-2040.
- Anglada, A., Urtiaga, A.M., Ortiz, I. (2010). Laboratory and pilot plant scale study on the electrochemical oxidation of landfill leachate. *J. Hazard. Mater.*, 181, 729-735.
- Anglada, A., Urtiaga, A., Ortiz, I., Mantzavinos, D., Diamadopoulos, E. (2011). Boron-doped diamond anodic treatment of landfill leachate: Evaluation of operating variables and formation of oxidation by-products. *Water Res.*, 45, 828-838.
- Deng, Y., Englehardt, J.D. (2006). Treatment of landfill leachate by the Fenton process. *Water Res.*, 146, 334-340.
- Fernandes, A., Pacheco, J.J., Ciríaco, L., Lopes, A. (2015). Review on the electrochemical processes for the treatment of sanitary landfill leachates: present and future. *Appl. Catal. B*, 176-177, 183-200.
- Perez, G., Saiz, J., Ibañez, R., Urtiaga, A.M., Ortiz, I. (2012). Assessment of the formation of inorganic oxidation by-products during the electrocatalytic treatment of ammonium from landfill leachates. *Water Res.*, 46, 2579-2590.
- Primo, O., Rivero, M.J., Ortiz, I. (2008). Photo-Fenton process as an efficient alternative to the treatment of landfill leachates. *J. Hazard. Mater.*, 153, 834-842.
- Primo, O., Rueda, A., Rivero, M.J., Ortiz, I. (2008). An integrated process, Fenton reaction – Ultrafiltration, for the treatment of landfill leachate: Pilot plant operation and analysis. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47, 946-952.
- Roudi, A.M., Akhlaghi, E., Chelliapan, S., Aslani, H., Selvan, S.B. (2015). Treatment of landfill leachate via Advanced Oxidation Processes (AOPs) - A review. *Res. J. Pharma. Bio. Chem. Scie.*, 6, 260-271.
- Urtiaga, A., Rueda, A., Anglada, A., Ortiz, I. (2009). Integrated treatment of landfill leachates including electrooxidation at pilot scale. *J. Hazard. Mater.*, 166, 1530-1534.
- Urtiaga, A., Ortiz, I., Anglada, A., Mantzavinos, D., Diamadopoulos, E. (2012). Kinetic modeling of the electrochemical removal of ammonium and COD from landfill leachates. *J. Appl. Electrochem.*, 42, 779-786.