

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 398 062**

51 Int. Cl.:

C02F 3/30 (2006.01)

C02F 3/34 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.06.2009 E 09769514 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.11.2012 EP 2285745**

54 Título: **Procedimiento de purificación biológica de una disolución acuosa que contiene perclorato de amonio y eventualmente nitratos**

30 Prioridad:

03.06.2008 FR 0853644

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

13.03.2013

73 Titular/es:

**HERAKLES (100.0%)
Les Cinq Chemins, Rue de Touban
33185 Le Haillan, FR**

72 Inventor/es:

**MARRAUD, CHRISTINE;
HUYSEUNE, ALEX y
TAUDIN, EMILIE**

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 398 062 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 de purificación biológica de una disolución acuosa que contiene perclorato de amonio y eventualmente nitratos.

5 La invención se refiere principalmente a un procedimiento de purificación de una disolución acuosa en la que se disuelve perclorato de amonio. El procedimiento en cuestión es un procedimiento biológico. La invención encuentra en particular aplicación en un contexto de tratamiento de disoluciones acuosas industriales residuales contaminadas por perclorato de amonio durante la producción de perclorato de amonio, de la fabricación o de la destrucción de
10 productos que contienen perclorato de amonio.

El procedimiento conviene más particularmente para la purificación de disoluciones acuosas que contienen perclorato de amonio y nitratos.

15 El procedimiento de la invención está adaptado muy particularmente al tratamiento de las disoluciones acuosas residuales producidas durante la fabricación o la destrucción de materiales energéticos (propergoles para la autopropulsión o la seguridad en el automóvil, explosivos civiles y militares, etc.) que contienen en su composición perclorato de amonio y nitratos, por ejemplo nitrato de sodio.

20 Más allá de su vida útil especificada, las municiones y en particular los materiales energéticos que contienen deben ser destruidos. Esta destrucción se puede efectuar por combustión, pero dicha combustión libera humos y no es conveniente en el plano medioambiental. Un procedimiento más interesante consiste en triturar los materiales energéticos bajo el agua. Dichos materiales energéticos, en particular los propergoles utilizados para los aceleradores de lanzaderas espaciales o los misiles balísticos, están constituidos frecuentemente por más del 50%
25 en masa de polvo de perclorato de amonio. Los propergoles destinados a los dispositivos "airbag" para la seguridad en el automóvil pueden contener perclorato de amonio y nitratos (por ejemplo nitrato de amonio, nitrato de sodio, nitrato de guanidina, nitrato básico de cobre, etc.). Las disoluciones acuosas de la trituración contienen, por lo tanto, en el estado disuelto, una gran cantidad de perclorato de amonio y eventualmente unos nitratos. Estas disoluciones acuosas deben ser purificadas antes de su liberación. Una instalación industrial, para ser polivalente, debe por lo
30 tanto poder tratar unas disoluciones acuosas residuales que contienen perclorato de amonio sin nitratos (adicionales) y perclorato de amonio con, además, nitratos.

La técnica anterior describe unas familias de bacterias susceptibles, para algunas, de oxidar los iones amonios, para otras, de reducir los iones nitratos y nitritos, y para otros de reducir los iones percloratos.

35 Se debe subrayar que las bacterias capaces de reducir los iones percloratos son también capaces de reducir los iones nitratos/nitritos. En presencia conjunta de iones percloratos y de iones nitratos/nitritos, existe por lo tanto, en un reactor en condición anaerobia, una competición entre el consumo de los iones percloratos y el de los iones nitratos/nitritos por dichas bacterias, siendo dicha competición por otra parte siempre muy favorable para el consumo
40 de los iones nitratos/nitritos. En efecto, en presencia conjunta de iones percloratos y de iones nitratos/nitritos, el consumo de dichos iones percloratos empieza de manera significativa sólo cuando dichos iones nitratos/nitritos han sido consumidos por las bacterias.

45 La solicitud de patente FR 2 788 055 describe unas bacterias que pertenecen a los géneros *Nitrosococcus*, *Nitrosospira*, *Nitrosomonas* y *Nitrobacter* para la nitratación de los iones amonios. Esta misma solicitud de patente y la solicitud FR 2 864 561 citan los géneros de bacterias *Pseudomonas*, *Micrococcus*, *Denitrobacillus*, *Spirillum* y *Achromobacter* para la reducción de los iones nitratos y nitritos. Las patentes US nº 6.423.533 y US nº 5.302.285 describen unas cepas de bacterias (denominadas DM-17 para la primera patente y HAP1 para la segunda) capaces de tratar por reducción los iones percloratos y los iones nitratos. Las publicaciones científicas "Microbial Degradation of Perchlorate: Principles and Applications", en Environmental Engineering Science, volumen 20, número 5, 2003, y
50 "Dechloromonas agitata gen. nov., sp. nov. and Dechlorosoma suillum gen. nov., sp. nov., two novel environmentally dominant (per)chlorate reducing bacteria and their phylogenetic position", en International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology, 2001, 51, 527-533, también informan de géneros y especies de bacterias aptas para reducir los iones percloratos.

55 Estos documentos de la técnica anterior precisan que estas bacterias están presentes en el medioambiente, en particular en los lodos activados de estaciones de depuración y en los lodos sedimentarios.

60 Estas bacterias se han utilizado para realizar unos procedimientos de tratamiento de disoluciones acuosas que contienen iones percloratos y amonios.

El procedimiento descrito en la solicitud de patente FR 2 788 055 es un procedimiento en dos etapas que consiste en tratar una disolución acuosa de perclorato de amonio con unas bacterias en dos reactores sucesivos: en un primer reactor, en condición aerobia, con un lodo activado que contiene bacterias nitrificantes, en presencia de por lo menos una fuente de carbono mineral y de elementos nutricionales para el metabolismo de estas bacterias, y después en un segundo reactor en condición anaerobia, con un lodo activado que contiene bacterias desnitrificantes

y bacterias reductoras de los iones perclorato, en presencia de por lo menos una fuente de carbono orgánico y de elementos nutricionales para el metabolismo de estas bacterias.

La primera etapa de nitrificación llevada a cabo en un reactor aerobio consiste por lo tanto en oxidar los iones amonios (NH_4^+) en iones nitratos (NO_3^-) y nitritos (NO_2^-). Los parámetros que influyen en esta reacción son el pH, la concentración en oxígeno disuelto y la concentración en carbono mineral. La actividad bacteriana provoca una ligera acidificación. Para conservar una actividad máxima, el pH debe permanecer constante y neutro. Con este fin, se aporta sosa al reactor. Se puede inyectar también aire en dicho reactor para favorecer el aporte de oxígeno. La fuente de carbono está constituida generalmente por el CO_2 contenido en el aire en contacto con, o inyectado en, el reactor. Unos elementos nutricionales a base de oligoelementos son necesarios para el desarrollo de las bacterias del lodo del reactor. Los oligoelementos aportados pueden consistir en una mezcla de CaCl_2 , MgSO_4 , KHPO_4 y FeCl_3 . Las cantidades de sales minerales inyectadas son ventajosamente: ($\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{N}=0,5$); ($\text{MgSO}_4/\text{N}=0,27$); ($\text{CaCl}_2/\text{N}=0,04$). El cloruro férrico se aporta asimismo según la relación: $\text{FeCl}_3/\text{N}=0,015$. Los oligoelementos se introducen generalmente de manera constante y regular por un sistema de bomba automatizada.

La segunda etapa realizada en un reactor anaerobio consiste en una desnitrificación por reducción de los nitratos (NO_3^-) y nitritos (NO_2^-) en nitrógeno gaseoso (N_2) y una reducción de los percloratos (ClO_4^-) en cloruro (Cl^-). Una aportación de sustrato carbonado orgánico se realiza introduciendo por ejemplo metanol o ácido acético en el reactor. Unos elementos nutricionales se aportan de la misma manera que en la etapa anterior. Los parámetros controlados que influyen en esta reacción son la temperatura, el pH, la concentración en oxígeno. Se recuerda ahora que las bacterias capaces de reducir los iones percloratos son también capaces de reducir los iones nitratos/nitritos. Existe por lo tanto una competición entre las reacciones de desnitrificación o de reducción de los iones percloratos en el reactor anaerobio, favorable a la primera (desnitrificación) y que altera por lo tanto el rendimiento de la segunda (reacción de los iones percloratos). El rendimiento del procedimiento de tratamiento de los percloratos no está, por lo tanto, en este contexto, optimizado. Las duraciones de tratamiento son largas, típicamente:

- de 3 días para la degradación de los iones nitratos/nitritos durante los cuales el consumo de los iones percloratos es insignificante; y después
- de 27 días para alcanzar una reducción de más del 80% de los iones percloratos presentes;

en el ciclo de una instalación industrial.

La duración de tratamiento de los iones percloratos en presencia de iones nitratos/nitritos permanecerá aceptable cuando estos últimos están en cantidad limitada, es decir que proceden sólo de la oxidación de los iones amonios contenidos en la disolución a tratar, pero se vuelve redhibitoria cuando dicha disolución a tratar contiene también unos iones nitratos/nitritos (adicionales, presentes al inicio del tratamiento junto al perclorato de amonio).

Un procedimiento de tratamiento de disoluciones acuosas usadas (que proceden de limpiezas de suelo o de reciclajes de propergol sólido) que contienen unos iones percloratos, se ha descrito también en la patente US nº 5.302.285. Se lleva a cabo en un primer reactor anaerobio que contiene unas bacterias especializadas (denominadas HAP1) capaces de reducir los iones percloratos, y después en un segundo reactor aerobio para el tratamiento de la materia orgánica. La bacteria HAP1 también es, sin embargo, susceptible de reducir los iones nitratos. Así, el rendimiento de este procedimiento para el tratamiento de los iones percloratos está asimismo alterado en caso de presencia de nitratos en la disolución acuosa a tratar.

El experto en la materia está por lo tanto investigando un procedimiento de purificación de una disolución acuosa que contenga perclorato de amonio, susceptible de contener también nitratos, procedimiento que tenga buenas prestaciones, simple, económico y que permita eliminar al mismo tiempo los iones percloratos, amonios y nitratos/nitritos con un rendimiento elevado.

El primer objeto de la invención es un procedimiento de purificación biológica de una disolución acuosa que contiene perclorato de amonio, (es decir unos iones percloratos (ClO_4^-) y amonios (NH_4^+)), y eventualmente también unos iones nitratos (NO_3^-), caracterizado porque comprende:

- una secuencia de nitrificación/desnitrificación; siendo las etapas de nitrificación y de desnitrificación llevadas a cabo respectivamente en condición aerobia con unas bacterias nitrificantes en presencia de un sustrato carbonado mineral (ventajosamente CO_2) y de elementos nutricionales, en condición anaerobia con unas bacterias desnitrificantes en presencia de un sustrato carbonado orgánico y de elementos nutricionales; y
- realización por separado de dicha secuencia de nitrificación/desnitrificación, en condición anaerobia, con unas bacterias reductoras de los iones percloratos, en presencia de un sustrato carbonado orgánico y de elementos nutricionales, una etapa de reducción de los percloratos;

siendo dicha etapa de reducción de los percloratos realizada por separado y aguas abajo de la secuencia de nitrificación/desnitrificación, cuando dicha disolución acuosa contiene unos iones nitratos.

De manera característica, dicha etapa de reducción de los percloratos se realiza separadamente de dicha secuencia de nitrificación/desnitrificación. Se realiza por lo tanto separadamente de cualquier etapa de desnitrificación.

5 Cuando dicha disolución acuosa (a purificar) contiene unos iones percloratos, unas iones amonios (es decir, perclorato de amonio) y unos iones nitratos (adicionales, que proceden de los materiales disueltos aguas arriba del procedimiento de purificación), dicha etapa de reducción de los percloratos se lleva a cabo por lo tanto aguas abajo de dicha secuencia de nitrificación/desnitrificación; esto para evitar un desvío de la actividad específica de las bacterias reductoras de los iones percloratos hacia la reducción de los iones nitratos.

10 Cuando dicha disolución acuosa (a purificar) no contiene iones nitratos (que proceden de los materiales disueltos aguas arriba del procedimiento de purificación), dicha etapa de reducción de los percloratos se puede realizar por lo tanto aguas arriba o aguas abajo de dicha secuencia de nitrificación/desnitrificación. Ventajosamente, se lleva a cabo antes de dicha secuencia de nitrificación/desnitrificación. En un contexto de realización de dicha etapa de reducción de los percloratos aguas abajo de dicha secuencia de nitrificación/desnitrificación, no se puede, en efecto, excluir totalmente la presencia de iones nitratos/nitritos residuales (al final de la realización de dicha secuencia).

15 La secuencia de nitrificación/desnitrificación, llevada a cabo en por lo menos un reactor (Ri), comprende por lo menos una etapa de nitrificación seguida de por lo menos una etapa de desnitrificación. No se excluye que, con el fin de perfeccionar la eliminación de los iones amonio, nitratos y nitritos, ésta comprenda varias etapas de nitrificación y/o desnitrificación. Dicha secuencia de nitrificación/desnitrificación comprende generalmente una etapa de nitrificación (con o sin reciclaje) y una etapa de desnitrificación (con o sin reciclaje), realizadas según una u otra de las dos variantes siguientes:

- 25 - en dos reactores montados en serie, el primero (R1) en condición aerobia para la nitrificación, el segundo (R2) en condición anaerobia para la desnitrificación, o
- en un solo reactor (R3) con funciones alternadas de nitrificación/desnitrificación, en condiciones aerobia y después anaerobia para, respectivamente, la nitrificación y después la desnitrificación.

30 Dicha etapa de reducción de los iones percloratos se realiza, de manera separada, en condición anaerobia, en por lo menos otro reactor (R'i), generalmente en un único reactor (R'1) anaerobio, separado, con función específica de reducción de los iones percloratos.

35 El procedimiento de la invención se realiza así generalmente, o bien por medio de dos reactores montados en serie (un reactor que alterna las etapas de nitrificación y de desnitrificación, y un reactor para la etapa de reducción de los iones percloratos), o bien por medio de tres reactores montados en serie (un reactor de nitrificación, un reactor de desnitrificación y un reactor de reducción de los percloratos).

40 Un reactor en condición anaerobia es, según la invención, un reactor que presenta preferentemente una concentración en oxígeno molecular disuelto inferior a 1 mg/l. Un reactor en condición aerobia está, según la invención, equipado preferentemente con medios para la inyección de aire en burbujeo en su contenido (su concentración mínima en oxígeno es preferentemente superior a 2 mg/l).

45 Las bacterias nitrificantes, utilizadas en reactor aerobio en la secuencia de nitrificación/desnitrificación (más precisamente durante una etapa de nitrificación), son capaces de asegurar la nitrificación de los iones amonios en iones nitritos y nitratos. Estas bacterias pertenecen por ejemplo a los géneros *Nitrosococcus*, *Nitrosospira*, *Nitrosomonas* y *Nitrobacter*. Se encuentran habitualmente en los lodos activados de las estaciones de depuración de aguas residuales urbanas y los lodos sedimentarios.

50 Las bacterias desnitrificantes, utilizadas en un reactor anaerobio en la secuencia de nitrificación/desnitrificación (más precisamente durante una etapa de desnitrificación), son capaces de asegurar la desnitrificación de los iones nitratos y nitritos en nitrógeno molecular. Estas bacterias son también unas bacterias habituales, tales como las que se encuentran en los lodos activados de las estaciones de depuración de aguas residuales urbanas y los lodos sedimentarios, por ejemplo las bacterias que pertenecen a los géneros *Pseudomonas*, *Micrococcus*, *Denitrobacillus*, *Spirillum* y *Achromobacter*.

55 Para la etapa de reducción de los iones percloratos, llevada a cabo en condición anaerobia (generalmente en un único reactor, con o sin reciclaje), las bacterias utilizadas pueden en particular ser unas bacterias de la técnica anterior, conocidas como bacterias reductoras de los iones percloratos, tales como, por ejemplo, las listadas en la tabla 1 de "Microbial Degradation of Perchlorate: Principles and Applications", Environmental Engineering Science, volumen 20, número 5, 2003. Las bacterias convenientes para la realización de dicha etapa de reducción de los percloratos pueden pertenecer también a las especies *Exiguobacterium mexicanum*, *Bacillus cereus*, *Staphylococcus warneri* y/o *Staphylococcus pasteurii*, ya conocidas en la técnica anterior, pero cuya capacidad para reducir los iones percloratos se ha identificado nuevamente por la Solicitante. Ventajosamente, las especies de bacterias *Exiguobacterium mexicanum* y/o *Bacillus cereus* se utilizan para dicha etapa de reducción de los

percloratos, muy ventajosamente la especie *Exiguobacterium mexicanum*.

Según una primera variante, el procedimiento de la invención se puede realizar inoculando los reactores (se ha visto anteriormente que por lo menos dos reactores son útiles para la realización de dicho procedimiento) con unas bacterias, adaptadas a cada uno de dichos reactores, obtenidas a partir de cepas de cultivos. Las bacterias nitrificantes, las bacterias desnitrificantes y las bacterias reductoras de los percloratos proceden entonces de cepas de cultivos.

Según una segunda variante, el procedimiento de la invención se puede realizar inoculando los reactores con unas bacterias nitrificantes, unas bacterias desnitrificantes y unas bacterias reductoras de los percloratos, presentes en un lodo activado, lodo activado conocido por el experto en la materia porque contiene bacterias de este tipo (adaptadas para la realización del procedimiento de la invención). Dicho lodo activado procede generalmente de una estación de depuración (de aguas residuales urbanas) o de lodos sedimentarios. Una cantidad adecuada de dicho lodo está dispuesta en cada uno de los reactores.

En el marco de esta segunda variante, el lodo activado del reactor con función de reducción de los iones percloratos (conteniendo el lodo las bacterias reductoras de los percloratos) puede entonces más particularmente consistir en un lodo extraído de un reactor con función de desnitrificación preexistente o de un reactor con funciones conjuntas de desnitrificación y reducción de los iones percloratos preexistentes, en particular para la realización del procedimiento descrito en la solicitud de patente FR 2 788 055.

Una fase de especialización para la reducción de los iones percloratos de las bacterias contenidas en el lodo activado dispuesto en el reactor con función de reducción de los iones percloratos es generalmente necesaria, en particular para alcanzar los rendimientos previstos durante la utilización de dicho reactor en un ciclo industrial. Esta fase de especialización se obtiene mediante adiciones sucesivas de iones percloratos, ventajosamente en cantidades crecientes, al lodo activado contenido en dicho reactor con función de reducción de los iones percloratos (lodo activado seleccionado generalmente de entre los lodos de depuración de aguas residuales urbanas, los lodos sedimentarios y los lodos extraídos de reactores de desnitrificación o de desnitrificación y reducción de los percloratos; lodo activado en el que está presente un mínimo de bacterias adecuadas y son aptas para multiplicarse) en presencia de un sustrato carbonado orgánico y de elementos nutricionales. Esta especialización del lodo activado para la reducción de los iones percloratos dura generalmente de 1 mes a 6 meses. No se excluye que dicha fase de especialización se realice "independientemente" del procedimiento de la invención, aguas arriba, en un reactor no implicado directamente en la realización de dicho procedimiento de la invención.

Las bacterias contenidas en el lodo dispuesto en cada reactor se aclimatan (consecutivamente a la fase de especialización en el caso del lodo dispuesto en el reactor con función de reducción de los iones percloratos).

La aclimatación de las bacterias contenidas en el lodo activado se obtiene condicionando los reactores (condición aerobia para la nitrificación, condiciones anaerobias para la desnitrificación y la reducción de los iones percloratos) y aportando los elementos nutricionales y la fuente de carbono adaptada que sirven para el desarrollo y la multiplicación de dichas bacterias (en presencia de la disolución acuosa a tratar).

Sea cual sea la variante exacta de realización del procedimiento de la invención con lodos, es después de la aclimatación de las bacterias del lodo introducido en cada reactor cuando el ciclo industrial de dicho procedimiento (de purificación biológica de una disolución acuosa que contiene perclorato de amonio (es decir, unos iones percloratos (ClO_4^-) y de amonio (NH_4^+), y que pueden contener también unos iones nitratos (NO_3^-)) se puede iniciar con un rendimiento satisfactorio.

Se ha hablado de una primera variante del procedimiento de la invención llevada a cabo, en cada reactor, con inoculación y de una segunda variante llevada a cabo, en cada reactor, con un lodo (lodo ya utilizado o no en un contexto parecido). Forman parte integrante del marco de la invención otras variantes: por ejemplo, una variante según la cual se utilizan diferentes lodos, o una variante mixta según la cual por lo menos un reactor es inoculado mientras que por lo menos otro reactor contiene un lodo activado.

Otro aspecto de la invención se refiere al tipo de sustrato, fuente de carbono orgánico, a aportar a las bacterias del reactor con función de reducción de los percloratos, más particularmente para optimizar el coste de tratamiento y la eficacia del degradación de dichos percloratos. Los sustratos citados en el estado de la técnica se seleccionan en particular de entre el grupo constituido por el metanol, el etanol, el propanol, el isopropanol, el butanol, y el ácido acético. La solicitante ha mostrado que otros sustratos también son interesantes, en referencia al rendimiento de reducción de los percloratos y al coste de tratamiento. Se trata de los jabones, tales como el carboxilato de potasio y de sodio, de los ácidos grasos de tipo vegetal y de sus mezclas. Así, el procedimiento de la invención se realiza ventajosamente con un sustrato orgánico para la reducción de los percloratos seleccionados de entre el ácido acético, los jabones, tales como el carboxilato de potasio y de sodio, los ácidos grasos vegetales, y sus mezclas.

Ventajosamente, los efluentes líquidos, al final de por lo menos cualquiera de las etapas del procedimiento (etapas: de nitrificación, de desnitrificación y de reducción de los percloratos) se filtran para la obtención, por un lado, de un

efluente depurado de materias en suspensión y, por otro lado, de un concentrado rico en bacterias, por lo menos reciclado en parte (en su reactor de origen).

El procedimiento de la invención permite tratar unas disoluciones acuosas que contienen grandes cantidades de perclorato de amonio, incluyendo unas disoluciones saturadas con un exceso de perclorato de amonio no disuelto, eventualmente en presencia de nitratos. Las disoluciones acuosas afectadas pueden contener en particular hasta 100 g/l de perclorato de amonio con eventualmente hasta 100 g/l de nitratos.

La presente invención se refiere asimismo:

- a un procedimiento de obtención de un lodo activado especializado para la reducción de los percloratos (un procedimiento de especialización de un lodo activado), que comprende:
 - + la introducción, en un reactor, vacío, en condición anaerobia, por un lado, de un lodo activado, seleccionado de entre un lodo de depuración de aguas residuales urbanas, un lodo sedimentario, y un lodo activado extraído en un reactor con función de desnitrificación o en un reactor con funciones conjuntas de desnitrificación y reducción de los iones percloratos y, por otra parte, de un sustrato carbonado orgánico y de elementos nutricionales;
 - + unas adiciones sucesivas de iones percloratos, ventajosamente en cantidades crecientes, en dicho reactor.
 - la utilización de un lodo (especializado) obtenido mediante dicho procedimiento y/o de bacterias de las especies *Exiguobacterium mexicanum*, *Bacillus cereus*, *Staphylococcus warneri* y/o *Staphylococcus pasteurii*, para la reducción de percloratos. Se recuerda ahora que estas bacterias no son *per se* nuevas pero que se preconiza en la presente memoria una nueva utilización para la reducción de los percloratos).

La invención se ilustrará ahora, de manera en absoluto limitativa, mediante las figuras adjuntas y los ejemplos detallados siguientes.

La figura 1 ilustra un procedimiento de especialización de un lodo activado para la reducción de los iones percloratos por adiciones sucesivas de iones percloratos.

La figura 2 muestra el aumento de la velocidad específica de reducción de dichos iones percloratos durante el procedimiento de especialización de la figura 1.

La figura 3 muestra, a lo largo del tiempo, la evolución en MES (MES = Materia orgánica en suspensión), con respecto con las adiciones de iones percloratos durante el procedimiento de especialización (0 a 40 días, parte A de la curva), y después durante la fase de aclimatación (40 a más de 400 días, parte B de la curva), de dicho lodo activado para el tratamiento de los percloratos.

Detalle de un procedimiento de especialización para la reducción de los iones percloratos de un lodo activado

Se realiza una extracción de lodo en un reactor, con función de desnitrificación y reducción de los iones percloratos, en condición anaerobia, alimentado con metanol como fuente de sustrato carbonado. En dicho reactor, el procedimiento descrito en la solicitud de patente FR 2 788 055 se realiza desde hace 10 años, en una instalación industrial de tratamiento de disoluciones acuosas residuales que contienen perclorato de amonio. El lodo de origen procede de la estación de depuración de Bordeaux Nord Louis Fargue, Francia.

El lodo extraído se dispone en un (otro) reactor vacío que tiene vocación para tener una función de reducción de los percloratos. Allí se somete al procedimiento de especialización para la reducción de los iones percloratos descritos anteriormente. Durante dicho procedimiento de especialización, el reactor con función (futura) de reducción de los iones percloratos se mantiene en condición anaerobia ($O_2 < 1$ mg/l), a temperaturas comprendidas entre 15 y 35°C y se agita. Un sustrato carbonado (ácido acético) y unos elementos nutricionales se aportan a las bacterias de dicho lodo contenido en dicho reactor.

En referencia a la figura 1, el lodo dispuesto en dicho reactor con función (futura) de reducción de los percloratos se especializa después para la reducción de los iones percloratos, por adiciones sucesivas de iones percloratos, de 0,5 g/l a 8 g/l aproximadamente (dicha concentración indicada de los iones percloratos es la de dichos iones en la disolución aportada al reactor), en un tiempo de 40 días. Una nueva adición se introduce en el reactor cuando los iones percloratos de la adición anterior se han reducido todos. Después de una adición de iones percloratos, la concentración en iones percloratos en el reactor disminuye para volver a cero.

La velocidad de consumo de los iones percloratos aumenta a partir de las primeras adiciones de iones percloratos, lo que significa el efecto de la especialización del lodo al tratamiento de los iones percloratos. Esto se traduce, en referencia a la figura 2, por el aumento de la velocidad específica (mg de iones percloratos consumido por g de MES

y por día) de reducción de los iones percloratos por el lodo sometido al procedimiento de especialización. Dicha velocidad pasa, para las condiciones descritas, de un valor de velocidad específico medio inicial bajo próximo a 200 mg $\text{ClO}_4^-/\text{g MES/d}$ a un valor estable alrededor de la velocidad media específica de 500 mg $\text{ClO}_4^-/\text{g MES/d}$ al final del procedimiento de especialización.

En la tabla 1 siguiente, la solicitante muestra que unos sustratos carbonados orgánicos -tales como los jabones (por ejemplo el carboxilato de potasio y/o de sodio) y los ácidos grasos vegetales- distintos de los citados en la técnica anterior -ácido acético y metanol, en particular- conducen a unas velocidades de degradación elevadas, en el intervalo de las obtenidas con dichos ácido acético y metanol.

Tabla 1

	Velocidad máxima de degradación g $\text{ClO}_4^-/\text{g MES/d}$
Ácido acético	0,565
Ácido graso vegetal	0,360
Carboxilato de potasio	0,250
Metanol	0,221

En la figura 3, el perfil de variación de la concentración en MES se ha seguido a lo largo del procedimiento de especialización y de aclimatación. Durante los 40 primeros días, la concentración en MES disminuye de manera significativa. Las bacterias del lodo incapaces de deteriorar los iones percloratos "desaparecen". Después de aproximadamente 40 días, se constata un aumento de esta concentración en MES. Este aumento muestra el crecimiento significativo de bacterias específicas reductoras de los percloratos durante el procedimiento de aclimatación. Se pudo determinar así una velocidad de crecimiento de dichas bacterias específicas.

Al final del procedimiento de especialización, el lodo contiene unas bacterias especializadas para la reducción de los percloratos entre las cuales las de las especies siguientes: *Exiguobacterium mexicanum*, *Bacillus cereus*, *Staphylococcus warneri* y/o *Staphylococcus pasteurii*. Dicho lodo ha sido analizado y dichas especies han sido identificadas por el Instituto Pasteur. Estas especies representan más del 90% de la población bacteriana del lodo así especializado. Se han citado por orden de importancia en número. Estas especies no se han descrito en la técnica anterior como capaces de reducir los iones percloratos.

Ejemplo de tratamiento industrial (según la invención) de una disolución acuosa que contiene perclorato de amonio y nitratos

Este ejemplo se refiere al tratamiento de una disolución acuosa que contiene al mismo tiempo perclorato de amonio y nitratos. El procedimiento se lleva a cabo según las etapas sucesivas de reacción 1 (nitrificación del amonio), de reacción 2 (desnitrificación), de reacción 3 (reducción de los percloratos).

La instalación está compuesta principalmente por tres reactores montados en serie, que tienen respectivamente por volumen 150 m³ para el reactor 1 con función de nitrificación, 130 m³ para el reactor 2 con función de desnitrificación y 50 m³ para el reactor 3 con función de reducción de los iones percloratos. Dichos reactores comprenden unos medios de agitación, de control del pH, de inyección de aire (activados o no), unos medios para la alimentación y la salida del efluente, así como unos medios para la introducción de los compuestos adicionales.

El reactor 1 está en condición aerobia, abierto, y comprende un sistema de inyección de aire funcional. Contiene un lodo activado aclimatado nitrificante. Está alimentado con aire a un caudal de 7 kg O₂/h, con oligoelementos (es decir, con fosfato de potasio (50 kg/d), con sulfato de magnesio (48 kg/d), con cloruro de calcio (6 kg/d), con cloruro férrico (39 kg/d)) y con sosa para la regulación del pH.

Los reactores 2 y 3 son unos reactores en condición anaerobia, cerrados.

El reactor 2 contiene un lodo aclimatado desnitrificante y está alimentado con ácido acético (82 kg/d). Está alimentado con elementos nutricionales (oligoelementos y cloruro férrico) a través de los efluentes que proceden del reactor 1.

El reactor 3 contiene un lodo reductor de los iones percloratos, es decir un lodo que se ha especializado y aclimatado. Está alimentado con ácido acético (460 kg/d), con oligoelementos, es decir, con fosfato de potasio (50 kg/d), con sulfato de magnesio (48 kg/d) y con cloruro de calcio (6 kg/d).

Se introduce entonces, en continuo, en el reactor 1, una disolución acuosa que contiene 10 g/l de perclorato de amonio y 4 g/l de nitratos con un caudal de 1,14 m³/h. La disolución acuosa se mezcla con el lodo activado, por agitación. La temperatura se mantiene superior a 15°C.

El efluente líquido que sale del reactor 1 (tiempo de estancia: 5,5 días) ya prácticamente no contiene iones amonios

ES 2 398 062 T3

(< 1%). Se inyecta en el reactor 3 por desbordamiento al caudal de alimentación.

5 El efluente líquido que sale del reactor 2, que ya no contiene amonio (< 1%) ni prácticamente nitratos ni nitritos (< 1%), se inyecta en el reactor 3 por desbordamiento al caudal de alimentación. La duración del tratamiento en el reactor 2 es de 4,75 días.

10 En el reactor 3, el efluente líquido que sale del reactor 2 se mezcla con el lodo activado especializado y aclimatado para la reducción de los iones percloratos, por agitación. La temperatura se mantiene superior a 15°C. El efluente que sale de dicho reactor 3 se filtra después a un caudal de 95 m³/h con la ayuda de un sistema membranario con poros submicrónicos. La concentración en MES del efluente que sale filtrado es inferior a 30 mg/l. El concentrado recuperado se recicla en dicho reactor 3. La duración del tratamiento es normalmente de 2 días para una reducción al 99,9% de los iones percloratos.

15 Dicho efluente que sale filtrado se depura de los amonios, de los nitratos, de los nitritos, de los percloratos y de las materias en suspensión. Siguiendo este procedimiento (variante de realización del procedimiento de la invención), las concentraciones en amonio, nitrato/nitrito, perclorato son inferiores al 1% en masa en los vertidos. Dicho efluente se puede expulsar al medioambiente.

20 Según el procedimiento de la invención, es preciso por lo tanto un tiempo de tratamiento de 2 días sólo para eliminar el 99,9% de los iones percloratos. Según el procedimiento de la técnica anterior de la solicitud FR 2 788 055, desarrollado a escala industrial, es preciso un tiempo de 27 días para eliminar más del 80% de los iones percloratos.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de purificación biológica de una disolución acuosa que contiene perclorato de amonio, y eventualmente también unos iones nitratos, caracterizado porque comprende:
- una secuencia de nitrificación/desnitrificación; siendo las etapas de nitrificación y de desnitrificación respectivamente llevadas a cabo, en condición aerobia con unas bacterias nitrificantes en presencia de un sustrato carbonado mineral y de elementos nutricionales, en condición anaerobia con unas bacterias desnitrificantes en presencia de un sustrato carbonado orgánico y de elementos nutricionales; y,
 - realizar, separadamente de dicha por lo menos una secuencia de nitrificación/desnitrificación, en condición anaerobia, con bacterias reductoras de iones percloratos en presencia de un sustrato carbonado orgánico y de elementos nutricionales, una etapa de reducción de los percloratos;
- siendo dicha etapa de reducción de percloratos realizada por separado y aguas abajo de dicha secuencia de nitrificación/desnitrificación, cuando dicha disolución acuosa contiene iones nitratos.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dichas bacterias reductoras de los iones percloratos pertenecen a las especies *Exiguobacterium mexicanum* y/o *Bacillus cereus* y/o *Staphylococcus warneri* y/o *Staphylococcus pasteurii*.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque dichas bacterias nitrificantes, dichas bacterias desnitrificantes y dichas bacterias reductoras de los percloratos proceden de cepas de cultivos.
4. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque dichas bacterias nitrificantes, dichas bacterias desnitrificantes y dichas bacterias reductoras de los percloratos están presentes en un lodo activado.
5. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque dicho lodo activado procede de la depuración de aguas residuales urbanas o de un lodo sedimentario.
6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1, 2, 4 o 5, caracterizado porque dichas bacterias reductoras de los percloratos están presentes en un lodo activado extraído en un reactor con función de desnitrificación o en un reactor con funciones conjuntas de desnitrificación y de reducción de los iones percloratos.
7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1, 2, 4 a 6, caracterizado porque dichas bacterias reductoras de los percloratos están presentes en un lodo especializado para la reducción de los percloratos.
8. Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque dicho lodo activado especializado para la reducción de los percloratos se ha obtenido mediante un procedimiento que comprende:
- la introducción, en un reactor, vacío, en condición anaerobia, por un lado, de un lodo activado, seleccionado de entre un lodo de depuración de aguas residuales urbanas, un lodo sedimentario, y un lodo activado extraído en un reactor con función de desnitrificación o en un reactor con funciones conjuntas de desnitrificación y de reducción de los iones percloratos y, por otro lado, de un sustrato carbonado orgánico y de elementos nutricionales;
 - unas adiciones sucesivas de iones percloratos, ventajosamente en cantidades crecientes, en dicho reactor.
9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque la reducción de los percloratos se realiza en presencia de un sustrato carbonado orgánico seleccionado de entre el ácido acético, los jabones, tales como el carboxilato de potasio y de sodio, los ácidos grasos vegetales y sus mezclas.
10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque los efluentes líquidos, al final de por lo menos una de dichas etapas, se filtran para la obtención, por un lado, de un efluente depurado de materias en suspensión y, por otro lado, de un retentado rico en bacterias, reciclado por lo menos en parte.
11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque dicha disolución acuosa contiene hasta 100 g/l de perclorato de amonio.
12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque dicha disolución acuosa contiene menos de 100 g/l de nitratos.
13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque se realiza en tres reactores, un reactor de nitrificación, un reactor de desnitrificación y un reactor de reducción de los percloratos, montados en serie.

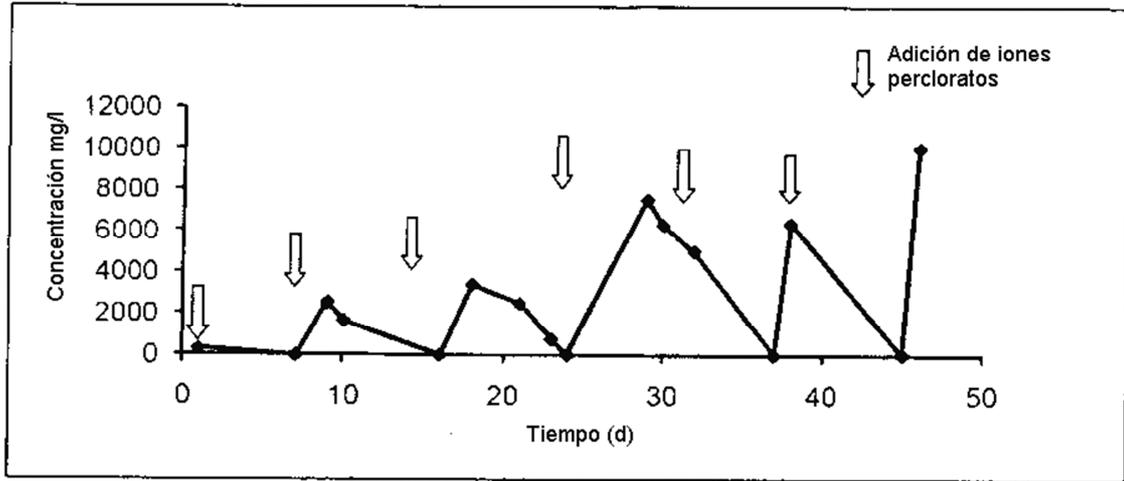


FIG.1

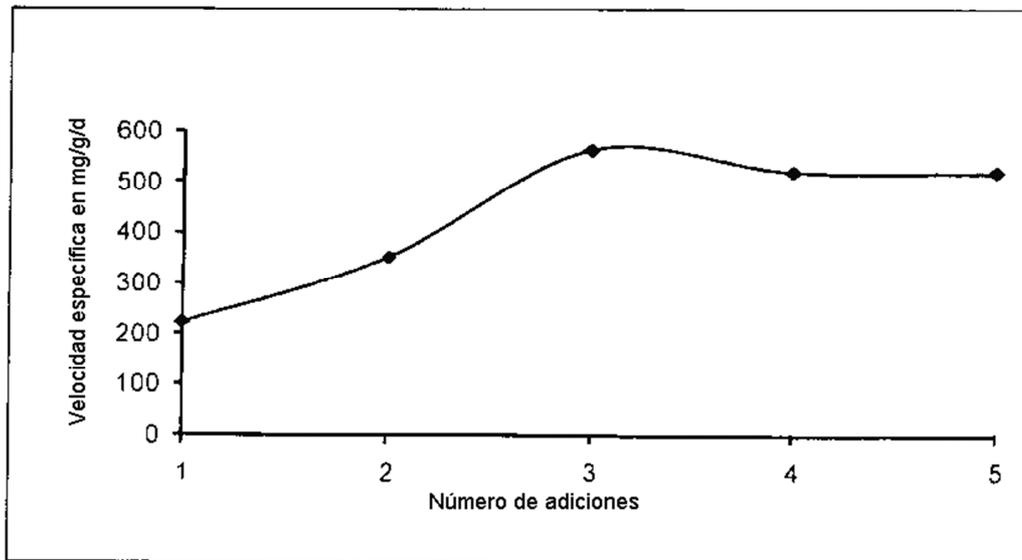


FIG.2

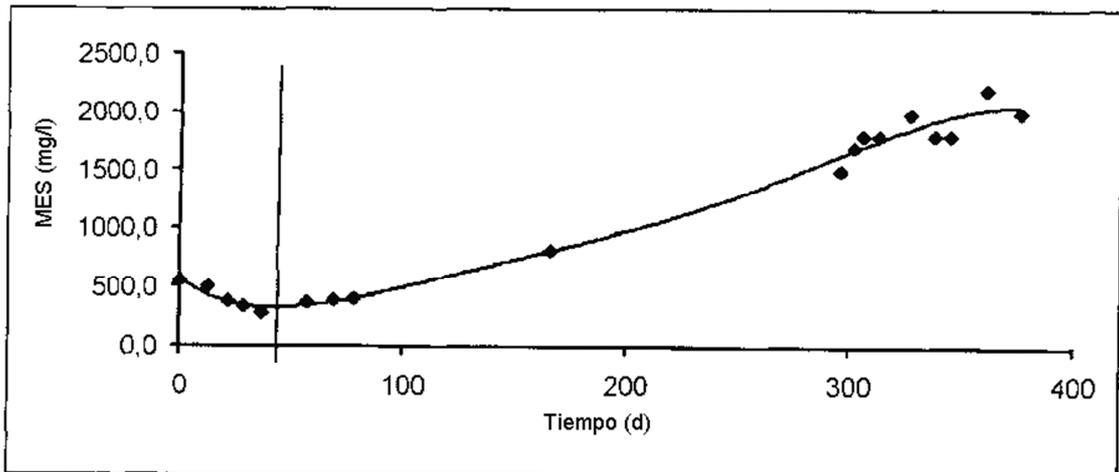


FIG.3