

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 573 476**

51 Int. Cl.:

**C02F 1/50** (2006.01)

**C02F 3/34** (2006.01)

**C02F 3/30** (2006.01)

**C02F 101/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.12.2010 E 10197129 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.04.2016 EP 2341033**

54 Título: **Agente y método para la supresión rápida de bacterias anaeróbicas en aguas residuales**

30 Prioridad:

**29.12.2009 DE 102009055381**

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

**08.06.2016**

73 Titular/es:

**YARA INTERNATIONAL ASA (100.0%)**

**P.O. Box 2464 Solli**

**0202 Oslo, NO**

72 Inventor/es:

**WASOW, GÜNTHER y**

**ETTL, MARINA**

74 Agente/Representante:

**LAZCANO GAINZA, Jesús**

**ES 2 573 476 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**

Agente y método para la supresión rápida de bacterias anaeróbicas en aguas residuales

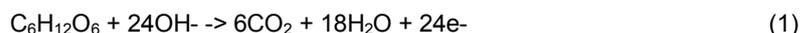
- 5 La invención se refiere a un agente para la supresión rápida de bacterias anaerobias presentes en las aguas residuales y un método para el tratamiento de aguas residuales. El principal objetivo de la presente invención es reducir las emisiones de sulfuro de hidrógeno a partir de agua residual.
- 10 Las bacterias anaerobias predominan sobre las especies aeróbicas en la ausencia de oxígeno en las aguas residuales. Las bacterias anaerobias usan sulfatos como aceptores de electrones dentro de su metabolismo. Generalmente, los sulfatos están disponibles en las aguas residuales. Por esta razón, las condiciones anaeróbicas en aguas residuales, en muchos casos conducen a la formación de sulfuro. La formación de sulfuro no es deseada en los procesos de tratamiento de aguas residuales debido a, por ejemplo, el olor desagradable.
- 15 La adición de nitratos es un método probado para prevenir condiciones anaeróbicas en las aguas residuales. Mediante la aplicación de nitrato las bacterias nitrificantes dominarán sobre las bacterias reductoras de sulfato. El resultado es la reducción al mínimo en la formación de sulfuro y más tarde en la emisión de sulfuro de hidrógeno (H<sub>2</sub>S). La experiencia demuestra, que la formación de sulfuro, así como una oxidación del sulfuro exige tiempos de retención de aproximadamente 1 hora en el reactor, principalmente de la albañal, si se usan nitratos.
- 20 La patente de Estados Unidos núm. 5,405,531 se relaciona con un método para la reducción y prevención de la formación de gas de sulfuro de hidrógeno en un sistema acuoso, en donde el nitrito y el nitrato y/o iones de molibdato se introducen en el sistema acuoso.
- 25 La patente de Estados Unidos núm. 4,681,687 describe el uso de nitrito de metal alcalino para controlar el crecimiento de bacterias reductoras de sulfato y el olor en el lodo de desulfuración de los gases de combustión.
- 30 El documento WO 98/51625 se describe un método para la reducción del nivel de sulfuro de hidrógeno en sistemas de aguas residuales mediante la adición de soluciones acuosas de nitratos metálicos y suspensiones de quinonas policíclicas o precursores de estos.
- 35 La patente de Estados Unidos núm. 5,558,772 describe una solución de nitrito que no se afecta por la bacteria *Nitrobacter agilis* conocida por oxidar los iones nitrito en iones nitrato. La solución de nitrito que se enseña por la patente de Estados Unidos núm. 5,558,772 se usa como inhibidor de la corrosión y es silenciador del uso de la solución de nitrito con respecto a la prevención de la formación de gas de sulfuro de hidrógeno en las aguas residuales.
- 40 La patente núm. JP100085785 enseña la prevención de la formación del gas de sulfuro de hidrógeno mediante la generación de iones nitratos e iones nitritos en el agua a tratar para controlar la actividad de las bacterias desnitrificantes. En el proceso, el pH se ajusta a 6.5 o menos, y por este ajuste de pH, debe entenderse que las bacterias desnitrificantes pueden controlarse efectivamente.
- 45 La adición de nitrato de calcio en los procesos anaeróbicos en las plantas de biogás de base agrícola se describe con más detalle en la solicitud de patente núm. WO 2008/090231 A2. En dicha solicitud de patente, una solución de nitrato de calcio se usa para minimizar la producción de H<sub>2</sub>S, un producto secundario no deseado de los procesos anaeróbicos.
- 50 La adición del nitrato de calcio a los procesos de digestión anaerobia con el objetivo de reducir la producción de sulfuro se describe, además, en la patente de Estados Unidos núm. 4,505,819 , en donde se divulga un método mediante el uso de un reactor de lecho sólido en movimiento.
- 55 En la patente de Estados Unidos núm. 7,326,340, se describen sistemas y métodos que implican la adición de nitrato para reducir la producción de productos de sulfuro mal olientes.
- En la patente de Estados Unidos núm. 7,285,207, se describe un método para reducir el sulfuro de hidrógeno que implica la adición de nitrato y un compuesto alcalino.
- 60 En la patente núm. AU2006203567 se describe un método para eliminar el olor del agua negra residual que comprende la adición de un agente que comprende una mezcla acuosa de 6.3 % en peso de nitrato inorgánico y 2.5 % en peso de nitrito inorgánico.
- 65 En cuanto a otros efectos del nitrato en los procesos de tratamiento de lodos, se informa que la adición de nitrato tiene un efecto desventajoso sobre la producción de metano. Por ejemplo, se ha informado que las bacterias productoras de metano se inhiben por la adición de nitrato (Allison y Macfarlane, 1998, "Effect of nitrate on methane production and fermentation by slurries of human faecal bacteria", J. Gen. Microbiol. 134, 1397-1405, Klüber y Conrad 1998, "Inhibitory effects of nitrate, nitrite, NO and N<sub>2</sub>O on methanogenesis by *Methanosarcina barkeri* and *Methanobacterium bryantii*", FEMS Microbiology Ecology 25:331-339, Mohanakrishnan et al. (2008), Nitrate effectively inhibits sulfide and methane

5 production in a laboratory scale sewer reactor. *Water Research*, 42, págs. 3961-3971). Esto está aún más de acuerdo con el informe de Bolag y Czlonkowski (1973) (Inhibition of methane formation in soil by various nitrogen-containing compounds. *Soil Biology and Biochemistry*. 5 (5), págs. 673-678) que encontraron que la evolución de metano a partir de muestras de suelo en condiciones anaeróbicas se suprimió por la adición de productos químicos que contienen nitrógeno.

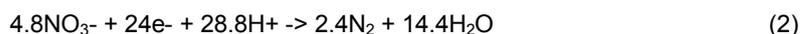
10 La patente DE 3917451 describe un proceso para la purificación biológica de agua residual concentrada, en donde el nitrógeno y el amonio unidos orgánicamente que contienen las aguas residuales se alimentan a un reactor en el que las aguas residuales se purifican y el lodo, además, se reintegra como material recirculado que contiene nitrito y nitrato.

15 Dentro de los procesos de desnitrificación comúnmente conocidos, el nitrato se reduce paso a paso a nitrógeno elemental, y el nitrito es un intermediario importante. Como el nitrito es parte del metabolismo puede esperarse que la adición de nitrito y nitrato tenga un efecto similar en términos de efectos oxidantes. Para este tipo de comparación, se necesita considerar el Poder de Oxidación (OP) de un Oxidante.

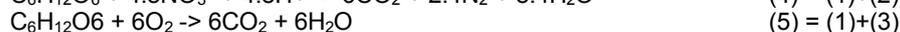
20 La Demanda de Poder de Oxidación (OPD) se define como la cantidad de Poder de Oxidación (OP) necesaria para oxidar completamente uno o más compuestos orgánicos en lodos, mezclas u otros materiales. Fundamentalmente la OPD se expresa como la cantidad de electrones que necesitan transferirse en el proceso redox para la oxidación completa, pero más generalmente puede expresarse como la cantidad de aceptores de electrones necesarios para recibir estos electrones. Como un ejemplo, 180 mg/L de glucosa = 1 mM transferiría 24 mM electrones al aceptor de electrones para la oxidación completa a CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O:



25 Esta reacción intermedia debe balancearse con una reacción intermedia que reciba estos electrones, una reducción de un aceptor de electrones. Numerosas sustancias pueden ser un aceptor de electrones, pero el oxígeno y el nitrato son relevantes en este contexto:



La reacción completa en cada caso sería:



Así, una comparación de la supresión de la actividad de los agentes oxidantes debe hacerse a una dosis igual de OP.

40 El nitrito no sólo posee un alto potencial de oxidación, sino también se sabe que inhibe el metabolismo de algunas bacterias, tales como las bacterias sépticas presentes en las aguas residuales. Por lo tanto los nitritos se usan en la llamada sal de decapado o mezclas de sales de curado para suprimir especies de bacterias no deseadas en los productos cárnicos.

45 La presente invención proporciona un agente para el tratamiento de aguas residuales para la supresión de bacterias sépticas y su uso en un método para la supresión rápida de bacterias sépticas, y por lo tanto un método mejorado para reducir la formación de sulfuro de hidrógeno.

50 Para acelerar la supresión del metabolismo de las bacterias reductoras de sulfato una solución que contiene nitrito y/o un extracto de lodos activados suministrado suficientemente con oxígeno y/o nitrato y las sustancias supresoras obtenidas, se añaden simultáneamente con el nitrato al sistema de tratamiento de agua residual. La actividad de las bacterias sépticas presentes en las aguas residuales se reduce fuertemente inmediatamente después de la adición de la solución y las bacterias sépticas no son capaces de producir sustancias que suprimen las especies nitrificantes por sí mismas.

55 Particularmente, la presente invención proporciona un agente para el tratamiento de aguas residuales para la supresión rápida de bacterias sépticas que contienen una solución acuosa de nitrato y nitrito en donde los contra iones de nitrito son iones de sodio y los contraiones de nitrato son iones de calcio, y en donde la solución acuosa contiene 42 a 45 % en peso de nitrato de calcio y 1 a 4 % en peso de nitrito de sodio.

60 En una modalidad preferida, el agente de la presente invención comprende además un extracto de lodos activados suministrado suficientemente con oxígeno y/o nitrato. Los contra iones de nitrito de acuerdo con esta modalidad de la invención son iones de sodio o de potasio y los contra iones de nitrato son iones de sodio, potasio, calcio y/o magnesio. Más particularmente, la solución acuosa puede contener 42 a 45 % en peso de nitrato de calcio y 1 a 4 % en peso de nitrito de sodio y/o 0.3 a 5 % en peso de un extracto de lodos activados suministrado suficientemente con oxígeno y/o nitrato.

De acuerdo con otro aspecto de la invención, se proporciona un método para la rápida supresión de bacterias sépticas, en donde un agente para el tratamiento de aguas residuales de acuerdo con la presente invención se añade a una planta de tratamiento de aguas residuales.

De acuerdo con una modalidad preferida del método de la invención, se añade 50 a 500 mg de nitrato/m<sup>3</sup> de aguas residuales y 5 a 30 mg/m<sup>3</sup> de aguas residuales de extracto de lodos activados. De acuerdo con otra modalidad preferida del método de la invención, todos los aditivos se disuelven en una solución común, dosificada con agua en dependencia del volumen, la temperatura y la carga de contaminación.

La producción de enzimas aisladas de bacterias y sustancias supresoras que es libre a partir de partes de células bacterianas pertenece al estado de la técnica. El público general está familiarizado con tales productos de enzimas detergentes y penicilina. Una solución que contiene en forma enriquecida enzimas de bacterias y sustancias supresoras que funciona contra el crecimiento de bacterias reductoras de sulfato podría producirse como un filtrado de un lodo activado mediante el uso de una prensa con filtro o centrifuga.

Breve descripción de los dibujos

En los dibujos,

La Figura 1 muestra el efecto a diferentes dosis de la solución de nitrato de calcio (CN) y de la solución de nitrato de sodio (SN) en la protección de un reactor de prueba de aguas residuales que se pone anaerobio.

La Figura 2 muestra la dependencia de la formación de sulfuro respecto a la aplicación de nitrato de calcio (CN) y nitrato de sodio (SN) en un reactor de prueba de aguas residuales.

La Figura 3 muestra la dependencia del desarrollo de H<sub>2</sub>S respecto a la aplicación de nitrato de calcio (CN) y nitrato de sodio (SN) en un reactor de prueba de aguas residuales.

Los procesos de tratamiento de aguas residuales pueden diseñarse y proyectarse por ingeniería para funcionar mediante el uso de un número de diferentes configuraciones de proceso, por ejemplo, respecto a consistir en sistemas discontinuos lote/reactor o sistemas continuos. Un sistema por lotes es la forma más simple de sistema, en donde la biomasa/agua residual que se va a digerir se añade a un reactor en un lote y después se sella durante la duración del proceso. En los sistemas de digestión continua, la biomasa/agua residual que se va a digerir se añade continuamente en etapas al reactor. Ambos reactores digestores simple y múltiple colocados en secuencia se usan comúnmente.

Los procesos de tratamiento de agua residual pueden, además, construirse de manera diferente con respecto a involucrar un proceso de sola etapa o de etapa única o procesos en dos etapas o de múltiples etapas. A este respecto, un proceso de etapa única representa un proceso en donde todas las reacciones biológicas ocurren dentro de un único reactor sellado. Un proceso de dos etapas o de múltiples etapas implica el uso de más de un reactor, y en donde cada reactor se optimiza con respecto a proporcionar las condiciones óptimas para los procesos biológicos que se llevan a cabo dentro de cada reactor.

El agente de la presente invención puede añadirse a los diversos procesos de tratamiento de aguas residuales conocidos por el experto en la técnica, es decir, en procesos continuos y por lotes y en los procesos de una o múltiples etapas.

Para los reactores por lotes, el agente de la presente invención se añade en la puesta en marcha de un lote.

La presente invención es aplicable a todos los diversos procesos de tratamiento de aguas residuales discutidos anteriormente.

La presente invención se ilustra seguidamente como un ejemplo no limitante de una selección de modalidades.

## Ejemplos

### Ejemplo 1

Los reactores por lotes se usaron en un ensayo a escala de laboratorio para investigar el efecto de diferentes dosis de solución de nitrato de calcio (CN) y de solución de nitrato de sodio (SN) en la protección del sistema que se vuelve anaerobio. El ensayo se realizó de acuerdo con FRANKE et al. 2010 (*Laboratory test method of chemicals to reduce emissions of H<sub>2</sub>S and odours in wastewater. NOSE 2010 conference proceedings, Chemical Engineering Transactions, Volume 23, 2010 AIDIC Associazione Italiana Di Ingegneria Chimica, ISBN 987-88-95608-14-3*)

Los reactores se llenaron todos los días con un nuevo lote, de modo que una biocapa pudo establecerse sobre el material portador. En este experimento se ensayó el efecto de la dosis de nitrato y nitrito en el mismo nivel de Poder de Oxidación. Dentro del experimento, el tiempo se mide en horas hasta que cambian las condiciones de estado anóxico en anaeróbico. El cambio de las condiciones se detecta por el cambio de color de la resazurina, un trazador del Potencial de Reducción de Oxígeno (ORP). El resultado fue que el tratamiento con CN se estabilizó en una duración de protección de 3 horas y el tiempo de protección se incrementó hasta 6 horas por el tratamiento con CN + SN, cf. la tabla a continuación y la figura 1.

Muestra	c(SN)	OS (NO <sub>2</sub> -N)	OP (NO <sub>2</sub> -N)	c(CN)	OS (NO <sub>3</sub> -N)	OP (NO <sub>3</sub> -N)	OP
	mg/L			mg/L			
CN (S-9, S10, S11)	0	3	0.00	112	5	6.85	6.85
CN+SN (S12, S13, S16)	39	3	1.70	85	5	5.16	6.86

### Ejemplo 2

La configuración del ensayo del experimento 1 se uso, además, para investigar la dependencia de la formación de sulfuro respecto a la aplicación de nitrato de calcio (CN) y de nitrito de sodio (SN). Esta vez el OP se incrementó ligeramente ya que aquí la dosis de CN se mantuvo constante. Los reactores se llenaron todos los días con un nuevo lote, de modo que una biocapa pudo establecerse en el material portador. Los resultados indican que la producción de sulfuro se reduce significativamente. Es notable que las concentraciones de sulfuro disminuyeran más fuerte a medida que se aumentó el OP de los tratamientos.

Muestra	descripción	c(SN)	OS (NO <sub>2</sub> -N)	OP (NO <sub>2</sub> -N)	c(CN)	OS (NO <sub>3</sub> -N)	OP (NO <sub>3</sub> -)	OP	OP
		mg/L	-	mmol/L	mg/L	-	mmol/L	mmol/L	
A	control sin dosificación	0	3	0.00	0	5	0.00	0.00	0 %
B	dosis recomendada de CN	0	3	0.00	111	5	6.77	6.77	100 %
C	dosis recomendada de CN + SN	15	3	0.64	111	5	6.77	7.41	109 %
D	dosis recomendada de CN + 2x SN	32	3	1.37	111	5	6.77	8.14	120 %

Los resultados se muestran en la figura 2.

### Ejemplo 3

La configuración del ensayo del experimento 1 se uso, además, para investigar la dependencia del desarrollo de H<sub>2</sub>S respecto a la aplicación de nitrato de calcio (CN) y nitrito de sodio (SN).

La muestra A se trató con una dosis específica de 0.11 g/L de CN y la Muestra B se trató adicionalmente con 0.03 g/L de SN. Los reactores se llenaron todos los días con un nuevo lote, de modo que una biocapa pudo establecerse sobre el material portador. Los resultados indican que la difusión de H<sub>2</sub>S en el espacio vacío se retrasa debido al nitrito adicional.

Especialmente la relación entre las concentraciones de H<sub>2</sub>S indica que el efecto no es el resultado del OP añadido, sino del efecto inhibitor de nitritos en los SRB. Los resultados se muestran en la figura 3.

### Ejemplo 4

En una prueba a gran escala de la solución de nitrato de calcio al 45 % se dosificó en el pozo de bombeo de unos 800 m de largo en la tubería de presión principal que contiene las aguas residuales. Se produjo la descarga irregular de las aguas residuales a un alto régimen de flujo de agua y se redujo el tiempo de retención por debajo a 30 minutos.

Incluso la dosificación de altas dosis de nitrato de calcio no tuvo éxito para prevenir la formación de H<sub>2</sub>S. Se observó frecuentemente un fuerte olor a sulfuro de hidrógeno.

5 La situación cambió con la aplicación de una solución de nitrato de calcio al 45 % que contiene un 4 % de nitrito de sodio adicional. La actividad de las bacterias anaeróbicas pudo suprimirse, de modo que un tiempo de retención de menos de 30 minutos fue suficiente para el consumo de la concentración añadida de iones nitrato. El agua residual al final de la tubería de presión principal estaba libre de sulfuro de hidrógeno.

10 Ejemplo 5

Otros experimentos se llevaron a cabo en la misma configuración. Se añadió un extracto a la solución de nitrato de calcio en diferentes concentraciones. El extracto se logró a partir de lodos activados con un buen suministro de aire. También se produce en este caso, una inhibición rápida de bacterias reductoras de Sulfato (SRB), de modo que las bacterias nitrificantes presentes en estado latente pudieron alcanzar rápidamente su actividad.

15 Una adición de nitrato de calcio con extracto al 0.8 % también fue suficiente y no se detectó sulfuro de hidrógeno en la tubería de presión principal después de un tiempo de retención de <30 minutos.

20 Se observó el mismo efecto positivo con la adición de una solución de nitrato de calcio que contiene extracto al 0.4 % y nitrito de sodio al 1 %.

**REIVINDICACIONES**

1. Agente para el tratamiento de aguas residuales para la supresión rápida de bacterias sépticas,  
5 caracterizado porque  
contiene una solución acuosa de nitrato y nitrito en donde los contra iones de nitrito son iones de sodio y los  
contra iones de nitrato son iones de calcio, y en donde la solución acuosa contiene 42 a 45 % en peso de  
nitrato de calcio y 1 a 4 % en peso de nitrito de sodio.
- 10 2. Agente de conformidad con la reivindicación 1,  
caracterizado porque  
contiene además un extracto de lodo activado suministrado suficientemente con oxígeno y/o nitrato.
- 15 3. Agente de conformidad con la reivindicación 1,  
caracterizado porque  
la solución acuosa contiene 42 a 45 % en peso de nitrato de calcio y 1 a 4 % en peso de nitrito de sodio y 0.3 a  
5 % en peso de un extracto de lodo activado suministrado suficientemente con oxígeno y/o nitrato.
- 20 4. Método para la supresión de bacterias sépticas,  
caracterizado porque  
el agente para el tratamiento de aguas residuales, de conformidad con las reivindicaciones 1 a 3 se añade a  
una planta de tratamiento de aguas residuales.
- 25 5. Método de conformidad con la reivindicación 4,  
caracterizado porque  
se añade 50 a 500 mg de nitrito/m<sup>3</sup> de aguas residuales y 5 a 30 mg/m<sup>3</sup> de aguas residuales de extracto de  
lodo activado.
- 30 6. Método de conformidad con las reivindicaciones 4 o 5,  
caracterizado porque  
todos los aditivos se disuelven en una solución común, dosificados con agua en dependencia del volumen, la  
temperatura y la carga de contaminación.

FIGURA 1

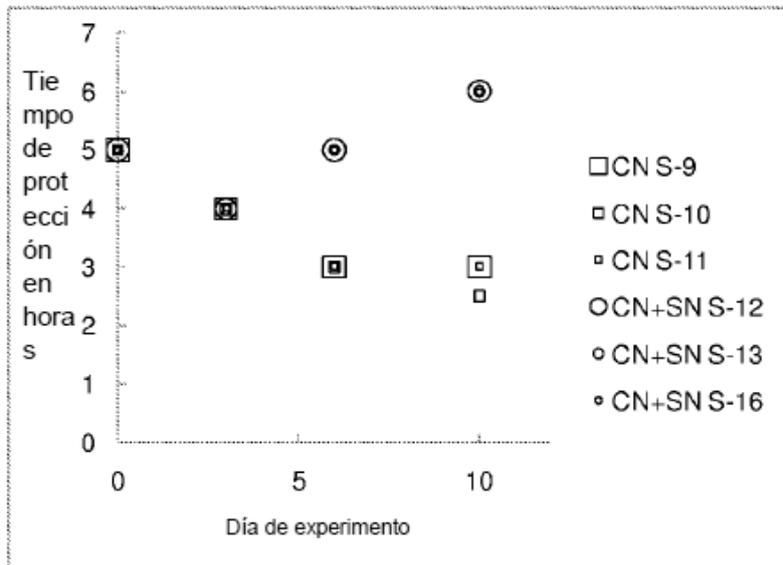


FIGURA 2

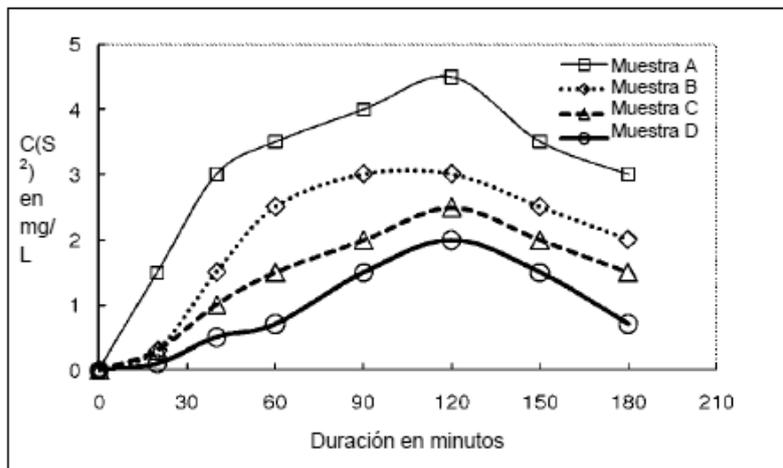


FIGURA 3

