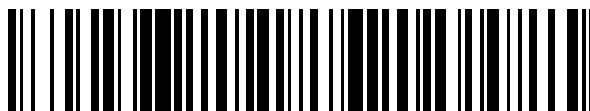


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 628 072**

51 Int. Cl.:

B01D 61/14 (2006.01)
C02F 1/00 (2006.01)
C02F 1/72 (2006.01)
C02F 1/76 (2006.01)
C02F 1/78 (2006.01)
C02F 103/02 (2006.01)
C02F 1/50 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **31.03.2009** **PCT/US2009/038860**
87 Fecha y número de publicación internacional: **08.10.2009** **WO09123995**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.03.2009** **E 09728037 (4)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.05.2017** **EP 2276705**

54 Título: **Tecnologías de control microbiológico híbrido respetuosas con el medio ambiente para torres de enfriamiento**

30 Prioridad:

01.04.2008 US 60296

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

01.08.2017

73 Titular/es:

NALCO COMPANY (100.0%)
1601 West Diehl Road
Naperville, IL 60563-1198, US

72 Inventor/es:

URMENYI, ANA-MARIANA;
KOPPES, JEROEN, A.;
WETEGROVE, ROBERT, L. y
VAN HAASTERECHT, MENNO, J.T

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 628 072 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

Tecnologías de control microbiológico híbrido respetuosas con el medio ambiente para torres de enfriamiento

Campo técnico

- 5 Esta invención se refiere a un control microbiológico híbrido respetuoso con el medio ambiente que compromete un método físico mediante filtración fina que elimina nutrientes, bacterias y sólidos en suspensión de sistemas de refrigeración recirculante y por consiguiente reduce significativamente el consumo de biocidas y los programas de tratamiento microbiológico químico anteriormente requeridos para obtener niveles similares de efectividad.

Antecedentes

- 10 La separación de partículas se puede realizar basándose en la exclusión de tamaño. Las partículas de gran tamaño se eliminan fácilmente mediante filtración con arena. Sin embargo, sólo los filtros con tamaño de poro pequeño, tales como membranas o ciertos medios granulares, pueden separar partículas coloidales, bacterias, macromoléculas, moléculas pequeñas o incluso iones. La membrana es una barrera física (capa delgada) capaz de separar los materiales en función de sus propiedades físicas y químicas en presencia de una fuerza de conducción aplicada. Los medios granulares se forman a partir de partículas pequeñas y tienen un tamaño de poro efectivo pequeño.

- 15 Definiciones:

Biocidas: son sustancias activas y preparaciones que contienen una o más sustancias activas, presentadas en la forma en que se suministran al usuario, destinadas a destruir, disuadir, hacer inofensivo, impedir la acción de, o de otra manera ejercer un efecto de control sobre cualquier organismo nocivo por medios físicos, químicos o biológicos.

- 20 Biocidas oxidantes: Los biocidas oxidantes son generalmente no selectivos, pueden oxidar todo el material orgánico incluyendo microorganismos. Oxidan los componentes celulares de los organismos, cuanto más delgada es la pared celular, más vulnerables en los organismos son hacia los biocidas oxidantes. Debido a que los biocidas oxidantes no son selectivos, no se desarrolla resistencia. Ejemplos de biocidas oxidantes incluyen halógenos, fuentes de oxígeno activo.

- 25 Biocidas no oxidantes: A diferencia de los biocidas oxidantes, los biocidas no oxidantes son selectivos en su mecanismo de atacar microorganismos. Interfieren el metabolismo del organismo, alteran la pared celular o impiden la multiplicación. Para ser eficaces, por lo general se requieren concentraciones más altas que para los biocidas oxidantes. Los microorganismos pueden desarrollar resistencia/tolerancia cuando el biocida está durante más tiempo en uso, por lo que es una buena práctica alternar biocidas no oxidantes.

- 30 Biodispersantes y biodegredantes Son sustancias químicas de superficie activa, que generalmente no presentan características biocidas por sí mismas, impiden que los microorganismos se adhieran a las superficies y aceleren el desprendimiento de una biopelícula al aflojar la matriz de limo.

El filtro fino es una barrera física capaz de separar materiales por sus propiedades físicas y químicas. Un filtro fino es capaz de separar partículas de fluidos en parte o todo el intervalo de un tamaño de partícula de unos pocos mm a 0.1 nm.

- 35 La membrana es una barrera física capaz de separar los materiales en función de sus propiedades físicas y químicas cuando se aplica una fuerza de conducción a través de la membrana.

- 40 Medios granulares: comprenden partículas dispuestas en un recipiente de modo que desde una barrera física capaz de separar materiales por sus propiedades físicas y químicas cuando los materiales se ven forzados a moverse a través de la barrera granular. El medio granular puede ser un tamaño o una mezcla de tamaños. Los gránulos pueden ser sílica, antracita, carbón activado u otro material inorgánico u orgánico.

Dependiendo del tamaño del poro se pueden distinguir las siguientes técnicas de membrana: microfiltración (MF), ultrafiltración (UF), nanofiltración (NF) y ósmosis inversa (RO).

- 45 La ultrafiltración (tamaño de poro 0.01-0.1 μm) se usa para retener partículas de un tamaño de unos pocos nanómetros mientras que la microfiltración, que emplea membranas porosas con diámetros de poro entre 0.05-10 μm , es capaz de separar partículas en el intervalo de tamaños de μm .

Ultra y microfiltración son barreras impulsadas por presión a sólidos en suspensión y bacterias para producir agua con alta pureza. Se retienen sólidos en suspensión y solutos de alto peso molecular, mientras que el agua y los solutos de bajo peso molecular pasan a través de la membrana. El agua y otros componentes disueltos que pasan a través de la membrana se conocen como el permeado. Los componentes que no pasan a través se conocen como el concentrado.

Dependiendo del límite del peso molecular (MWCO) de la membrana utilizada, las macromoléculas pueden purificarse, separarse o concentrarse en cualquier fracción.

- Debido a que sólo se retiran especies de alto peso molecular, la diferencia de presión a través de la superficie de la membrana es relativamente baja. Por lo tanto, las bajas presiones aplicadas son suficientes para lograr altas velocidades de flujo a partir de una membrana UF/MF. El flujo de una membrana se define como la cantidad de permeados producidos por unidad de área de superficie de membrana por unidad de tiempo. Generalmente el flujo se expresa en litro por metro cuadrado por hora (LMH). Las membranas UF y MF pueden tener flujos extremadamente altos, pero en la mayoría de las aplicaciones prácticas el flujo varía entre 10 y 100 LMH a una presión de funcionamiento de aproximadamente 0.1 bar a 4 bar.
- 5 Los módulos de membrana UF/MF vienen en configuraciones de placa y marco, de bobina en espiral y tubulares. La configuración seleccionada depende del tipo y concentración del material coloidal. Para soluciones más concentradas, se utilizan configuraciones más abiertas como la placa y el marco y tubular. En todas las configuraciones el diseño óptimo del sistema debe tener en cuenta la velocidad del flujo, la caída de presión, el consumo de energía, la contaminación de la membrana y el coste del módulo.
- 10 Se han utilizado una variedad de materiales para membranas UF/MF poliméricas comerciales como polisulfona (PS), poliacrilonitrilo (PAN), poliéster sulfona (PES), acetato de celulosa (CA) y fluoruro de polivinilideno (PVDF). También se utilizan membranas inorgánicas como membranas cerámicas.

- La ultrafiltración es el método de separación por membrana con el espectro de aplicación más amplio. Se utiliza cada vez más en el tratamiento del agua potable, la eliminación de patógenos importantes y contaminantes tales como Giardia lamblia, Cryptosporium oocysts y bacterias grandes. Sin embargo, los componentes solubles, tales como sales y sustancias orgánicas de bajo peso molecular, usualmente no pueden retenerse con membranas de ultrafiltración.
- 20 Existen varios factores que pueden afectar el rendimiento de un sistema UF/MF.

1. Flujo a través de la superficie de la membrana. La velocidad del permeado aumenta con la velocidad de flujo del líquido a través de la superficie de la membrana. La velocidad de flujo es especialmente crítica para los líquidos que contienen suspensiones. Un mayor flujo también significa mayor consumo de energía y bombas más grandes. Aumentar la velocidad de flujo también reduce la contaminación de la superficie de la membrana. Generalmente, se alcanza una velocidad de flujo óptima mediante un compromiso entre la potencia de la bomba y el aumento en la velocidad del permeado.
 2. Presión de funcionamiento. La velocidad de permeación es directamente proporcional a la presión aplicada a través de la superficie de la membrana. La mayoría de los módulos de membrana tienen un límite de presión de funcionamiento debido a la limitación de resistencia física impuesta al módulo de membrana.
 3. Temperatura de funcionamiento. Las velocidades de permeado aumentan con el aumento de la temperatura debido a la reducida viscosidad del líquido. Es importante conocer el efecto de la temperatura sobre el flujo de membrana con el fin de distinguir entre una caída en el permeado debido a una caída de temperatura y el efecto de otros parámetros.
- 25 La Publicación de la Patente de los Estados Unidos No. 2003/0127391 describe un método para el tratamiento de agua de refrigeración circulante para eliminar componentes químicos, de partículas y biológicos indeseables para minimizar la contaminación, la formación de incrustaciones y la corrosión. Una solución saturada de carbonato de calcio se mantiene en un sistema de filtración de flujo cruzado controlando la concentración de sales precipitadas, temperatura y/o pH. El filtro de flujo cruzado puede ser un microfiltro o un nanofiltro.
- 30 La Patente de los Estados Unidos No. 4,177,143 describe un método para mejorar el funcionamiento de los filtros del tipo utilizado para filtrar agua de refrigeración que se utiliza intermitentemente en relación de intercambio térmico directo para enfriar grandes edificios de oficinas y estructuras similares, método que comprende mantener los filtros cuando no están en uso, en contacto con una solución acuosa que contiene una cantidad conservante de un biocida industrial. También se muestra un método para controlar microorganismos en los filtros usando un biocida con el agua de lavado a contracorriente.
- 40
- 45

- La Patente de los Estados Unidos No. 5,403,479 describe un método y un sistema de limpieza para limpiar la superficie externa de una membrana de fibras huecas semipermeables de microfiltración o ultrafiltración contaminada, después de que su flujo transmembrana estable inicial se ha reducido a un nivel inaceptablemente bajo. La membrana se limpia mediante el flujo de un fluido de limpieza, preferiblemente un electrolito oxidativo biocida que tiene un anión oxidante y un catión asociado a través del lado limpio permeado de la membrana, a baja presión no más que la ruptura de presión de burbuja para una fibra de microfiltración o ultrafiltración.
- 50

El procedimiento de micro y ultrafiltración tiene lugar a baja presión diferencial lo que lo convierte en un procedimiento de bajo consumo de energía y el MF/UF está eliminando nutrientes y bacterias del agua; el potencial biocontaminante del sistema de enfriamiento es retardado reduciendo así el consumo de biocidas.

Resumen

La invención describe un método para el control microbiológico de sistemas de refrigeración de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 8 adjuntas.

5 En un aspecto, la invención proporciona un método para el control microbiológico en sistemas de enfriamiento que comprende:

adicionar un biocida a un fluido recirculante que contiene nutrientes, bacterias y sólidos en suspensión;

desviar el fluido recirculante a una corriente lateral; y

pasar el fluido recirculante a través de un sistema de ultrafiltración que contiene un depósito para el fluido recirculante y concentrado y membranas que tienen un tamaño de poro de 5 μm o menos para proporcionar un permeado,

10 en el que el sistema de ultrafiltración se enjuaga de nuevo para regenerar las membranas cuando el flujo de permeado cae por debajo del 15% del flujo de permeado inicial.

La presente invención describe los siguientes aspectos clave:

1. Es una ventaja de la invención proporcionar baja presión diferencial.

15 2. Es una ventaja de la invención proporcionar la eliminación de limo fino, turbidez, TOC en partículas, nutrientes que reducen el crecimiento biológico.

3. Es una ventaja de la invención proporcionar alta eficacia de eliminación de bacterias.

4. Proporciona un método para la regeneración mediante un enjuague posterior para eliminar la capa de contaminación.

Descripción detallada

20 La presente invención describe un método para el control microbiológico en sistemas de refrigeración en el que se añade un biocida a un fluido recirculante que contiene nutrientes, bacterias y sólidos en suspensión y se hace pasar a través de un sistema de filtración fina en el que el fluido recirculante puede ser desviado a una corriente lateral luego se pasa a través del sistema de filtración fina.

25 El sistema de filtración fina contiene membranas que tienen un tamaño de poro de 5 μm o menos, preferiblemente con un tamaño de poro de 0.01 a 0.5 μm . El sistema de filtración fina es un sistema de ultrafiltración que contiene membranas que son membranas de ultrafiltración. Estas membranas se regeneran mediante un enjuague posterior del sistema cuando el flujo de permeado cae por debajo del 15% del flujo de permeado inicial.

30 La invención reivindicada utiliza un biocida oxidante que es preferiblemente uno o más de los siguientes: cloro, hipoclorito, ClO_2 , bromo, ozono, peróxido de hidrógeno, ácido peracético y peroxisulfato. Adicionalmente, la invención puede usar un biocida no oxidante que es preferiblemente uno o más de los siguientes: glutaraldehído, dibromo-nitrilopropionamida, isotiazolona, amonio cuaternario, terbutilazina, biguanida polimérica, metileno bistiocianato y sulfato de tetraquis hidroximetilfosfonio. La invención reivindicada también se puede usar una mezcla de un biocida oxidante y un biocida no oxidante con los ejemplos preferidos enumerados anteriormente.

Ejemplos

35 Lo anterior se puede entender mejor con referencia a los siguientes ejemplos, que están destinados a ilustrar métodos para llevar a cabo la invención y no pretenden limitar el alcance de la invención.

Se debe entender que diversos cambios y modificaciones de las realizaciones actualmente preferidas descritas en este documento serán evidentes para los expertos en el arte. Por lo tanto, se pretende que dichos cambios y modificaciones sean cubiertos por las reivindicaciones adjuntas.

40 En una torre de enfriamiento piloto (PCT) se siguieron el control microbiológico, el uso de biocidas, en presencia y ausencia de un método físico de filtración por membrana (ultrafiltración) que, debido a la exclusión de tamaño, está eliminando material en partículas incluyendo bacterias, con un tamaño mayor de 0.01 μm .

Dispositivo de ultrafiltración:

45 Se alquiló un dispositivo de ultrafiltración de Norit BV. La unidad se compone de un depósito (volumen 25 l) donde se concentra el agua. Un controlador de nivel controla el nivel del agua en el depósito. Desde el depósito se bombea el agua con la ayuda de la bomba PO1 sobre la membrana. El concentrado se hace pasar a través de un sistema de

enfriamiento y luego se devuelve al depósito de almacenamiento. El permeado se añade a la cuba de la torre de enfriamiento.

Para evitar la contaminación de la membrana se aplicó una velocidad de flujo mínima de 2 m/s sobre las membranas. La apertura o cierre de las válvulas V1 y V2 ajusta el flujo. Las válvulas V1 y V2 nunca se cerraron completamente. Además, de acuerdo con las especificaciones del proveedor, el flujo de presión de alimentación en PO1 no excedía de 1 bar (soplado de membranas). Las membranas nunca se deben secar después del primer uso (siempre mantenerlas húmedas).

La membrana de flujo cruzado era una fibra hueca de 8 mm, filtración de entrada hacia afuera. La unidad piloto estaba inicialmente equipada con 2 módulos de membrana con un área superficial de 0.15 m² cada una, la superficie total de la membrana es 0.3 m².

Limpieza de membrana UF para iniciar:

Cuando se usaron nuevas membranas, primero se aclararon la glicerina que mantiene la membrana húmeda y el biocida (para evitar que la COD degradable ingrese a la torre de enfriamiento como fuente de alimento adicional). El depósito se llenó con agua DI y se recirculó sobre las membranas según las recomendaciones de los proveedores (Norit). Después de 30 minutos se drena el agua. El procedimiento se repite al menos tres veces. Finalmente se drena el sistema, se cierra una válvula y se llena el depósito con agua de la cubeta de la PCT mientras que el permeado se reintroduce en la cubeta de la PCT.

Pruebas piloto de la torre de enfriamiento (PCT) con y sin dispositivo de membrana:

La prueba de rendimiento de tratamiento microbiológico híbrido físico/químico de agua de refrigeración se realizó utilizando el equipo PCT estándar de Nalco con una configuración. El volumen de la cubeta fue de 200 L. Para la línea de base se añadió un depósito adicional de 25 L a la cubeta, para simular el depósito cuando se usó el dispositivo UF. El depósito se calentó a temperaturas de 30°C similares al depósito.

La prueba de PCT se realizó usando tubos metálicos. Todos los tubos se pusieron en servicio después de un desengrasado cuidadoso, sin ninguna pre-pasivación. Los cupones también se incluyeron en la prueba. La prueba de PCT se inició sin calentamiento durante las primeras 12 horas para permitir que las reacciones iniciales de corrosión llegaran a descansar. Después de esto, se aplicó calor. La prueba se inició con agua en ciclo. El producto 3DT165 del tratamiento con agua de refrigeración se dosificó en base a la tecnología Nalco Trasar. La purga fue controlada por 3DTrasar basado en el punto de ajuste de la conductividad cuando no se usaba ninguna unidad de membrana.

Cuando la unidad UF estaba funcionando, la purga se ajustó manualmente usando una bomba y una vez al día extrayendo el concentrado del depósito. El volumen total de la purga fue equivalente a la purga controlada por la unidad 3DT.

El PCT se inoculó con bacterias cultivadas (*Pseudomonas*) para alcanzar niveles microbiológicos de aproximadamente 10⁵ cfu/mL. La inoculación se realizó al comienzo de cada prueba. Se añadieron nutrientes líquidos (caldo de nutrientes 4 g/L, proveedor Oxio) al sistema con una velocidad de 0.01 g/L/día continuamente. El control microbiano se llevó a cabo utilizando hipobromito. La dosificación de biocida se realizó basándose en el control de ORP.

La química del agua de reposición se verificó usando ICP. Los parámetros relevantes del agua de refrigeración recirculante se analizaron o verificaron usando métodos de ensayo de campo diariamente. Los siguientes parámetros se probaron rutinariamente: pH, M-alcalinidad, conductividad, calcio y dureza total, orto fosfato, fosfato total y nivel de polímero.

Ultrafiltración de la PCT

A la cubeta de la PCT se le instaló la unidad UF. El agua de la cubeta se añadió continuamente al depósito de la unidad UF. El nivel del agua en el depósito se mantuvo constante usando un controlador de nivel. La bomba P02 estaba retirando continuamente un volumen de 1.4 l/h como purga y disponiendo 10 l/día de concentrado del depósito. El permeado se reintroduce en la cubeta. El flujo de permeado se mantuvo a 20-25 l/h. Cuando el flujo de permeado disminuyó aproximadamente 15% de los valores iniciales, se llevó a cabo un procedimiento de limpieza.

Procedimiento de limpieza de la unidad UF:

La unidad UF se limpió durante el estudio de caso 1 todos los días (ejemplo comparativo). Se sigue el mismo procedimiento para el estudio de caso 2 con la diferencia de que el procedimiento de limpieza se aplicó solamente cuando el flujo de permeado disminuyó por debajo del 15% del flujo de permeado inicial (según el método de la invención). En primer lugar, el agua de alimentación se cierra mientras el permeado se inserta en la cuba de la torre de enfriamiento. Cuando el concentrado tiene un volumen de aproximadamente 10 L, el tubo de permeado se retira de la cubeta y se introduce en el depósito. El concentrado se retira y se dispone en el desagüe. El depósito fue llenado con

ES 2 628 072 T3

agua DI, biodetergente y biocida (hipoclorito) y recirculado de acuerdo con las recomendaciones de los proveedores (Norit). El agua permeada y el agua recirculada se mantienen en el depósito. Después de 30 minutos, se detiene la bomba y se drena el agua. DI limpia se añade al sistema y se recircula sobre la membrana UF. El procedimiento se repite al menos tres veces. Finalmente se drena el sistema, se cierra la válvula y se llena el depósito con agua de la cubeta, mientras que el permeado se reintroduce en la cubeta de la PCT.

5

Ejemplo comparativo 1

ORP 260 mV				
Días	Uso de Biocida g/h		TVC [cfu/ml]	
	Sin UF]	con UF -	sin UF]	con UF -
11	0.951	1.04		
12	1.111	0.97	3.70E+05	1.03E+04
13		0.82	4.20E+05	1.38E+04
14		1.15	5.00E+05	6.00E+03
15	0.642	0.95		6.40E+02
16	0.745			
17	0.875	0.83	1.80E+05	1.33E+03
18		0.61	2.60E+05	4.30E+03
19	0.728	0.86	3.00E+05	3.40E+03
Promedio	0.84	0.90	3.38E+05	5.68E+03

Ejemplo 2

10

ORP 200 mV				
Días	Uso de Biocida g/h		TVC [cfu/ml]	
	Sin UF]	con UF -	sin UF]	con UF -
11	0.433		3.60E+04	
12	0.592	0.326	3.80E+04	
13		0.241	1.71E+05	7.80E+04
14			2.30E+05	8.50E+04
15	0.633		1.42E+05	6.80E+04
16		0.311		1.49E+05
17				1.46E+05
18	0.556	0.339	5.10E+04	
19	0.600	0.208	5.50E+04	
Promedio	0.5628	0.285	1.03E+05	1.05E+05

Reivindicaciones

1. Un método para el control microbiológico en sistemas de enfriamiento que comprende:
adicionar un biocida a un fluido recirculante que contiene nutrientes, bacterias y sólidos en suspensión;
desviar el fluido recirculante a una corriente lateral; y
- 5 pasar el fluido recirculante a través de un sistema de ultrafiltración que contiene un depósito para el fluido recirculante y concentrar y membranas que tienen un tamaño de poro de 5 μm o menos para proporcionar un permeado,
en el que el sistema de ultrafiltración se enjuaga de nuevo para regenerar las membranas cuando el flujo de permeado cae por debajo del 15% del flujo de permeado inicial.
- 10 2. El método de la reivindicación 1, en el que el sistema de filtración contiene membranas que tienen un tamaño de poro de 0.01 a 0.10 μm .
3. El método de la reivindicación 1, en el que el biocida es un biocida oxidante.
4. El método de la reivindicación 3, en el que el biocida oxidante es uno o más de los siguientes: cloro, hipoclorito, ClO_2 , bromo, ozono, peróxido de hidrógeno, ácido peracético y peroxisulfato.
5. El método de la reivindicación 1, en el que el biocida es un biocida no oxidante.
- 15 6. El método de la reivindicación 5, en el que el biocida no oxidante es uno o más de los siguientes: glutaraldehído, dibromonitrilopropionamida, isotiazolona, amonio cuaternario, terbutilazina, biguanida polimérica, metileno bistiocianato y sulfato de tetraquis hidroximetilfosfonio.
7. El método de la reivindicación 1, en el que el biocida es una mezcla de un biocida oxidante y un biocida no oxidante.
- 20 8. El método de la reivindicación 7, en el que el biocida es uno o más de los siguientes: cloro, hipoclorito, ClO_2 , bromo, ozono, peróxido de hidrógeno, biocidas basados en oxígeno, ácido peracético, peroxisulfato, glutaraldehído, dibromonitrilopropionamida, isotiazolona, amonio cuaternario, terbutilazina, biguanida polimérica, metileno bistiocianato y sulfato de tetraquis hidroximetilfosfonio.