

# **DESARROLLO TECNOLÓGICO DE UNA ALTERNATIVA DE DEPURACIÓN APLICABLE AL TRATAMIENTO DE SALMUERAS RESIDUALES DEL SECTOR DE ENCURTIDOS DE LA REGIÓN DE MURCIA**

Proyecto de Desarrollo e Innovación Tecnológico dentro del Marco de las **medidas de impulso empresarial 2009** promovido por la Comunidad de Murcia:

*Medida de impulso C.3.- “Nuevas Tecnologías para el tratamiento de salmueras procedentes de industrias de encurtidos”*

**Línea de I+D+i en el que se enmarca el proyecto:** Desarrollo de tecnologías de descontaminación y tratamiento de residuos líquidos especialmente complejos

## 1.- INTRODUCCIÓN

### 1.1- Problemática ambiental de la industria de la aceituna de mesa. Objetivos

La industria de encurtidos conlleva un problema ambiental de especial relevancia y de complicada solución tecnológica, económica y social como es la generación de salmueras residuales. Tecnológica porque las tecnologías de depuración convencionales no son adecuadas para este tipo de agua residual y hasta la fecha no hay experiencias industriales a nivel Nacional de un tratamiento adecuado y viable para su depuración, económica porque, en todo caso las tecnologías estudiadas para tratar estas salmueras residuales serán a un coste significativamente más elevado que las tecnologías convencionales de tratamiento de aguas residuales y social porque los problemas ambientales generados por las salmueras son notables y pone en riesgo la actividad de las empresas del sector de encurtidos presionado por la normativa vigente, la administración y la cada vez mayor concienciación ambiental de la sociedad.

Las salmueras residuales generadas en el proceso de elaboración de encurtidos es un residuo muy problemático desde varios puntos de vista. Por una parte tiene un alto poder contaminante debido a su elevado contenido salino (con una conductividad media de 60.000  $\mu\text{S}/\text{cm}$  y en ocasiones por encima de 100.000  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) unido a un también elevado contenido en carga contaminante orgánica (DQO's por encima de los 20.000 mg/L), además parte de esta carga orgánica contaminante son polifenoles con un gran poder contaminante y muy poco biodegradables lo que nos lleva a una segunda característica de estas salmueras residuales que es la de su difícil tratamiento debido precisamente a la presencia de este tipo de sustancias orgánicas y a la combinación de carga orgánica con la gran cantidad de sal que contienen.

Como puede deducirse la asociación de estos factores son los que han dificultado hasta la fecha la existencia de un sistema adecuado para tratar y gestionar estos vertidos. Hasta ahora, el método habitualmente utilizado para su gestión ha sido la evacuación mediante gestores autorizados y bien su vertido controlado a través de depuradoras convencionales, bien, como en las Comunidades Autónomas de Andalucía y Extremadura, su acumulación sin tratamiento previo en balsas de evaporación, sistema cada vez más en desuso en el ámbito europeo debido a su elevado impacto ambiental, motivado por:

- ✓ No es una solución definitiva del problema y por tanto cada vez más difícil de mantener como vía de eliminación del problema
- ✓ Genera malos olores y emisiones atmosféricas difusas y contaminantes
- ✓ Ocupación de grandes áreas de terreno
- ✓ Riesgo de rebose, roturas y accidentes

- ✓ Desvaloriza significativamente la zona en la que se sitúa.
- ✓ Etc, etc

Otras empresas han probado otros sistemas de tratamiento de las salmueras residuales diferentes al almacenamiento o vertido controlado a través de gestores autorizados tales como sistemas de evaporación, tratamientos físico-químicos, tratamientos de membrana y asociaciones de estas tecnologías. De hecho en el Centro Tecnológico Nacional de la Conserva y Alimentación tuvimos la oportunidad de poder comprobar dos de estas tecnologías y pudimos observar que estos sistemas no han supuesto sino soluciones parciales y, además, en el caso de la evaporación forzada a un elevado coste. En esta última tecnología nos queda un concentrado difícil de gestionar debido a su elevadísimo contenido en sal y materia orgánica. También en la tecnología de membranas asociada o no al tratamiento físico químico solamente reduce significativamente el volumen de la salmuera residual, obteniendo un perneado que es agua mas o menos limpia y un rechazo que sería sobre el 30 % del volumen de la salmuera residual inicial pero conteniendo una concentración hasta tres o cuatro veces mayor de sal y de carga orgánica contaminante respecto a la salmuera residual inicial.

Los hechos más destacables de todas estas tecnologías aplicadas son, por una parte que ninguna de ellas elimina materia orgánica de la salmuera residual (en todos los casos la concentra en volúmenes más pequeños y en el caso del tratamiento físico-químico elimina la materia orgánica suspendida pero no la disuelta que es la mayoritaria) y por la otra que no resuelven el problema de forma más o menos definitiva.

Es en este punto donde enmarcamos el objetivo del trabajo que se plantea que es el desarrollo de una tecnología de depuración capaz de eliminar la materia orgánica disuelta de las salmueras dejando así una salmuera limpia y más fácilmente y menos problemáticamente almacenable en balsas de evaporación. Para ello es necesario poner a punto tecnologías de tratamiento de aguas residuales del tipo biológico (que es el único sistema que, si funciona, es capaz de eliminar materia orgánica a unos costes razonables).

Otro objetivo del estudio será comprobar el coste y las ventajas tanto tecnológicas como económicas, si las hubiere, de la aplicación de tratamientos de membrana a las salmueras limpias una vez depuradas con el fin de reducir el volumen de las mismas y optimizar así la fase de almacenamiento y evaporación. Ello repercutiría en que se necesitarían balsas más pequeñas y por tanto menor coste y también ahorro en la demanda de suelo.

## **2.- Necesidad de ejecución del proyecto desde el punto de vista científico técnico y riesgo tecnológico**

En relación a la necesidad de ejecutar el proyecto, por una parte y a nivel general se ha de decir que estudios encaminados a disminuir la contaminación de aguas residuales de las industrias de la Región siempre son importantes de ejecutar ya que proponen soluciones para que las empresas cumplan con la normativa medioambiental y hagan viables sus actividades. En este caso, donde la problemática es especial por las características del vertido y las circunstancias de las empresas del sector de encurtidos que ya han visto limitadas sus posibilidades de gestión de las salmueras por parte de la Administración, además de interesante es necesario acometer este estudio que puede desembocar, en caso de que la planta a ensayar funcione tal y como se ha previsto, en una solución prácticamente definitiva para el tratamiento de las salmueras residuales de este sector.

Desde el punto de vista tecnológico, como hemos apuntado anteriormente las salmueras residuales de las empresas de aceitunas de mesa y encurtidos plantean una problemática tecnológica complicada no solo por su elevado contenido en sales y materia orgánica sino también por la presencia de materia orgánica no biodegradable (del tipo de polifenoles) que hace impracticable la aplicación de tecnologías convencionales de depuración biológica de aguas residuales y también se ha comentado que al día de hoy no hay experiencias industriales sobre la aplicación de tratamientos biológicos a este tipo de residuos. Por lo tanto la necesidad de ejecutar el estudio propuesto es imprescindible para poder evaluar y decidir con cierta seguridad la posibilidad de instalar una planta industrial de depuración biológica para las salmueras residuales de las empresas del sector de encurtidos.

La realización del proyecto para desarrollar una tecnología de depuración de salmueras residuales conlleva un evidente riesgo tecnológico que es el que el tratamiento no sea todo lo efectivo que necesitamos y por lo tanto no resuelva de forma definitiva el problema. Sin embargo este riesgo es necesario asumirlo por la única manera viable de eliminar la materia orgánica disuelta a un coste más o menos asumible es mediante la aplicación de tratamientos biológicos, porque como ya se ha indicado los demás tratamientos, de los que se tiene constancia que hay experiencias industriales, sólo reducen el volumen de salmuera residual, eso sí con mucha más carga contaminante en sales y en materia orgánica.

### **3.- Situación tecnológica actual.**

#### Sistema de fangos activos

Los tratamientos biológicos de aguas residuales son diseñados inicialmente para eliminar la materia orgánica tanto disuelta como suspendida en el agua residual. En general el tratamiento biológico es el método más eficiente y económico de eliminar la contaminación orgánica de las aguas residuales, para ello es necesario optimizar las condiciones ambientales del reactor para favorecer el crecimiento de los microorganismos responsables de la eliminación la materia orgánica del agua residual, utilizándola como sustrato, para ser eliminada posteriormente en forma de lodos.

De todos los tratamientos biológicos existentes el sistema de fangos activos del tipo aerobio es el más ampliamente utilizado, en este tratamiento intervienen microorganismos que crecen utilizando los contaminantes del agua; materia orgánica disuelta y suspendida como fuente de carbono y fuente de energía y elementos tales como el nitrógeno y el fósforo como nutrientes indispensables para su desarrollo, de esta manera la carga contaminante se va eliminando y convirtiendo en nuevos microorganismos (así la biomasa se va renovando constantemente), dióxido de carbono y otros compuestos inocuos, asimismo también se elimina nitrógeno y fósforo del agua residual (queda incorporado a la estructura molecular de los microorganismos y se eliminarán conjuntamente con los lodos) Para que tenga lugar el proceso de forma aerobia es necesario mantener una aireación más o menos constante para mantener un nivel suficiente de oxígeno disuelto en el agua y también una concentración adecuada de biomasa, como esta se está formando continuamente el “exceso” se elimina del sistema tras una separación, normalmente por decantación, en forma de lodos de depuradora.

Existen varios tipos de depuración biológica aerobia por fangos activos; los convencionales son: la depuración en continuo que consiste en un pretratamiento seguido de un reactor biológico donde se produce la depuración propiamente dicha y que está actuando como tal de forma continua y la decantación se lleva a cabo en otro tanque dentro de la EDAR (estación depuradora de aguas residuales) otro tanque independiente. El tipo SBR (Reactor Biológico Secuencial) que se diferencia del anterior en que el reactor biológico y la decantación se llevan a cabo en el mismo tanque de forma secuencial y en ciclos de depuración.

Como ya hemos repetido en varias ocasiones este tipo de depuración no es el adecuado para la salmuera residual que estamos intentando depurar tanto por sus características de carga

contaminante como por la presencia de compuestos del tipo polifenólico y otros no biodegradables que dificultan su depuración, sin embargo existe otra modalidad de depuración aerobia por fangos activos que se denomina MBR (Reactor Biológico de Membrana) que ha demostrado que para aguas salinas es más efectivo. En realidad en el Centro Tecnológico Nacional de la Conserva y Alimentación tuvimos la oportunidad de poder estudiar un sistema MBR instalado en una empresa de aceitunas de mesa en Sevilla, en el que trataban el conjunto de las aguas residuales generadas en la empresa y los resultados observados dan pie a pensar que esta tecnología puede ser apropiada para su aplicación a las salmueras residuales estudiadas.

Si bien existen grandes diferencias entre el conjunto de las aguas residuales generadas por una empresa de aceitunas de mesa y las salmueras que genera el sector de encurtidos en la Región de Murcia y que pretendemos depurar, las primeras están mucho menos contaminadas tanto en sales como en materia orgánica, sin embargo en algunas épocas del año (la época de producción) la depuradora recibe los efluentes generados por algunas etapas que tienen una carga salina y orgánica muy importante y parece ser que es capaz de depurarlo conjuntamente con las demás aguas residuales generadas.

El sistema de Reactor Biológico de Membrana o MBR está basado en un proceso convencional de tratamiento de agua residuales (fangos activos) con la diferencia de que el agua depurada se separa del fango activo (biomasa encargada de eliminar la materia orgánica) no por sedimentación en los decantadores secundarios sino por filtración a través de membranas.

La utilización de membranas, que suelen ser de microfiltración o ultrafiltración presenta una serie de ventajas frente a los procesos convencionales que hacen que este sistema sea más apropiado para este tipo de aguas residuales:

- La concentración de biomasa en suspensión en el reactor biológico puede ser entre 2 a 5 veces superior a un proceso convencional. Esto conlleva una reducción en el volumen del reactor necesario y a una mayor actividad microbiana.
- Debido que no existe decantador secundario, estos sistemas son más compactos, más adaptables y evita problemas de bulking que dificultan la sedimentación y separación de los fangos activos en los decantadores. Esta característica es la que hace que este sistema sea más apropiado para el tratamiento de las salmueras que aquí estamos estudiando.

Este tipo de tecnología presenta otras ventajas que hacen que este sistema sea apropiado para aguas residuales de este tipo:

- Calidad del efluente independientemente de la decantabilidad del fango.
- Tamaño compacto de la planta, lo que supone un ahorro de espacio a disponer en las instalaciones de la empresa.
- Degradación elevada que se debe a que se trabaja con altos tiempos de retención celular con lo que si hay sustancias que no pasan a través de la membrana y son biodegradables al final terminarán por degradarse. También debido a la elevada agitación en el reactor se consigue mantener dispersos a la biomasa con un tamaño de flóculo pequeño que facilita la accesibilidad de oxígeno y materia orgánica a los microorganismos y por tanto aumenta la actividad microbiana.
- Mínima producción de fangos. La concentración de biomasa en suspensión en el reactor biológico puede ser entre 2 a 5 veces superior a un proceso convencional (10-30 Kg SS/m<sup>3</sup>), lo que posibilita trabajar a menores valores de carga másica (Kg DBO<sub>5</sub>/día Kg SS), y por lo tanto el tiempo de permanencia de la biomasa es más prolongado y la producción de fangos es menor.

Además, estos sistemas pueden adoptar dos configuraciones básicas:

- Membranas sumergidas o sistema sumergido: Las membranas se sitúan dentro del propio reactor biológico, eliminando las necesidades de bombeo y aprovechando la agitación mecánica de la aireación.
- Membranas externas o sistema de bucle externo: El contenido de reactor biológico se bombea al módulo de membranas que se sitúa en el exterior.

En nuestro caso la depuradora debe de trabajar con la membrana fuera del reactor biológico lo que a nuestro criterio es, para este tipo de aguas con una gran carga salina, más apropiado que con membrana sumergida y además permite un mayor control del proceso de filtración.

Por otra parte se va a probar un tratamiento químico para modificar la naturaleza de los polifenoles de tal manera que puedan ser biodegradables y solucionar así el problema que estos compuestos crean en la depuración biológica.

#### 4.- Contenido y alcance del proyecto. Resultados previsibles

El estudio que se propone es evaluar la aplicación de la tecnología de MBR (Reactor Biológico de Membrana) seguida de un tratamiento de filtración por membrana y un proceso químico de oxidación intermedio con el fin de asegurar la degradación de moléculas polifenólicas y evitar su acumulación en el reactor biológico que finalmente paralice el sistema. Para ello se propone llevar a cabo una experiencia piloto con una duración entre 3 y 6 meses desde su arranque y tendrá como objetivo evaluar su capacidad para depurar salmueras residuales con unas características medias como las que se muestran a continuación:

- ✓ pH: 3.5 – 5.0
- ✓ Conductividad: 50.000 – 70.000  $\mu\text{S}/\text{cm}$
- ✓ DQO: 25.000 – 35.000 mg O<sub>2</sub>/litro

Así, la planta piloto se dimensionará con los siguientes parámetros:

- ✓ Caudal diario de agua a tratar: 1 a 2 m<sup>3</sup>/día
- ✓ pH: 4,0
- ✓ Conductividad: 60.000  $\mu\text{S}/\text{cm}$
- ✓ DQO: 25.000 mg O<sub>2</sub>/litro

Y constará de las siguientes fases o elementos

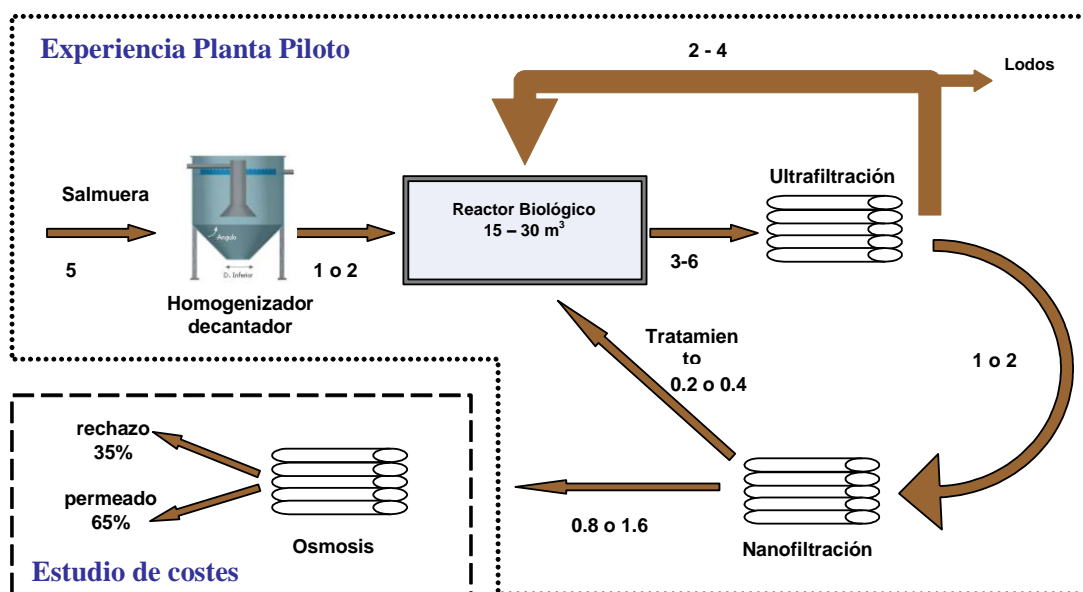
- ✓ **Fase de pretratamiento y homogeneización** consistente en un depósito de acumulación con una capacidad suficiente para asegurar el funcionamiento de la planta durante cinco días. Este depósito servirá a su vez de decantador primario.
- ✓ **Fase de tratamiento biológico.** Consistente en un reactor de entre 15 y 30 m<sup>3</sup> de capacidad para una capacidad de tratamiento de 1 a 2 m<sup>3</sup> al día (por cada m<sup>3</sup>/día que se quiera tratar se necesita 15 m<sup>3</sup> de capacidad del reactor). El requerimiento de oxígeno para las reacciones de degradación biológica de la carga orgánica biodegradable y para la nitrificación del nitrógeno presente será suministrado por un aireador superficial. La separación de los fangos activos del agua depurada se realiza mediante un tratamiento de ultrafiltración con membranas porosas, permeables a la fase acuosa, sometidas a un gradiente de presión positivo con una capacidad de tratamiento de 210 L/hora. La fase



conteniendo los fangos activos (concentrado) es recirculada al reactor biológico. El agua clarificada (permeado) es enviada a la fase de nanofiltración.

- ✓ **Fase de tratamiento de membranas.** Esta fase está prevista para el refinado del agua obtenida tras el tratamiento MBR. La nanofiltración permitirá la separación de las moléculas orgánicas resistentes al tratamiento biológico (polifenoles y otros) y las inorgánicas de talla molecular muy reducida que se irán con el rechazo y un permeado que debe de ser una salmuera más o menos limpia de compuestos orgánicos más fácilmente almacenable para su evaporación.
  
- ✓ **Fase de tratamiento químico.** En esta fase está previsto que el rechazo de la nanofiltración sea enviado a un reactor provisto de agitación donde se lleve a cabo la reacción química para cambiar la naturaleza de los polifenoles y evitar así su acumulación en el reactor biológico, ya que después del tratamiento químico volverán a este para su depuración.
  
- ✓ **Fase de ósmosis.** Esta fase no llevara a cabo en la experiencia piloto pero si está previsto incluirla en el estudio de costes de la planta industrial. La aplicación de la ósmosis supone obtener dos efluentes uno será un concentrado donde se acumularán prácticamente todas las sales y las pocas moléculas orgánicas que pudiera contener el permeado de la nanofiltración y otro efluente que será agua con un bajo contenido en sales y limpia de compuestos orgánicos. La aplicación de esta fase supondría reducir considerablemente la salmuera limpia obtenida en la nanofiltración (eso sí, con una concentración mucho mas elevada de sales disueltas) y facilita y abarata posibles actuaciones posteriores con esta salmuera, ya sea por almacenamiento en balsas de evaporación o mediante la aplicación de otras tecnologías. Por este motivo es necesario estudiar el coste que supondría su aplicación y compararlo con los ahorros que posteriores que conlleva (sobre todo en tema de suelo y construcción de balsas de evaporación).

El esquema de la planta depuradora de tipo MBR evaluada es el que exponemos a continuación:



#### 4.1.-Resultados previsibles

Los resultados que se esperan obtener son varios. En primer lugar comprobar que el sistema diseñado es capaz de soportar las condiciones de trabajo tan exigentes que supone trabajar con salmueras residuales y además es capaz de mantener su actividad biológica con el paso del tiempo. Por otra parte, como es obvio comprobar la capacidad de este tipo de depuración para eliminar materia orgánica disuelta de las salmueras residuales y finalmente si el tratamiento químico de oxidación propuesto es eficiente para promover la degradación de los compuestos fenólicos presentes en las salmueras residuales evitando su acumulación y la paralización de la depuración biológica.

También se propone realizar un estudio de costes que contemple las necesidades de inversión y los costes de mantenimiento de la planta de depuración en su escalado industrial. Para ello estudiaremos los costes de inversión derivados de la adquisición de los equipos de depuración, de la obra civil necesaria para instalar la planta de depuración capaz de depurar el total de las salmueras residuales generadas por las empresas de encurtidos participantes en el estudio, de la superficie de suelo necesaria para llevar a cabo la actuación y de los costes de energía, mantenimiento, reactivos,... necesarios para su explotación.

Dentro del estudio de costes se contempla también incluir los costes asociados a la construcción de balsas de evaporación donde se viertan las salmueras depuradas y la superficie de suelo necesaria para llevar a cabo esta actuación. En este punto se estudiará la posibilidad de instalar o no un tratamiento de ósmosis en la planta de depuración de las salmueras