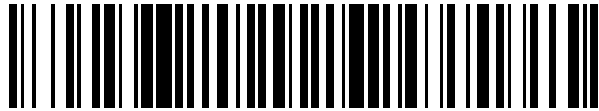


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 622 003**

21 Número de solicitud: 201700374

51 Int. Cl.:

C02F 3/06 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación:

31.03.2017

43 Fecha de publicación de la solicitud:

05.07.2017

Fecha de concesión:

29.01.2018

45 Fecha de publicación de la concesión:

05.02.2018

73 Titular/es:

**MUJAL VALLS, Francisco Javier (100.0%)
Ronda Can Macia, 23
08810 San Pere Ribes (Barcelona) ES**

72 Inventor/es:

MUJAL VALLS, Francisco Javier

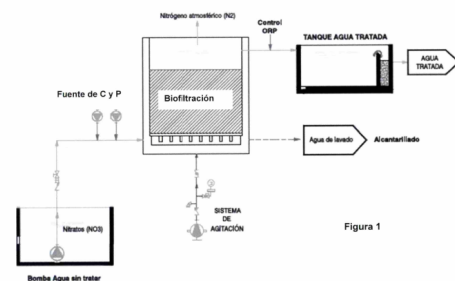
74 Agente/Representante:

ÁLVAREZ LÓPEZ, Sonia

54 Título: **Procedimiento mejorado para la eliminación de nitratos de aguas subterráneas y superficiales y equipo para la realización de dicho procedimiento**

57 Resumen:

La invención proporciona un procedimiento y un dispositivo para eliminar nitratos de aguas subterráneas y superficiales basado en una desnitrificación por filtración biológica, incluyendo una etapa de acondicionamiento químico del agua a tratar; una etapa de biofiltración y una etapa de lavado del biofiltro, donde, en la etapa de biofiltración, el agua a tratar se hace pasar al reactor que contiene el biofiltro siguiendo un flujo horizontal, entrando el agua al reactor por uno de sus extremos y saliendo el agua tratada por el extremo opuesto y la etapa de lavado se realiza sin adicionar agua tratada, con el agua originalmente a tratar, retirándose junto con el agua el exceso de biomasa acumulada en el material de soporte del biofiltro.



ES 2 622 003 B1

DESCRIPCIÓN

PROCEDIMIENTO MEJORADO PARA LA ELIMINACIÓN DE NITRATOS DE AGUAS SUBTERRÁNEAS Y SUPERFICIALES Y EQUIPO PARA LA REALIZACIÓN DE DICHO PROCEDIMIENTO

5 La presente invención se refiere a un procedimiento mejorado para la eliminación de nitratos de aguas subterráneas y superficiales, así como a un equipo para llevar a cabo dicho procedimiento, basándose dicho procedimiento en un proceso de desnitrificación por filtración biológica, en el que los responsables de la reducción de los compuestos de nitrato a eliminar son microorganismos que, en la mayoría
10 de los casos, existen naturalmente en las propias aguas a tratar.

Los nitratos comúnmente encontrados en las aguas subterráneas y superficiales constituyen un riesgo para la salud humana y un problema medioambiental. Con frecuencia, estos contaminantes aparecen en las aguas en niveles que superan los máximos permitidos para el consumo humano, para su uso como agua de riego o
15 para su vertido en el medioambiente. Igualmente, los nitratos son responsables de diversas enfermedades en humanos, estando implicados en la metahemoglobinemia y en la generación de nitrosaminas, así como en la aparición de diversos tipos de cánceres gástricos, entre otros, según las evidencias científicas. Por otro lado, algunas plantas y vegetales adsorben algunos de estos
20 nitratos, que luego pasan a la cadena alimentaria, con el riesgo que ello conlleva.

La disminución de la concentración de nitratos (NO_3^-) en el agua puede hacerse mediante diferentes tecnologías basadas en dos principios claramente diferenciados, el biológico y el físico-químico.

Dentro de los procesos para eliminación de nitratos basados en principios físico-químicos, están, por ejemplo, el intercambio iónico, la electrodiálisis y la ósmosis
25 inversa. Recientemente también es de aplicación el sistema de reducción electrolítica.

En un proceso de intercambio iónico, las resinas necesarias (compuestas de una alta concentración de grupos polares, ácidos o básicos, incorporados a una matriz

de un polímero sintético (resinas estirénicas, resinas acrílicas, etc.) actúan tomando iones de las soluciones (generalmente agua) y cediendo cantidades equivalentes de otros iones, en este caso el intercambio se produce entre iones nitrato provenientes del agua de alimentación e iones cloruro soportados en la resina. Este tipo de proceso tiene la desventaja de que las resinas deben regenerarse con NaCl, lo que resulta en un residuo peligroso compuesto de altas concentraciones de nitratos y cloruros, y sustituirse cada cierto tiempo.

La electrodiálisis se basa en la separación de aniones y cationes mediante membranas y una corriente eléctrica. Normalmente requiere de un pretratamiento previo, tiene un alto mantenimiento y genera residuos con altas concentraciones de nitratos.

La ósmosis inversa es un proceso de separación a alta presión, donde hay una entrada de agua a tratar y dos salidas de agua, una de agua tratada y otra de agua con alta concentración de los contaminantes separados por la membrana. Este tratamiento sólo consigue recuperar un valor de aproximadamente el 60% del agua de entrada a la planta, es decir, el otro 40% de agua no se recupera, es un residuo que integra altas concentraciones de los nitratos separados, requiere de un pretratamiento y tiene costes de mantenimiento elevados, especialmente energéticos, así como genera un gran volumen de residuos.

Finalmente, la reducción electrolítica opera reduciendo los nitratos en un cátodo mayoritariamente a N_2 y minoritariamente a amonio. Al tratarse de un proceso electrolítico, se requiere de un uso intensivo eléctrico y de productos químicos, lo que incrementa considerablemente el coste de producción.

Por otra parte, los procesos biológicos se basan en el conocido proceso de desnitrificación, un proceso metabólico que usa el nitrato como aceptor terminal de electrones en condiciones anóxicas (ausencia de oxígeno) principalmente, realizado exclusivamente por ciertos microorganismos, entre los que destacan Alcaligenes, Paracoccus, Pseudomonas, Thiobacillus, Rhizobium, Thiosphaera, entre otros, y que, en la mayoría de los casos, existen naturalmente en las propias aguas a tratar.

El proceso de reducción de nitratos hasta nitrógeno gas ocurre en etapas sucesivas, catalizadas por sistemas enzimáticos diferentes, apareciendo como productos intermedios nitritos, óxido nítrico y óxido nitroso.



- 5 La desnitrificación requiere un sustrato oxidable ya sea orgánico o inorgánico que actúe como fuente de energía, por lo que la desnitrificación puede llevarse a cabo tanto por bacterias heterótrofas como autótrofas. En la desnitrificación heterótrofa, empleando un sustrato orgánico como fuente de carbono y energía, la más extendida y en la que se basa la presente invención, dicho sustrato orgánico, como
- 10 metanol, etanol, ácido acético, glucosa, etc., actúa como fuente de energía (donador de electrones) y fuente de carbono.

El mayor problema de la desnitrificación biológica es la contaminación potencial del agua tratada con: bacterias, fuente de carbono residual (desnitrificación heterótrofa) y la posibilidad de formación de nitritos, lo cual hace necesario un post-tratamiento.

- 15 Los procesos de desnitrificación por filtración biológica esencialmente incluyen una etapa de acondicionamiento químico del agua donde se adicionan al agua a tratar una fuente de carbono y de fósforo, nutrientes esenciales para el desarrollo de los microorganismos; una etapa de biofiltración donde se hace pasar el agua conteniendo nitratos por un biofiltro consistente en un soporte donde se fijan los
- 20 microorganismos desnitrificantes y se favorece su crecimiento y desarrollo. Este biofiltro se encuentra habitualmente en un reactor cerrado para favorecer la ausencia de oxígeno, donde el flujo del agua entrante habitualmente es ascendente, es decir, el agua fluye de abajo hacia arriba a través del lecho filtrante para facilitar la eliminación de nitrógeno gas hacia la atmósfera. Las sustancias
- 25 contaminantes se adhieren a la biopelícula de biomasa formada sobre el soporte y posteriormente son digeridas por los microorganismos. Posteriormente, la biomasa producida debe eliminarse del efluente mediante una etapa de lavado del biofiltro, que debe realizarse de forma periódica, normalmente todos los días. Esta etapa de lavado puede realizarse bombeando agua o agua y aire mediante correspondientes

bombas al reactor. Así, en este procedimiento conocido, es necesario adecuar los biofiltros mediante el uso de agua limpia que se introduce en el reactor por bombeo.

Por ejemplo, en el documento ES2208108 se describe un proceso de este tipo, donde es necesario el uso de un primer reactor al que se bombea el agua a tratar por la parte inferior del reactor provocando un flujo ascendente por un biofiltro
5 dispuesto en el reactor, y un segundo tanque de lavado donde el agua que asciende y sale del reactor es recirculada en parte al tanque de lavado en sentido descendente para el lavado del biofiltro.

La presente invención soluciona las desventajas de los procesos conocidos del estado anterior de la técnica de desnitrificación por filtración biológica eliminando la
10 necesidad de aportar agua para el lavado de los biofiltros y mejorando el soporte de los mismos para favorecer la adhesión y crecimiento de los microorganismos desnitrificantes.

Para ello, en un aspecto, la invención proporciona un procedimiento mejorado de
15 eliminación de nitratos de aguas subterráneas y superficiales basándose dicho procedimiento en un proceso de desnitrificación por filtración biológica tal como se ha descrito anteriormente, esto es incluyendo una etapa de acondicionamiento químico del agua donde se adicionan al agua a tratar una fuente de carbono y de fósforo; una etapa de biofiltración donde se hace pasar el agua conteniendo nitratos
20 por un biofiltro consistente en un soporte donde se fijan los microorganismos desnitrificantes, estando el biofiltro en un reactor cerrado, y una etapa de lavado del biofiltro, donde, en la etapa de biofiltración, el agua a tratar se hace pasar al reactor que contiene el biofiltro siguiendo un flujo horizontal, entrando el agua al reactor por uno de sus extremos y saliendo el agua tratada por el extremo opuesto
25 y la etapa de lavado se realiza dentro del mismo reactor con el agua originalmente a tratar, impulsando el agua, o una mezcla de agua y aire, a gran velocidad o mediante un agitador dispuesto en el fondo del reactor y posteriormente vaciando el agua del reactor por gravedad, retirándose junto con el agua el exceso de biomasa acumulada en el material de soporte.

Esta forma de lavado evita la necesidad de aportar agua tratada, garantizando igualmente una agitación suficiente del material de soporte del biofiltro y el desprendimiento del exceso de biomasa fijada al mismo, que posteriormente se retira junto con el agua del reactor.

5 En la figura 1 se muestra un esquema general del procedimiento de la invención.

En una realización del procedimiento de la invención, el material de soporte empleado para la fijación de los microorganismos es un aluminosilicato con un contenido en SiO₂ superior al 50%, en Al₂O₃ superior al 10% y en Fe₂O₃ superior al 5%. Este material de soporte preferente, que tiene una densidad inferior a 540
10 kg/m³, que se encuentra en suspensión o fluidificado dentro del reactor, con un tamaño medio de partícula entre 4 y 20 mm y con una porosidad superior al 40% y una elevada superficie específica, superior a 1.500 m²/m³, facilita tanto la fijación de los microorganismos debido a su porosidad, tamaño y elevada superficie específica, como la etapa de lavado del biofiltro, ya que su densidad permite
15 aumentar el contacto con el volumen de agua del reactor y, con ello, facilitar el lavado del biofiltro por agitación.

Una vez eliminados los nitratos, en función del destino o uso, el agua tratada puede ser:

- Agua para consumo humano según el Real Decreto 140/2003, de 7 de
20 febrero, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano.
- Agua para usos urbanos (riego de zonas verdes urbanas), agrícolas (riego de cultivos), industriales (torres de refrigeración), recreativos (riego de campos de golf) o ambientales (recarga de acuíferos) según el REAL
25 DECRETO 1620/2007, de 7 de diciembre, por el que se establece el régimen jurídico de la reutilización de las aguas depuradas.
- Su uso en el sector de la acuicultura.
- Su vertido al alcantarillado o al medioambiente.

Para los usos anteriormente del agua tratada, el procedimiento de la invención incluye un paso adicional de post-tratamiento mediante alguno de los siguientes procesos o mediante una combinación de los mismos, con el fin de obtener un agua de alta calidad, minimizando el impacto ambiental y a un bajo coste de producción:

- 5 • Aireación del agua
- Filtración de arena
- Filtración de carbón activo
- Ultra-Filtración (UF)
- 10 • Desinfección mediante cloro, hipoclorito, dióxido de cloro, ozono, peróxido de hidrógeno, luz ultravioleta (UV), ...

En un segundo aspecto, la invención proporciona un equipo para la realización del procedimiento descrito anteriormente, incluyendo dicho equipo medios de alimentación del agua a tratar, medios de dosificación de la fuente de carbono y de fósforo al agua a tratar, un reactor de desnitrificación que incluye un biofiltro
15 soportado y medios de salida para el agua tratada y el agua de lavado, donde el equipo incluye además un sistema de agitación situado en el fondo del reactor que impulsa y agita el soporte del biofiltro y los medios de alimentación del agua a tratar llegan al reactor por su parte inferior o superior y los medios de salida para el agua de lavado salen del reactor al mismo nivel que los medios de entrada.

20 En lo anterior, los medios de dosificación de la fuente de carbono y fósforo, los medios de alimentación del agua a tratar y los medios de salida del agua de lavado no están particularmente limitados, pudiéndose tratar por ejemplo de conductos controlados por correspondientes válvulas, siempre que se cumpla la condición de la disposición citada anteriormente.

25 En una realización del equipo según la invención, el soporte para el biofiltro soportado es como se ha descrito anteriormente, un aluminosilicato con un contenido en SiO₂ superior al 50%, en Al₂O₃ superior al 10% y en Fe₂O₃ superior al 5%, preferente además con una densidad inferior a 540 kg/m³, en suspensión o fluidificado dentro del reactor, con un tamaño medio de partícula entre 4 y 20 mm y

con una porosidad superior al 40% y una elevada superficie específica, superior a 1.500 m²/m³.

De la anterior descripción de la invención, en referencia tanto al proceso como al equipo para llevarlo a cabo, pueden desprenderse las siguientes ventajas en
5 comparación con las soluciones conocidas del estado de la técnica:

- Produce agua de alta calidad, según los criterios de calidad de la OMS (Organización Mundial de la Salud).
- Tiene un bajo coste de producción, ya que se elimina la necesidad de dispositivos de lavado complementarios al reactor y no es necesaria la
10 aportación de agua para el lavado al proceso;
- El reactor del sistema es de flujo horizontal, imitando la corriente de agua en un río, lo que facilita tanto la alimentación del agua a tratar como la salida del agua tratada, sin necesidad de sistemas de bombeado superfluos;
- El ciclo de lavado se realiza sin desperdicio de agua tratada.
- 15 • El efluente procedente del lavado de los reactores puede ser evacuado al alcantarillado sin tratamiento previo, ya que su calidad es suficiente, sin que sea necesario otro tratamiento.
- Es respetuoso con el medio ambiente.
- Ofrece tasas de producción de agua superiores al 98%.
- 20 • No se requiere sustituir regularmente el medio soporte para la fijación de los microorganismos de los reactores, ya que tienen una vida útil superior a los 30 años.

Las principales aplicaciones del procedimiento y del dispositivo según la invención
25 son:

- Tratamiento de aguas subterráneas y superficiales para el consumo humano.
- Tratamiento de aguas depuradas para usos urbanos (riego de zonas verdes urbanas), usos agrícolas (riego de cultivos), usos industriales (torres de
30 refrigeración, acuicultura), usos recreativos (riego de campos de golf), usos ambientales (recarga de acuíferos).

- Tratamiento de aguas procedentes del concentrado de sistemas de ósmosis inversa (membranas) para su vertido al alcantarillado o al medioambiente.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento mejorado para la eliminación de nitratos de aguas subterráneas y superficiales, basándose dicho procedimiento en un proceso de desnitrificación por filtración biológica que incluye una etapa de acondicionamiento químico del agua donde se adicionan al agua a tratar una fuente de carbono y de fósforo; una etapa de biofiltración donde se hace pasar el agua conteniendo nitratos por un biofiltro consistente en un soporte donde se fijan los microorganismos desnitrificantes, estando el biofiltro en un reactor cerrado, y una etapa de lavado del biofiltro, caracterizado porque en la etapa de biofiltración, el agua a tratar se hace pasar al reactor que contiene el biofiltro siguiendo un flujo horizontal, entrando el agua al reactor por uno de sus extremos y saliendo el agua tratada por el extremo opuesto y la etapa de lavado se realiza dentro del mismo reactor, sin adicionar agua tratada, con el agua originalmente a tratar, impulsando y agitando este agua, en su caso junto con aire, a gran velocidad o mediante un agitador dispuesto en el fondo del reactor y posteriormente vaciando el agua del reactor por gravedad, retirándose junto con el agua el exceso de biomasa acumulada en el material de soporte del biofiltro.
2. Procedimiento mejorado para la eliminación de nitratos de aguas subterráneas y superficiales según la reivindicación 1, caracterizado porque el soporte del biofiltro es de un aluminosilicato con un contenido en SiO_2 superior al 50%, en Al_2O_3 superior al 10% y en Fe_2O_3 superior al 5%, tiene una densidad inferior a 540 kg/m^3 , un tamaño medio de partícula entre 4 y 20 mm, una porosidad superior al 40% y una elevada superficie específica, superior a $1.500 \text{ m}^2/\text{m}^3$.
3. Procedimiento mejorado para la eliminación de nitratos de aguas subterráneas y superficiales según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque el soporte se encuentra en suspensión o fluidificado dentro del reactor.

4. Equipo para la realización del procedimiento de la reivindicación 1, incluyendo dicho equipo medios de alimentación del agua a tratar, medios de dosificación de la fuente de carbono y de fósforo al agua a tratar, un reactor de desnitrificación que incluye un biofiltro soportado y medios de salida para el agua tratada y el agua de lavado, caracterizado porque el equipo incluye además un medio agitador situado en el fondo del reactor que impulsa el agua y aire al interior del reactor y los medios de alimentación del agua a tratar llegan al reactor por su parte inferior o superior y los medios de salida para el agua de lavado salen del reactor al mismo nivel que dichos medios de entrada del agua a tratar.
5. Equipo para la realización del procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque el soporte del biofiltro es de un aluminosilicato con un contenido en SiO_2 superior al 50%, en Al_2O_3 superior al 10% y en Fe_2O_3 superior al 5%, tiene una densidad inferior a 540 kg/m^3 , un tamaño medio de partícula entre 4 y 20 mm, una porosidad superior al 40% y una elevada superficie específica, superior a $1.500 \text{ m}^2/\text{m}^3$.

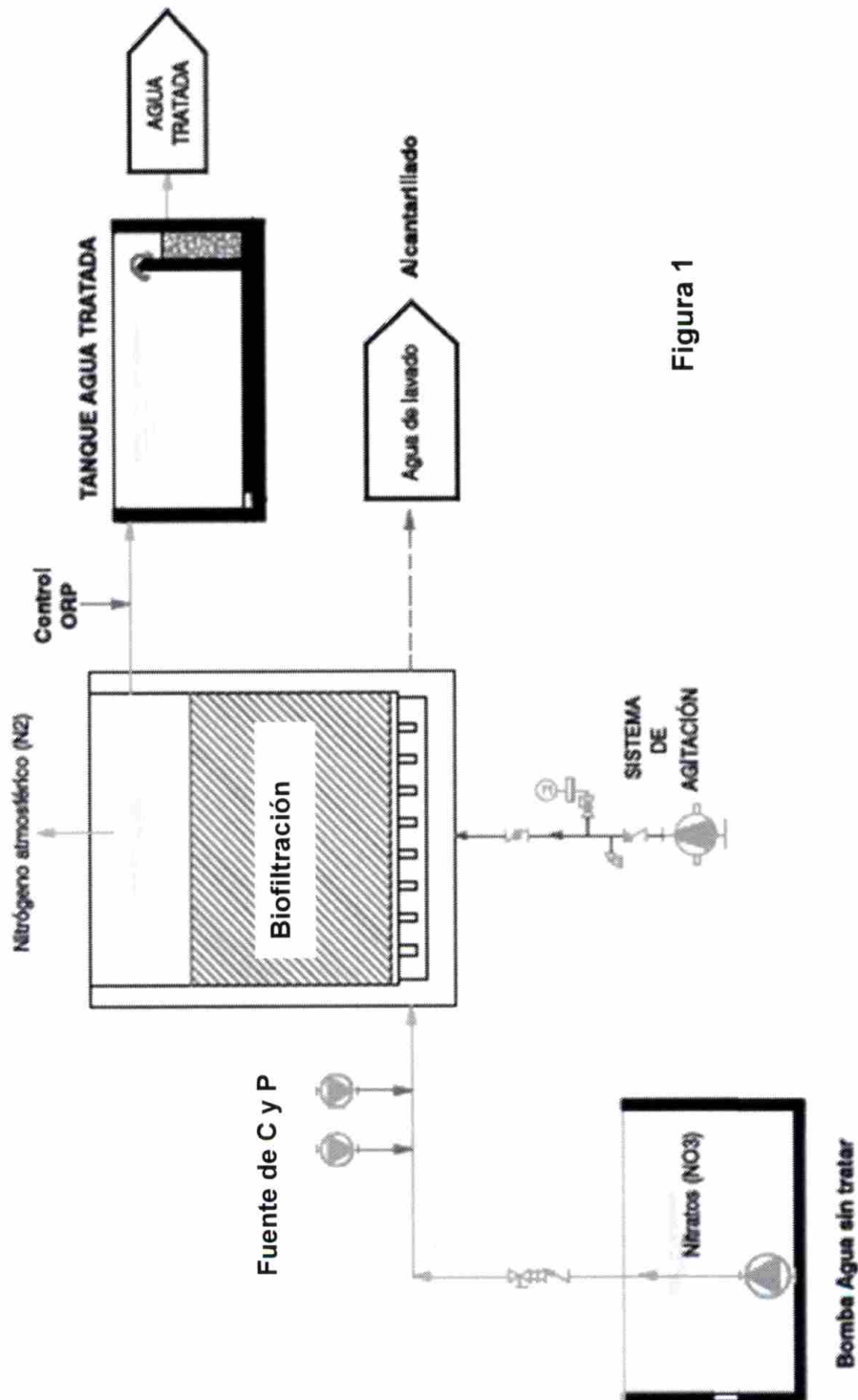


Figura 1



21 N.º solicitud: 201700374

22 Fecha de presentación de la solicitud: 31.03.2017

32 Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

51 Int. Cl.: **C02F3/06** (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	56 Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	CN 104528932 A (SHANGHAI CITIC WATER INDUSTRY CO LTD) 22/04/2015, (resumen) Recuperado de: WPI/DERWENT [en línea] [recuperado el 18.05.2017]	1-5
X	CN 204958517U U (SHANGHAI ODORFREE ENV ENG CO LTD) 13/01/2016, (resumen) Recuperado de: WPI/DERWENT [en línea] [recuperado el 20.05.2017]	1-5
A	WO 2011019854 A2 (KINDER MORGAN OPERATING L P C ET AL.) 17/02/2011, página 3; párrafo [74].	1-5

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
23.06.2017

Examinador
B. Aragón Urueña

Página
1/4

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C02F

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 23.06.2017

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-5	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones	SI
	Reivindicaciones 1-5	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	CN 104528932 A (SHANGHAI CITIC WATER INDUSTRY CO LTD)	22.04.2015
D02	CN 204958517U U (SHANGHAI ODORFREE ENV ENG CO LTD)	13.01.2016
D03	WO 2011019854 A2 (KINDER MORGAN OPERATING L P C et al.)	17.02.2011

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

Los documentos D01, D02 y D03 son los documentos del estado de la técnica más próximos al objeto de la invención.

El documento D01 divulga un equipo para la desnitrificación de aguas residuales que consiste en un reactor que contiene el biofiltro y su soporte correspondiente, medios de dosificación de carbono y medios de inyección de aire, entre otros. Para el lavado del biofiltro se emplea una corriente de agua del exterior (todo documento)

El documento D02 (CN20495851U) divulga un procedimiento para la desnitrificación de aguas basado en un reactor que dispone de biofiltro, de una entrada de inyección de aire y también de una entrada de fuente de carbono para que tenga lugar la reacción de desnitrificación. Para el lavado del soporte se recircula una corriente de agua tratada (todo documento).

El documento D03 (MX2012001730) divulga un procedimiento y equipo para la desnitrificación de aguas. El reactor en el que se lleva a cabo la operación contiene medios de absorción de material zeolítico y microorganismos para llevar a cabo la conversión de nitratos y nitritos. Además se realiza la operación de lavado para desprender los microbios muertos mediante la inyección de agua. (ver página 3)

Los documentos citados D01 y D02 recogen un procedimiento de eliminación de nitratos de aguas basados en un proceso de desnitrificación por filtración biológica que incluye una etapa de adición de fuente de carbono y energía, estando el biofiltro en un reactor cerrado, siendo la entrada de agua a tratar en un flujo horizontal y realizando en el mismo reactor el lavado del filtro mediante agitación. La diferencia entre el objeto de la reivindicación 1 y el procedimiento de los documentos D01 y D02 es la realización de la etapa de lavado con el agua originalmente a tratar. Dicha diferencia no produce ningún efecto técnico inesperado. En conclusión, se considera que tanto la reivindicación 1 como la reivindicación 4 relativa al equipo no tienen actividad inventiva. Así mismo, la reivindicación dependiente 3 incumple también dicho requisito. Con respecto a las reivindicaciones 2 y 5 relativas a las características del soporte del biofiltro, es conocido del estado de la técnica, (documento D03), la utilización de materiales zeolíticos naturales, sintéticos etc, es decir, aluminosilicatos, que cumplen con las características recogidas en la reivindicación 2. En ausencia de ejemplo en la descripción que muestre un efecto técnico inesperado asociado a la utilización de un material con estas características específicas se considera que constituye una selección arbitraria entre las posibles y por tanto carente de actividad inventiva (artículo 8 de la Ley de Patentes 11/1986).