



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 362 211**

51 Int. Cl.:  
**C02F 3/12** (2006.01)  
**C02F 3/30** (2006.01)  
**C02F 3/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06790241 .1**  
96 Fecha de presentación : **20.09.2006**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1943193**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **16.07.2008**

54 Título: **Procedimiento para el tratamiento de aguas residuales que contienen amonio mediante regulación del pH.**

30 Prioridad: **20.09.2005 AT A 1550/2005**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**29.06.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**29.06.2011**

73 Titular/es:  
**Universität Innsbruck Institut für Umwelttechnik  
Technikstrasse 13  
6020 Innsbruck, AT**

72 Inventor/es: **Wett, Bernhard**

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

**ES 2 362 211 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para el tratamiento de aguas residuales que contienen amonio mediante regulación del pH

5 La invención se refiere a un procedimiento para el tratamiento de aguas residuales que contienen amonio en un sistema de un único lodo, en un reactor SBR (sequential batch reaktor), en el cual en una primera reacción el amonio se transforma en nitrito y en una segunda reacción, que transcurre paralelamente, se hacen reaccionar amonio y nitrito para dar nitrógeno molecular, manteniéndose la concentración de oxígeno en el reactor en un nivel bajo.

10 En las instalaciones de depuración convencionales el amonio se transforma en nitrógeno, para la cual se llevan a cabo primeramente dos etapas de oxidación, en las cuales el nitrógeno se transforma primero en nitrito y, a continuación, en nitrato (nitrificación) y, después, los nitratos creados, en un procedimiento de reducción de dos etapas, se reducen primeramente a nitrito y a continuación a nitrógeno molecular (desnitrificación). Según la conducción del procedimiento, la nitrificación y la desnitrificación se pueden llevar a cabo temporalmente una tras otra en el mismo reactor o pueden transcurrir en reactores diferentes.

15 Es conocido que energéticamente es más favorable que, en lugar de la nitrificación y desnitrificación completas, se aplique un proceso en el cual el nitrito formado en primer lugar no siga oxidándose a nitrato, sino que sea reducido directamente a nitrógeno. Es decir, la nitrificación y desnitrificación transcurren alternativa o simultáneamente. La dificultad de este metabolismo del nitrógeno energéticamente más favorable se encuentra en una represión estable de la segunda etapa de oxidación del nitrito a nitrato. Bajo condiciones como las que se presentan en las instalaciones de depuración para el tratamiento de aguas residuales "normales", es decir comunales o industriales, los microorganismos oxidantes de nitritos presentan mayores tasas de crecimiento y de transformación que los microorganismos oxidantes de amonio. Por tanto, apenas se forma el producto intermedio nitrito. No obstante, temperaturas elevadas, concentraciones de amoniaco elevadas y bajas concentraciones de oxígeno son factores influyentes para preferir la primera etapa de oxidación frente a la segunda. Por tanto, estos procedimientos, igualmente que el procedimiento de la presente invención, son adecuados en primer lugar para el tratamiento biológico de aguas residuales con grandes contenidos de amonio, es decir por ejemplo aguas procesales, aguas de filtración de depósitos o purines porcinos. Estas aguas residuales presentan elevadas concentraciones de amonio y por lo general se presentan a temperaturas relativamente elevadas.

20 En el documento EP 0 826 639 A se describe un procedimiento en el cual se puede evitar ampliamente la segunda etapa de oxidación. En este caso, en un reactor quimiostático, esto es un reactor sin retención de lodos, se fija la edad del lodo de manera que aún se puedan establecer los microorganismos oxidantes de amonio, mientras que los microorganismos oxidantes de nitritos son eliminados por flotación.

25 Mediante una modificación ulterior, el proceso anteriormente descrito se puede diseñar energéticamente de modo sensiblemente más favorable. En este caso, una parte del amonio se oxida a nitrito y la parte restante de amonio se hace reaccionar con el nitrito formado para dar nitrógeno. Este proceso se designa también en la bibliografía como proceso Anammox.

30 A partir del documento US 6,383,390 se conoce un procedimiento que utiliza esta vía de reacción energéticamente más favorable. En este caso, la nitrificación parcial se lleva a cabo en un primer reactor y, a continuación, en un segundo reactor se lleva a cabo la transformación en nitrógeno con los microorganismos Anammox.

35 A partir del documento WO 00/05176, así como también del US 5,106,621 se conoce, el dejar que estas dos reacciones transcurran simultáneamente en un reactor.

40 El documento US 4,537,682 da a conocer un procedimiento, en el cual aguas residuales que contienen amonio y que, además, contienen otras impurezas se tratan en un sistema de un único lodo, en el cual el amonio se transforma en nitrito, opcionalmente el nitrito en nitrato, y en el cual se ha previsto una desnitrificación de nitrito/o nitrato.

45 El documento EP 0 751 098 A1 se refiere a un procedimiento, en el cual transcurren igualmente nitración y desnitrificación en un sistema de un único lodo, teniendo lugar la nitración en el caso de la aireación del sistema y después de la adición de una segunda fracción de aguas residuales con preferentemente elevado contenido en COD (chemical oxygen demand, demanda química de oxígeno) tiene lugar una desnitrificación.

50 Sin embargo, a todos los procedimientos conocidos les es común, que hasta el momento no se haya documentado una transformación industrial fiable a gran escala. La razón de ello se encuentra en el hecho de que los microorganismos anaerobios oxidantes del amonio (reductores de nitritos de forma autótrofa) ya son inhibidos irreversiblemente con concentraciones de nitrito relativamente bajas). Por tanto, en virtud de la tasa de crecimiento extremadamente baja de estos microorganismos, fluctuaciones relativamente pequeñas en las condiciones de reacción pueden conducir a graves perturbaciones del proceso. Tampoco una disminución del contenido en oxígeno, por sí misma, puede conducir a una solución de estos problemas.

Conforme a la invención, se ha previsto que el valor del pH del sistema se regule a un valor nominal por control de una aireación intermitente, siendo el umbral de fluctuación del valor del pH como máximo 0,05 y preferentemente como máximo 0,02, y que la concentración de O<sub>2</sub> se mantenga en un intervalo entre 0,2 mg/l y 0,4 mg/l, preferentemente entre 0,25 mg/l y 0,35 mg/l.

- 5 En sí es conocido, que el valor del pH pueda ser influenciado por la aireación, es decir que sea posible una regulación del valor del pH haciendo que la aireación dependa del valor del pH. Esto se describe, por ejemplo, en el documento EP 0 872 451 B para un procedimiento diferente al de la invención.

10 Sin embargo, lo esencial en la presente invención es el saber que el valor del pH se tiene que regular en un intervalo extremadamente estrecho, al mismo tiempo se tiene que mantener la concentración de oxígeno en un bajo nivel estrechamente definido y, además de esto, es necesario establecer la aireación de forma intermitente. Esto promueve que durante el intervalo de aireación la formación de nitrito domine claramente frente a la reducción de nitrito y que durante la pausa de aireación domine la reducción de nitrito. Puesto que a la formación de nitrito corresponde una liberación de H<sup>+</sup> (Fig. 1c) y a la reducción del nitrito, una unión de H<sup>+</sup>, a través de la fijación del intervalo de control del pH se puede establecer previamente la concentración máxima de nitrito en el reactor. La elección del bajo valor límite del oxígeno durante el intervalo de aireación hace posible una reducción simultánea del nitrito y evita con ello una frecuente conexión y desconexión de la aireación.

15 Sorprendentemente, bajo las premisas anteriormente citadas se pueden conseguir condiciones del procedimiento particularmente estables, con las cuales se pueden excluir en gran medida perjuicios debidos a la inhibición de los oxidantes anaerobios del amonio por el nitrito. El sistema es también robusto en el caso de fluctuaciones del contenido en amonio de las aguas residuales aportadas. Como ya se ha indicado anteriormente, el procedimiento se lleva en una sola etapa como sistema de un único lodo, en una instalación SBR. En comparación con un procedimiento convencional de nitrificación/desnitrificación la demanda de oxígeno para la transformación del amonio a nitrógeno se puede reducir estequiométricamente en 60%. La demanda de carbono orgánico se puede reducir incluso en aproximadamente 90%.

20 Es particularmente ventajoso que la fase de reacción vaya seguida por una fase de separación de amoniaco, en la cual descende el valor del pH. Durante la fase de reacción la concentración de amoniaco debería ser en lo posible alta, es decir que exista una elevada concentración de amonio con un valor del pH relativamente elevado, de aproximadamente 7,3. Con ello se inhibe la oxidación del nitrito. Por otro lado, la concentración de amonio en el transcurso de las aguas residuales tratadas debería ser en lo posible baja. Esto puede tener lugar a través de una disminución del valor del pH en una subsiguiente fase de separación de amoniaco, en la cual se ajusta un valor del pH disminuido en aproximadamente 0,1 a 0,3. Con ello, se aprovecha para la nitrificación la alcalinidad disponible. La duración de la fase de separación de amoniaco puede suponer aproximadamente 5% a 25% de la duración de la fase de reacción.

25 Alternativamente a esto, la fase de reacción puede ir seguida de una fase de separación de amoniaco, en la cual se puede llevar a cabo una aireación en forma de gruesas burbujas sin que sea necesaria una modificación del intervalo de control del pH. De esta manera se refuerza el arrastre de CO<sub>2</sub>, con cual también se emplea para la nitrificación la alcalinidad disponible.

30 Tasas de transformación particularmente elevadas se pueden conseguir haciendo que el valor nominal del valor del pH, en función de la eficiencia de la transferencia de oxígeno OTE, se encuentre en un intervalo que se define por

$$40 \quad \text{pH}_s = 7,55 - 3 * \text{OTE} / 100 \pm 0,05$$

35 En este caso, la eficiencia de la transferencia de oxígeno OTE se indica en porcentaje. Este valor depende, por ejemplo, de la geometría del reactor utilizado y normalmente para reactores poco profundos es aproximadamente 10%. En tal caso, según la fórmula anterior resulta un valor nominal óptimo para el valor del pH de 7,25 con una amplitud de fluctuación de 0,1, es decir un intervalo de 7,2 a 7,3. Por ejemplo, en el caso de reactores más altos la OTE puede ser aproximadamente 20%. En este caso, el valor del pH de 6,95, así obtenido, se ajusta preferentemente sólo en la fase de separación de amoniaco.

40 En virtud de los problemas observados con la espuma en el tratamiento de aguas residuales de alta concentración, al aplicar el presente procedimiento ha resultado favorable que el aporte de las aguas residuales transcurra en cantidad constante por encima del nivel de agua y se distribuya a ser posible en una gran superficie y rebaje con ello por salpicadura la espuma formada. Para esto son adecuados los dispositivos de lluvia artificial o una distribución de la alimentación por boquillas de salida o platos de choque.

45 Para obtener una colonia estable de oxidantes anaerobios del amonio, de crecimiento lento, hay que procurar una edad del lodo de al menos 20 días. Para ello, hay que asegurar una suficiente retención del lodo empleando tabiques de inmersión, diques plegables, desagües de agua clara cercanos a la superficie o membranas. Al mismo tiempo, sin embargo, la sustancia seca del lodo no debería subir demasiado innecesariamente (a ser posible no más de 10 g de sustancia seca/l) para evitar una caída significativa de la eficiencia de transferencia de oxígeno. Esto significa que la determinación de la cantidad de lodo en exceso a extraer (o respectivamente de la duración de la

sedimentación de lodo en un SBR sin dispositivo de salida de lodo en exceso) debería apuntar a una edad del lodo de cómo máximo 35 días.

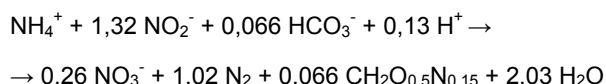
A continuación se ilustra la invención más detalladamente con ayuda de ejemplos de ejecución en relación con los dibujos adjuntos. Estos muestran:

- 5 Fig. 1a, Fig. 1b, Fig. 1c diagramas que muestran el balance de masas de diferentes sistemas de purificación;  
 Fig. 2 un diagrama que ilustra la eficiencia del procedimiento conforme a la invención;  
 Fig. 3 un diagrama de funcionamiento que ilustra la conducción del procedimiento; y  
 Fig. 4 un diagrama que ilustra la influencia de la aireación en forma de grandes burbujas.

10 La Fig. 1a muestra un proceso convencional de nitrificación/desnitrificación, en el cual el amonio, como se ha descrito anteriormente, se oxida primero a nitrito y a continuación a nitrato, el cual a través de una primera etapa de reducción se reduce a nitrito y en una segunda etapa de reducción, a nitrógeno. Se puede apreciar, que por cada mol de amonio elaborado se requieren 1,9 mol de oxígeno y una considerable cantidad de carbono orgánico.

15 La Fig. 1b muestra un procedimiento en el cual se reprime la formación de nitrato, de modo que la cantidad de oxígeno necesaria se limita a 1,4 mol de oxígeno por mol de amonio. También el empleo de carbono disminuye frente al procedimiento según la Fig. 1a.

20 La Fig. 1c muestra la reacción en la cual se fundamenta el procedimiento conforme a la invención. En este procedimiento tiene lugar sólo una nitrificación parcial paralelamente a la reducción autótrofa del nitrito formado. La demanda de oxígeno desciende aproximadamente a 0,8 moles de oxígeno por mol de amonio. En este caso, bajo inclusión de reacciones concomitantes inevitables, este proceso tiene lugar sumariamente según la siguiente ecuación de reacción:



25 Conforme a esta ecuación de reacción, la oxidación anaerobia autótrofa del amonio con nitrito requiere previamente una oxidación aerobia autótrofa de al menos 57% del amonio total, para separar éste. La dificultad en el desarrollo del presente sistema estaba en la transición de un sistema de nitrificación/desnitrificación conocido y ampliamente empleado, es decir un sistema que esencialmente requiere la adición de carbono orgánico y que trabaja con biomasa heterótrofa, a un sistema con biomasa autótrofa de crecimiento lento. En el desarrollo del sistema se llevó a cabo, paso a paso, en varias etapas, una transición de escala de laboratorio a gran escala técnica. Partiendo de 4 litros de inóculo procedente de una planta piloto se inoculó un reactor de 300 litros. Después, el tamaño del reactor se amplió en etapas de uno a dos órdenes de magnitud hasta finalmente 500 m<sup>3</sup>. En cada etapa, el enriquecimiento de la biomasa era un proceso delicado hasta que se alcanzó un proceso robusto después de conseguir una masa crítica, la cual servía después como inóculo para el reactor siguiente.

35 La Fig. 2 muestra un diagrama, en el cual sobre un eje de tiempos se indica la cantidad de amonio transformada por día, en kilogramos de nitrógeno por día. Al mismo tiempo se indica el aporte específico de energía en kilovatios-hora por kilogramo de nitrógeno.

40 A partir del diagrama, se puede apreciar que en un primer periodo de tiempo entre 11 de noviembre 2003 y 15 de mayo 2004, es decir en un periodo previo a la inoculación del sistema, la cantidad de amonio transformado por día en la mayoría de los días se encuentra entre 200 kg y 300 kg de nitrógeno. El aporte específico de energía en este periodo con nitrificación/desnitrificación (Fig. 1b) ha sido como media 2,2 kWh/kg de nitrógeno. En la mitad derecha del diagrama, a lo largo de un espacio de tiempo entre 16 de julio 2004 y 18 de enero 2005 se indica el transcurso de los valores de medición después de la inoculación. Se puede apreciar que la transformación del amonio desde un valor muy bajo al principio aumenta nuevamente a 250 kg de nitrógeno por día. Al mismo tiempo, el aporte de energía por día desde elevados valores al principio cae finalmente hasta un valor de 0,79 kWh/kg de nitrógeno. El aporte de energía ha retrocedido por tanto aproximadamente un tercio del valor original.

45 La Fig. 3 muestra un diagrama, en el cual se indican diferentes parámetros de funcionamiento a lo largo de un espacio de tiempo de 24 horas. Uno sobre otro, se indican desde abajo primero el valor del pH, después el aporte de agua de proceso en l/s, encima la cantidad de agua de proceso almacenada en m<sup>3</sup>, encima la altura de llenado del reactor en mm y encima la concentración de oxígeno en mg/l. El transcurso del proceso se divide en 3 ciclos de SBR de 8 horas cada uno. Durante las 6 horas de la fase de aireación tiene lugar un continuo aporte de agua de proceso con una subida continua del nivel del agua. Los intervalos de aireación individuales tienen lugar en un intervalo de pH de 0,01 entre el valor nominal superior e inferior. Las fluctuaciones reales del valor del pH son algo mayores en virtud de los efectos de inercia. Después de la fase de aireación se sedimenta lodo y, a continuación, se sustrae el agua clara hasta el nivel de partida.

La Fig. 4 muestra las influencias de la concentración de amonio y de bicarbonato en el reactor, cuando al final de la fase de reacción se pasa de una aireación de finas burbujas a una de gruesas burbujas. Por ello, con igual intervalo de control del pH (aquí 7,25 a 7,26) y permaneciendo igual la cantidad de aire, se refuerza también el arrastre de  $\text{CO}_2$  y la unión de ácido que transcurre con ello se aprovecha para la nitrificación.

- 5 El procedimiento conforme a la invención hace posible tratar aguas residuales con elevadas concentraciones de amonio con un empleo de recursos extremadamente bajo y estableciendo un funcionamiento robusto y estable.

**REIVINDICACIONES**

- 5
1. Procedimiento para el tratamiento de aguas residuales que contienen amonio en un sistema de un único lodo, en un reactor SBR, en el cual en una primera reacción el amonio se transforma en nitrito y en una segunda reacción, que transcurre paralelamente, se hacen reaccionar amonio y nitrito para dar nitrógeno molecular, manteniéndose la concentración de oxígeno en el reactor en un bajo nivel, manteniéndose la concentración de O<sub>2</sub> en un intervalo entre 0,2 mg/l y 0,4 mg/l, caracterizado porque el valor del pH del sistema se regula a un valor nominal por control de una aireación intermitente, siendo el umbral de fluctuación del valor del pH como máximo 0,05 y preferentemente como máximo 0,02.
- 10
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la concentración de O<sub>2</sub> se mantiene entre 0,25 mg/l y 0,35 mg/l.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque a la fase de reacción le sigue una fase de separación de amoniaco, en la cual se rebaja el valor del pH.
- 15
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque a la fase de reacción le sigue una fase de separación de amoniaco, en la cual se lleva acabo una aireación en forma de gruesas burbujas.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el valor nominal del valor de pH, en función de la eficiencia de transferencia del oxígeno OTE, se sitúa en un intervalo que se define por
- $$pH_s = 7,55 - 3 * OTE / 100 \pm 0,05$$
- 20
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el aporte de las aguas residuales se hace de forma constante sobre el nivel del agua durante la fase de aireación y se distribuye a ser posible sobre una gran superficie.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6 caracterizado porque la edad del lodo se fija en un valor de al menos 20 días y como máximo 35 días.

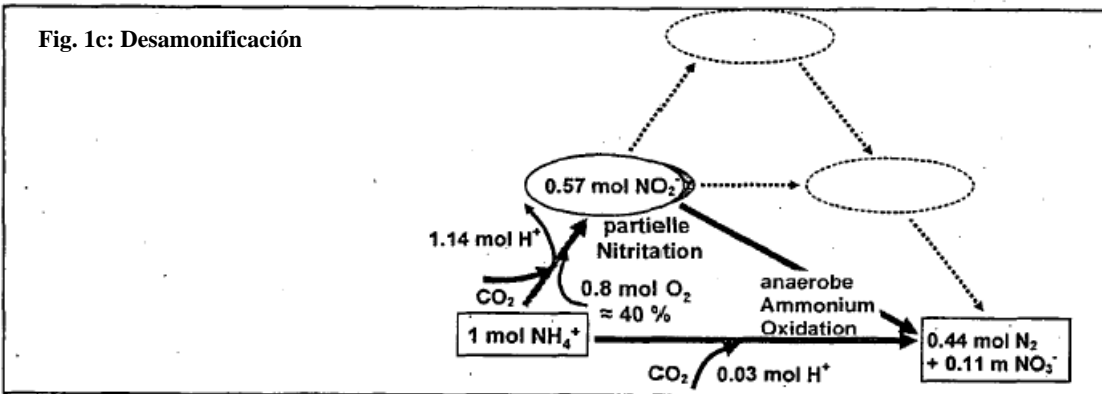
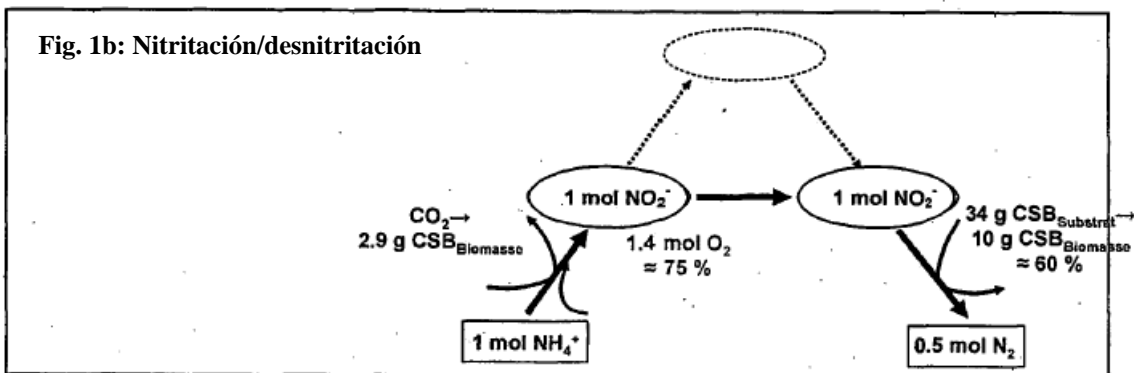
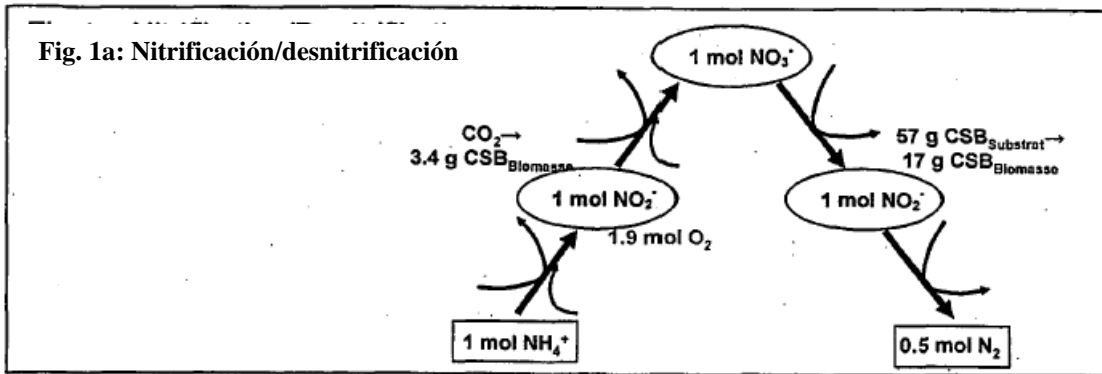


Fig. 1a y Fig. 1b:

biomasse = biomasa

Substrat = sustrato

Fig. 1c:

partielle Nitritation = nitrificación parcial

Anaerobe Ammonium Oxidation = oxidación anaerobia del amonio

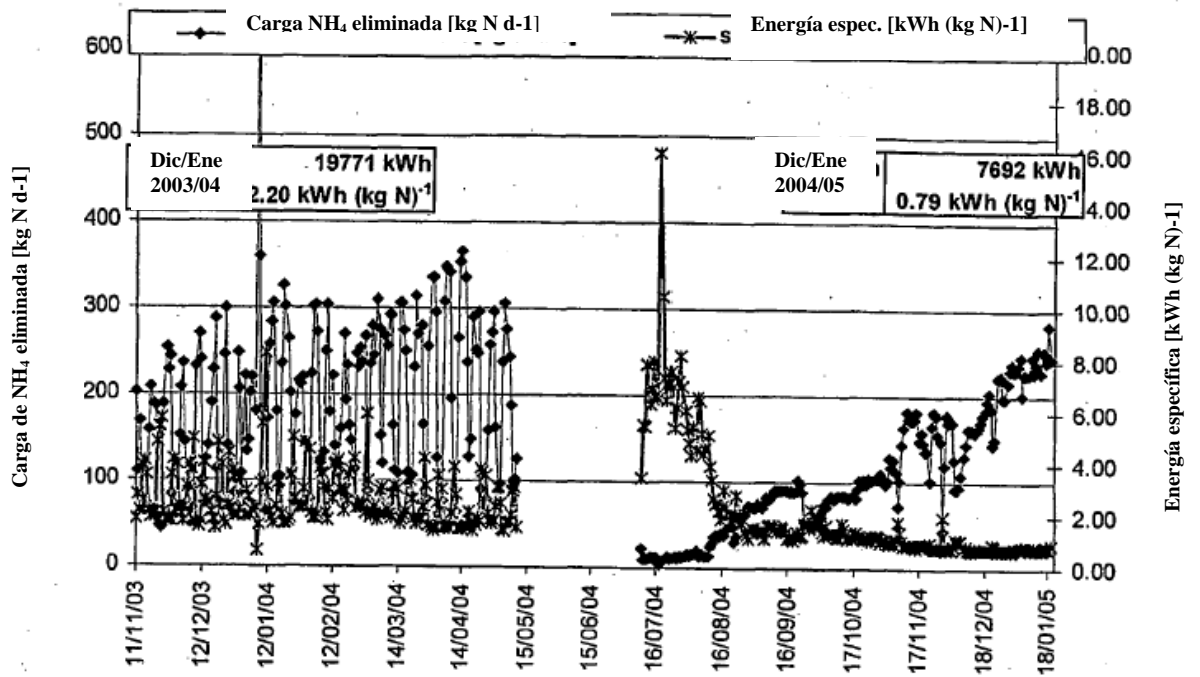


Fig.2

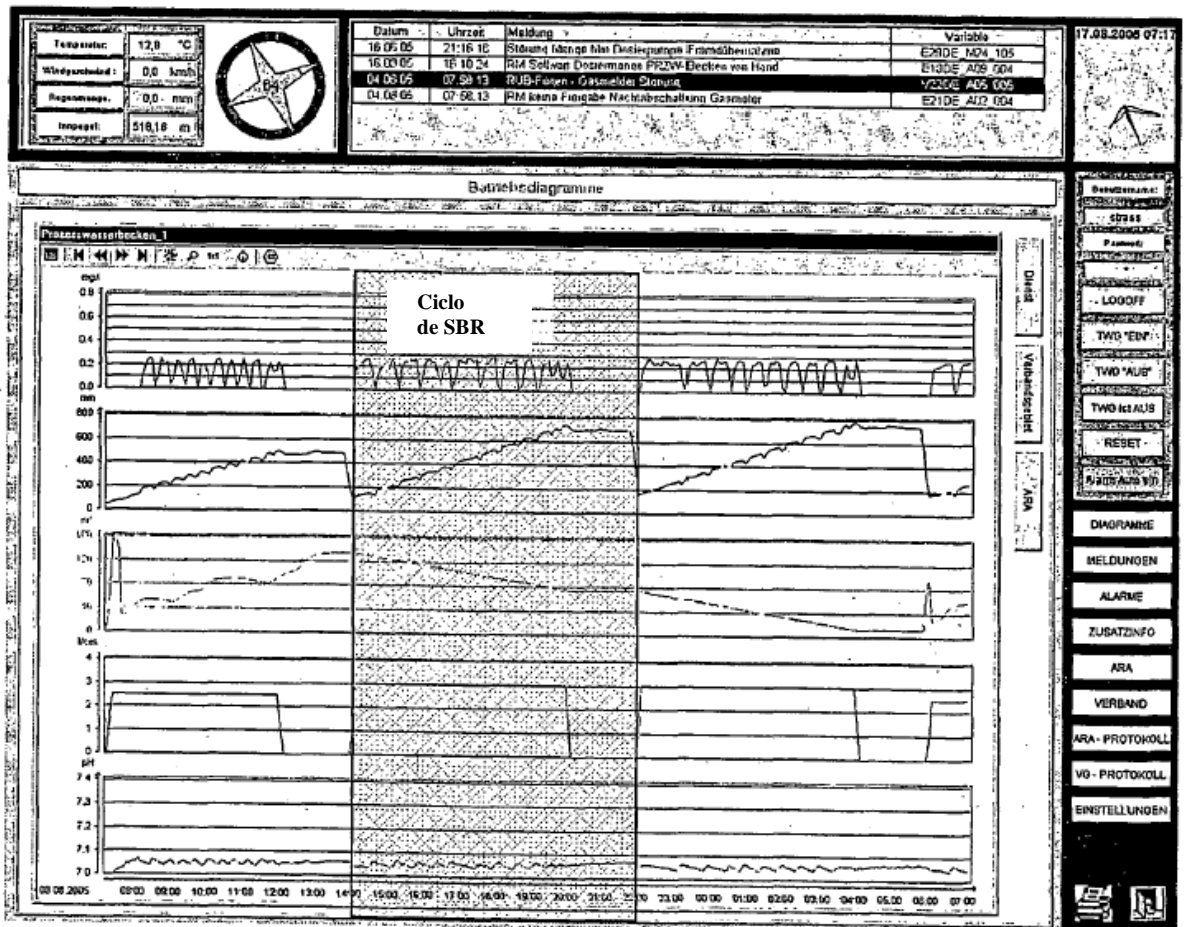


Fig.3



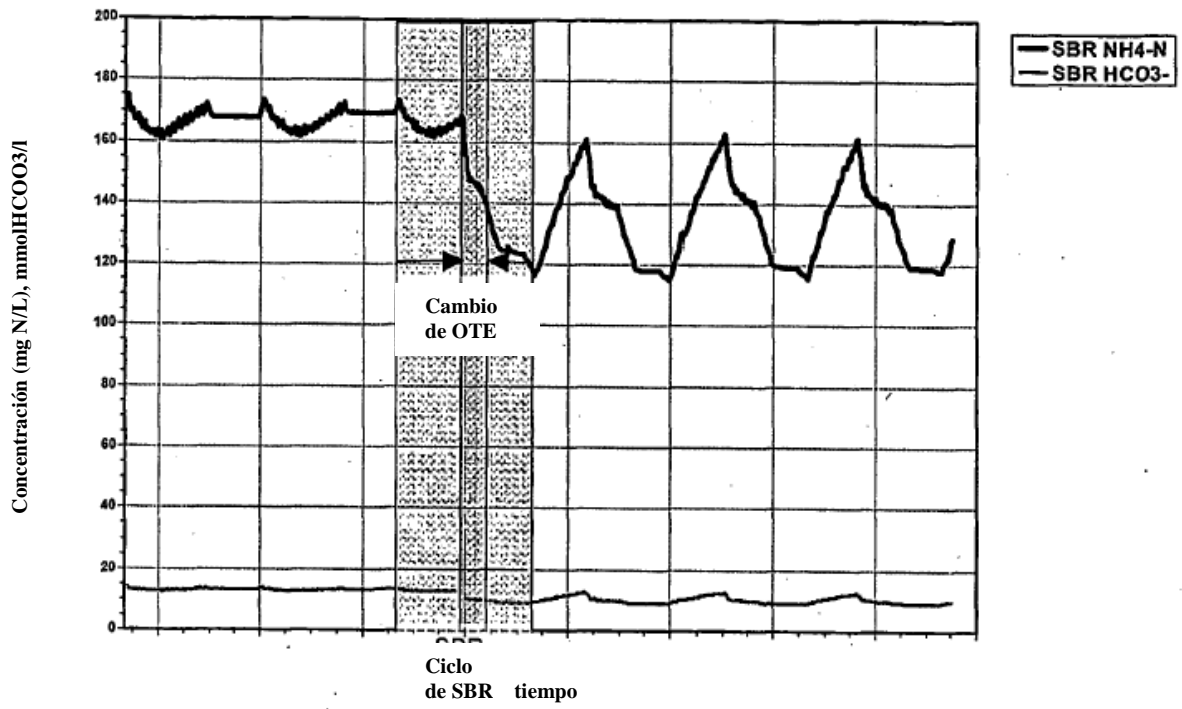


Fig.4