

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 688 669**

51 Int. Cl.:

**C02F 1/72** (2006.01)

**C02F 3/00** (2006.01)

**C02F 3/28** (2006.01)

**C02F 103/32** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.03.2012 PCT/EP2012/055336**

87 Fecha y número de publicación internacional: **11.10.2012 WO12136505**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.03.2012 E 12710515 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.08.2018 EP 2694443**

54 Título: **Proceso para tratar aguas residuales industriales en un reactor anaerobio y mediante oxidación química**

30 Prioridad:

**06.04.2011 NO 20110527**

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

**06.11.2018**

73 Titular/es:

**YARA INTERNATIONAL ASA (100.0%)  
P.O. Box 343 Skøyen  
0213 Oslo, NO**

72 Inventor/es:

**CORBEN, TIM;  
FRANKE, WOLFRAM;  
ETTL, MARINA y  
HILMERS, JAN**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

ES 2 688 669 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

Proceso para tratar aguas residuales industriales en un reactor anaerobio y mediante oxidación química

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un proceso en dos etapas para el tratamiento de aguas residuales industriales que contienen materia orgánica. En la primera etapa, el agua residual se trata en un biorreactor anaerobio y la segunda etapa es una etapa de oxidación química.

10

**Antecedentes de la invención**

El agua residual industrial procedente, por ejemplo, de la producción vinícola o del aceite de oliva, contiene una gran cantidad de materia orgánica. Dicha agua residual requiere tratamiento de acuerdo con el nivel de la demanda química de oxígeno (DQO) así como tratamiento para evitar el olor y emisiones de H<sub>2</sub>S. Aunque la disponibilidad de materia orgánica para los procesos biológicos sea limitada, la concentración de compuestos orgánicos sigue siendo demasiado alta para usar un sistema oxidante químico puro para un pretratamiento eficaz.

15

El estado de la técnica para el pretratamiento de este tipo de agua residual es la aplicación de oxidantes fuertes, de tipo hidroxilo o peróxido de hidrógeno, junto con un catalizador, por ejemplo, dióxido de titanio. Al mismo tiempo, el oxidante químico gastado se utiliza también para oxidar la materia que es también fácilmente degradable por métodos biológicos. Por tanto, el oxidante químico se utiliza ineficazmente ya que partes del oxidante se utilizan para oxidar la materia biológica degradable. Por otro lado, el tratamiento mediante etapas biológicas puras no es capaz generalmente de tener un efecto sobre las sustancias difícilmente degradables como las sustancias oleosas o aromáticas. Por tanto, un único tipo de tratamiento -tanto químico como biológico- sigue siendo ineficaz o ineficiente.

20

25

Adicionalmente, los procesos industriales siguen a menudo modelos de una vía y pueden cambiar la producción a otra vía espontáneamente. Por este motivo, la mayoría de los sistemas funcionan con una capacidad de tratamiento del 100 % o en modo manual. Este tipo de tratamiento puede ser satisfactorio la mayoría del tiempo, pero también tiene efectos secundarios desafortunados. En las emisiones máximas, el olor y el H<sub>2</sub>S así como la DQO del agua residual no se tratarán suficientemente, y en condiciones de emisión baja se producen tratamientos innecesarios con agentes químicos dosificados en exceso. Esto produce incomodidad y contaminación en las emisiones máximas y costes adicionales y la emisión de agentes químicos dosificados en exceso en condiciones de emisión baja.

30

La norma actual comprende recopilación de datos tales como resultados de medición y parámetros del proceso y la transferencia de datos a los sistemas de bases de datos centrales que pueden presentar datos al usuario a través de una red similar a Internet. La norma actual puede comprender también dosificación de retroalimentación a partir de una sonda de medición remota a un controlador de la dosificación mediante un módem de tipo radio. La norma actual proporciona también el control manual del tratamiento y los resultados por el operario. Incluida en la norma actual está también la posibilidad de cambiar los parámetros de tratamiento manualmente de acuerdo con las demandas de los operarios. Sería deseable utilizar procesos de tratamiento para aguas residuales industriales que puedan gestionar fácilmente la materia orgánica degradable en una etapa de tratamiento biológico y la materia poco degradable biológicamente en una etapa de tratamiento químico. El sistema como tal deberá ser adaptativo usando parámetros de proceso de tipo conductividad y/o sulfuro de hidrógeno (H<sub>2</sub>S) para ajustar las dosificaciones no solo de acuerdo con los parámetros preajustados sino también de acuerdo con los modelos de producción y las demandas dinámicas. Adicionalmente, la interacción con el operario debe utilizarse para preparar el sistema de acuerdo con cambios en el sistema inesperados. La vigilancia y el ajuste del control de la dosificación deberían llevarse a cabo utilizando una interfaz interactiva, para crear un proceso de funcionamiento simple y respetuoso con el usuario.

35

40

45

50

Con respecto a la técnica anterior, se conocen varios métodos para el tratamiento de aguas residuales industriales.

El documento JP 10-015591 divulga un proceso en el que la primera etapa en el tratamiento del agua residual es el arrastre de amoníaco y un tratamiento biológico en el que el nitrógeno se procesa biológicamente seguido por una etapa de sedimentación por coagulación y finalmente una etapa de oxidación química. En contraste con la presente invención, el proceso se centra en la degradación de la DBO y no en la materia más difícil de degradar biológicamente (DQO-DBO).

55

Los documentos US 2006/0196828 y US 2007/0034566 se refieren a métodos para el tratamiento de corrientes residuales oxidantes, en los que el agua residual doméstica se mezcla con la corriente oxidante antes del tratamiento en un biorreactor. Los procesos divulgados se refieren principalmente a una unidad de oxidación anterior al tratamiento biológico. Esto conduce desafortunadamente a una materia biológica parcialmente degradada, tal como compuestos aromáticos, por ejemplo, benceno, que tampoco puede tratarse biológicamente. De esta manera puede reducirse la eficiencia, así como la eficacia, totales. La presente invención utiliza la oxidación química en una segunda etapa de tratamiento que se refiere a la materia no biológicamente degradable.

60

65

El documento JP 58-92498 divulga un método en el que el agua residual que contiene amoníaco y componentes de la DBO se mezclan con fango recirculado y una solución de nitrato y se someten a tratamiento biológico. Actualmente este es un proceso comúnmente utilizado, denominado etapa de desnitrificación. En la presente invención se usa la adición del nitrógeno para estimular las condiciones anaerobias en la primera etapa de tratamiento.

El documento US 2009/188859 se refiere a sistemas y métodos para el tratamiento de aguas residuales. Se puede dosificar una fuente de nitrato a un tanque de recogida, tal como un pozo húmedo, para el control aguas abajo de los niveles de sulfuro de hidrógeno en el agua residual. Se puede dosificar también una fuente de un oxidante fuerte al pozo húmedo. El oxidante, tal como clorito, puede interrumpir temporalmente los procesos de desnitrificación en el pozo húmedo para evitar la flotación de constituyentes indeseables en el mismo. La dosificación del oxidante puede ser generalmente consistente con la dosificación del nitrato. Un sensor de ORP puede facilitar la regulación de la dosificación. El nitrato y el oxidante pueden estar presentes en una única mezcla que se va a dosificar al pozo húmedo.

El documento US 4 049 545 se refiere a un método de tratar agua residual doméstica, comercial o industrial que incluye las etapas de mezclar el agua residual con un adyuvante de coagulación para poner el pH de la mezcla en un intervalo de aproximadamente 9,0-10,5, y posteriormente añadir agentes precipitantes en el menos dos etapas sucesivas para disminuir el pH de la mezcla en aproximadamente una unidad por cada etapa y precipitar de esta forma los sólidos de los anteriores hasta que la mezcla sea aproximadamente neutra. Tras la adición de cada agente precipitante, los sólidos precipitados se separan del efluente del agua residual antes de que se añada con éxito el siguiente agente precipitante. Preferentemente se llevan a cabo dos de las mencionadas etapas de precipitación sucesivas, después de lo cual el efluente del agua residual resultante se trata con un agente oxidante y desinfectante para minimizar el nivel de la DBO. Durante el proceso, una parte de los sólidos separados del efluente del agua residual en las etapas respectivas se recircula preferentemente al sistema de tratamiento mezclándolo con nueva agua residual entrante para sustituir parcialmente al adyuvante de coagulación original. El adyuvante de coagulación preferido utilizado es un cemento portland, utilizándose preferentemente sulfato de aluminio y sulfato de cobre en secuencia como agentes precipitantes y utilizándose permanganato de potasio y ozono en secuencia como agentes oxidantes y desinfectantes.

El documento GB 2 025 922 divulga un proceso multietapa para tratar efluentes biodegradables, que emplea digestión anaerobia seguida por tratamiento químico.

### Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 muestra un esbozo de un sistema de tratamiento que incluye sondas detectoras y líneas de señalización.

La Figura 2 indica que especialmente para el agua residual con un alto contenido de materia biodegradable, el coste se puede reducir significativamente. El efecto de recortar el coste es solo dependiente de la relación entre la DBO y la DQO restante. Por tanto, los costes se proporcionan solo con respecto a la oxidación química, como el 100 % de referencia.

La Figura 3 muestra los resultados de un uso combinado de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  y  $\text{NaMnO}_4$ .

Las Figuras 4 y 5 muestran los resultados del sistema de acuerdo con la invención en un experimento a escala laboratorio, como se describe en el Ejemplo 2.

La Figura 6 muestra los resultados de una dosificación retroalimentada vinculada al  $\text{H}_2\text{S}$  para una solución de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$

La Figura 7 muestra un esbozo de un sistema controlado y vigilado con una interfaz basada en Internet.

### Sumario de la invención

La presente invención se refiere a un proceso para el tratamiento del agua residual industrial que contiene materia fácilmente biodegradable y difícilmente biodegradable de acuerdo con la reivindicación 1.

### Descripción detallada de la invención

La presente invención proporciona una combinación sinérgica de procesos biológicos y químicos para el tratamiento del agua residual. La etapa de tratamiento biológico preacondicionará el agua antes de entrar en la etapa de tratamiento químico. Tal como se ha analizado anteriormente, un único proceso de tratamiento no es capaz de proporcionar un tratamiento eficiente y eficaz del agua residual que comprende materia fácilmente biodegradable y materia difícilmente biodegradable. Sin embargo, el proceso actual que sugiere dos etapas de tratamiento proporcionará un tratamiento eficiente y eficaz del agua residual de dicha composición. El sistema utilizado en el

proceso de tratamiento descrito en lo siguiente está compuesto por dos reactores con un tanque clarificador que proporciona separación por gravedad entre ellos. El tanque clarificador está conectado a los dos reactores con tuberías.

- 5 En el primer reactor, la materia fácilmente biodegradable, medida como Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO), se reduce. Preferentemente, se usó un biorreactor de lecho flotante en condiciones anaerobias, aunque también pueden usarse otros biorreactores conocidos en la técnica. El proceso se vigila según el potencial de oxidorreducción (POR) y el valor del pH (pH) utilizando sondas comúnmente disponibles. El reactor se alimenta con una microdosificación de solución de sal de nitrato a fin de aumentar el rendimiento de la producción de metano. La solución de nitrato sería nitrato de calcio ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ), nitrato de sodio o nitrato férrico. La microaireación y la microdosificación del nitrato son mejoras conocidas para la eliminación de compuestos orgánicos, (compuestos orgánicos medidos como la demanda química de oxígeno (DQO)) en digestores anaerobios.

- 15 El proceso de tratamiento biológico produce fango, y aproximadamente el 50 % de la materia orgánica degradada se convierte en fango. Para evitar una transferencia de masa a la etapa de tratamiento químico, el agua residual ha de purificarse antes de entrar en el reactor de tratamiento químico. Esto se puede llevar a cabo, por ejemplo, mediante el uso de un tanque de sedimentación o en una unidad de filtración.

- 20 Al entrar en la etapa de tratamiento químico, el agua residual se trata con un oxidante para reducir la materia difícilmente degradable por vía biológica. El tratamiento de oxidación se lleva a cabo preferentemente mediante aplicación de permanganato de sodio ( $\text{NaMnO}_4$ ), pero también se puede usar una solución de hipoclorito de sodio o peróxido de hidrógeno. El oxidante puede utilizarse con mayor eficiencia mediante pretratamiento en la etapa de reacción biológica y física, ya que los compuestos insolubles y la materia fácilmente degradable no están disponibles para la oxidación química.

- 25 Por tanto, la aplicación de ambas etapas de tratamiento elimina los compuestos orgánicos biológicos fácil y difícilmente degradables y minimiza adicionalmente la necesidad del esfuerzo para reducir el sulfuro. Este resultado sinérgico no podría conseguirse mediante cualquiera de los tratamientos en solitario. Se sabe en la técnica añadir un oxidante además de un proceso de tratamiento biológico. Este oxidaría parcialmente la materia orgánica, dado que la oxidación no se realizará específicamente para la materia difícilmente degradable -lo que reduce la eficiencia de la aplicación del oxidante. Al llevar a cabo un tratamiento biológico y capturar el exceso de fango solo permanece la materia no biodegradable para su tratamiento con el oxidante químico. Por tanto, el orden de las etapas de tratamiento es importante para el actual proceso.

- 35 La contaminación del efluente se vigila utilizando una sonda de absorción espectral (SAK) para registrar las cargas orgánicas, pero la medición de la conductividad o el potencial rédox pueden ser alternativas. La dosificación del oxidante se ajusta automáticamente de acuerdo con la carga orgánica mediante transferencia de la señal, ya que un valor mayor de la medición de SAK indica mayor carga orgánica -y, por tanto, una dosificación del oxidante ajustada. A fin de evitar cualquier formación de sulfuro de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{S}$ ) corriente abajo, el sistema puede también utilizar la dosificación de la solución de nitrato para evitar la formación adicional de  $\text{H}_2\text{S}$ , también.

- 40 Un aparato inteligente de control de la dosificación, que es un controlador con una interfaz integrada basada en web, se usa en el proceso. En el controlador, todas las señales de entrada disponibles de las sondas se vigilan y utilizan en una ecuación específica de cada caso para determinar la mejor dosificación de los compuestos químicos en ambos reactores. Generalmente, la DBO se elimina mediante adición de nitratos y se vigila a través de la formación de  $\text{H}_2\text{S}$ , es decir, se va a limitar el  $\text{H}_2\text{S}$  y si se produce  $\text{H}_2\text{S}$ , la dosificación es demasiado baja. Es también posible vigilar el potencial de oxidorreducción (POR) para garantizar el caso de condiciones anóxicas para la microbiología. La DQO restante se trata mediante adición de oxidante en la siguiente etapa. Esto se vigila mediante una respuesta de SAK y, por tanto, la dosificación puede ajustarse para mantener bajo el nivel de DQO restante.

- 50 El resultado de la ecuación se modifica mediante un perfil predefinido, pero preferentemente autoajustado para obtener la mejor correspondencia para un sistema estabilizado. A fin de manipular cambios debidos a situaciones extraordinarias, uno o varios factores -definidos y ajustados por el operario- pueden utilizarse para modificar la dosificación. Todos los parámetros de proceso, incluyendo los parámetros clave en la ecuación básica pueden ajustarse mediante la interfaz de la web. La interfaz de la web permitirá el control del proceso desde clientes navegadores en web convencionales fácilmente disponibles en ordenadores personales, ordenadores de tabletas y teléfonos inteligentes.

- 60 La presente invención comprende el uso de unidades de control descentralizadas para controlar un proceso multietapa de una manera eficiente. La presente invención proporciona un proceso de tratamiento eficiente y eficaz para las aguas residuales industriales. Mediante el uso del proceso de acuerdo con la presente invención, se reducen un amplio intervalo de cargas de DQO y adicionalmente se evitan cargas de  $\text{H}_2\text{S}$  y emisiones de olor. Adicionalmente se incluyen la vigilancia del proceso y los controles del proceso y constituyen parte del concepto. Estas características se añaden a la eficiencia y eficacia del proceso de tratamiento. En la figura 1 se proporciona un esbozo de un sistema de tratamiento que incluye sondas detectoras y líneas de señalización.

- 65 Se usan las siguientes abreviaturas:

- Q caudal
  - pH valor del pH
  - POR potencial de oxidorreducción
  - SAK sonda de absorción espectral
- 5
- H<sub>2</sub>S sulfuro de hidrógeno
  - CH<sub>4</sub> metano

10 Los costes de tratamiento dependen mucho del nivel de DQO. El efecto de recorte del coste solo es dependiente de la relación entre la DBO y la DQO restante, dado que la DBO puede tratarse con compuestos químicos más baratos que el tratamiento de la DQO posterior. Por tanto, los costes se proporcionan con respecto a la oxidación química solo como referencia del 100 %. Los resultados se proporcionan en la Figura 2 e indican que el coste puede ser significativamente reducido, especialmente para el agua residual con un alto contenido de materia biodegradable.

15 La presente invención se refiere a un proceso para el tratamiento del agua residual industrial que contiene materia fácilmente biodegradable y difícilmente biodegradable. El proceso comprende las dos etapas de tratar en primer lugar el agua residual en un biorreactor y tratar en segundo lugar el agua residual en una etapa de oxidación química.

20 De acuerdo con la presente invención, un proceso para el tratamiento de agua residual industrial que contiene materia fácilmente biodegradable y materia difícilmente biodegradable comprende las dos etapas de tratar en primer lugar el agua residual en un biorreactor anaerobio y tratar en segundo lugar el agua residual en una etapa de oxidación química. Se añade una solución de nitrato en una cantidad de entre 0,4 kg/m<sup>3</sup> y 0,8 kg/m<sup>3</sup> en la etapa de tratamiento biológico y un oxidante en la segunda etapa para reducir la cantidad de compuestos biológicos no degradables, y dicho oxidante es permanganato.

25 En este proceso, la materia fácilmente degradable se degrada en la primera etapa de tratamiento biológico y la materia difícilmente biodegradable se oxida en la segunda etapa de tratamiento químico.

30 En una realización del proceso, se añade una solución de nitrato en la etapa de tratamiento biológico. Preferentemente, la solución de nitrato es una solución de nitrato de calcio con un contenido de material seco del 40 % a 60 %.

35 La cantidad de nitrato añadida es de 0,1 l/m<sup>3</sup> a 1 l/m<sup>3</sup> y se ajusta escalonadamente hasta que la concentración de H<sub>2</sub>S en los gases desprendidos está por debajo de un nivel predefinido, por ejemplo 5 ppm. La cantidad de nitrato añadida puede también expresarse como normalmente comprendida entre 0,4 kg/m<sup>3</sup> y 0,8 kg/m<sup>3</sup>, dependiendo de los contenidos biodegradables.

40 En la segunda etapa de tratamiento del proceso de acuerdo con la invención se añade un oxidante para reducir la cantidad de compuestos biológicos no degradables.

De acuerdo con la invención el oxidante es permanganato, preferentemente, permanganato de sodio, NaMnO<sub>4</sub>.

45 La cantidad de permanganato añadida es normalmente de 0,2 kg/m<sup>3</sup> a 0,8 kg/m<sup>3</sup>. El permanganato se ajusta escalonadamente hasta que la concentración de compuestos orgánicos medidos por el SAK en el efluente está por debajo de un nivel predefinido.

50 El proceso de acuerdo con la invención se controla mediante un sistema de control integrado. El sistema tiene numerosas entradas analógicas y digitales para conectar todas las señales y sondas de flujo. El sistema tiene un número suficiente de salidas para ajustar las bombas de dosificación. El sistema tiene una conexión de transferencia de datos a Internet, preferentemente bidireccional, a fin de enviar datos y recibir comandos desde la plataforma de Internet. El sistema contiene también la posibilidad de ejecutar programas que contienen los algoritmos de dosificación. Por consiguiente, el proceso se controla mediante un sistema de control integrado, en el que el sistema es capaz de manipular sensores remotos y es programable. Adicionalmente, el sistema es parte de una red que incorpora un servidor de bases de datos y un servidor web para comunicarse con operarios humanos.

55 En una realización de la invención, las señales de las sondas para determinar el valor del pH y para el valor del POR en el reactor biológico y/o las señales de las sondas para el H<sub>2</sub>S y para la concentración de CH<sub>4</sub> en el espacio de cabeza del reactor biológico se usan para controlar y vigilar el proceso biológico y modificar la dosificación de la solución de nitratos de acuerdo con ello. La medición se realiza con sondas normalizadas. El valor del pH se mantiene vigilado en el nivel neutro. La señal de POR se puede usar para ajustar la dosificación de los nitratos de manera se exceda siempre un valor de -100 mV, si se favorecen las condiciones anóxicas.

65 El proceso de acuerdo con la invención proporciona también una realización en la que las señales de las sondas para determinar la concentración de H<sub>2</sub>S y CH<sub>4</sub> en el espacio de cabeza del reactor biológico se usan para controlar y vigilar el proceso biológico y modificar la dosificación de la solución de nitratos de acuerdo con ello. La medición se realiza con sondas normalizadas. Los parámetros de concentración de H<sub>2</sub>S y CH<sub>4</sub> que se seleccionan para evitar la formación de H<sub>2</sub>S biológico y fomentar la producción de CH<sub>4</sub>. Por consiguiente, la concentración de CH<sub>4</sub> se mide solo

con motivo de vigilancia. La señal de  $H_2S$  se utiliza para ajustar la dosificación de los nitratos de manera que no se exceda nunca un valor de 5 ppm.

De acuerdo con la invención se proporciona un proceso en el que las señales de la sonda de absorción espectral de compuestos orgánicos (SAK) en el efluente del segundo reactor se utilizan para controlar y vigilar el proceso de oxidación y modificar la dosificación de la solución oxidante. El SAK vigila la carga orgánica. Como esta debe minimizarse, la dosificación debe aumentarse escalonadamente hasta que la sonda SAK genera una disminución de la señal por debajo de un valor predefinido.

Cuanto mayor sea la carga orgánica restante medida con la sonda SAK, será más necesario aumentar la dosificación.

Se proporciona un proceso que utiliza parámetros de ajuste del cliente y parámetros autoajustados así como parámetros predefinidos para controlar el proceso biológico y el proceso de oxidación de una manera sinérgica.

Se utiliza un sistema de control basado en red en este aspecto descrito. Además, se utiliza una interfaz comprehensiva para presentar datos y ajustar los parámetros de dosificación relevantes. En este sistema, se utiliza una red inalámbrica para establecer la comunicación entre las unidades de control, la base de datos y la interfaz interactiva. La red consiste en sistemas informáticos que poseen direcciones IP estáticas en una red inalámbrica o una red de telefonía fija. La asignación de las direcciones IP no es parte de la invención. La comunicación se lleva a cabo, por ejemplo, mediante el protocolo HTML y el software de servidores HTML. El software que se ejecuta en cada controlador logra procesar el código script, el HTML de entrada y salida así como la transferencia de datos. Las unidades controladoras calculan principalmente dosificaciones, recogen datos de sondas y transfieren datos a un servidor de la base de datos. El servidor de la web presenta datos procedentes de la base de datos. Adicionalmente, el servidor de la web envía los datos cargados en la interfaz de usuario de la web a los servidores HTML de los sistemas controladores resolviendo las direcciones IP únicas.

La invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos no limitantes.

## Ejemplos

### Ejemplo 1

En un ensayo a escala completa, una instalación de dosificación existente para la dosificación de  $Ca(NO_3)_2$  se actualizó con un sistema de dosificación para  $NaMnO_4$ . Se ensayó la dosificación combinada con hasta un 3 % de dosificación de  $Ca(NO_3)_2$  como  $NaMnO_4$ . El efecto fue despreciable. La dosificación simultánea de dos compuestos químicos oxidantes en un lugar de dosificación no es útil, ya que el oxidante fuerte no es selectivo y se consumirá también por la materia que debería oxidar uno débil para conseguir una mayor eficacia del tratamiento. Por tanto, no se recomienda un tratamiento combinado. El aumento adicional de la dosificación de  $NaMnO_4$  no fue una opción por motivos de economía, ya que los costes de aplicación fueron demasiado elevados. En la Fig. 3 se muestran los resultados de la aplicación a escala completa.

### Ejemplo 2

En un sistema de reactor en dos etapas a escala de laboratorio se trataron un agua residual sintética (basada en materia fácilmente degradable) y ácido etilendiaminatetraacético (EDTA; utilizado como materia biológica difícilmente degradable). La eficacia de la primera etapa de tratamiento fue baja. La eficacia aumentó ligeramente debido a la dosificación de  $Ca(NO_3)_2$ . El EDTA no se redujo en la primera etapa de tratamiento y así quedó como carga de DQO adicional y pasó al segundo reactor. La mejora principal se consiguió con el tratamiento de  $NaMnO_4$  tras el tratamiento biológico. El  $NaMnO_4$  pudo reducir también la carga de EDTA. Adicionalmente se mostró que la dosificación de  $Ca(NO_3)_2$  redujo la producción de sulfuro sin perturbar la digestión anaerobia en la primera etapa de tratamiento. En un tipo de configuración compacta, como se describe aquí, no se necesita un sistema de controladores basado en red, pero podría haber sido beneficioso un controlador sofisticado con sondas para SAK y  $H_2S$ .

En las figuras 4 y 5 se proporcionan los resultados del sistema.

### Ejemplo 3

En un ensayo a escala completa, las instalaciones del sistema de dosificación para la aplicación de  $Ca(NO_3)_2$  en agua residual, para  $H_2S$  y prevención de olores se equiparon con un GPRS (Servicio general de radio por paquetes) conectado a un controlador de la dosificación. El control se conectó a la señal de caudal de las bombas de agua residual, sondas de  $H_2S$  montadas corriente abajo y sondas de temperatura para el control de la dosificación dinámica. El sistema se conectó a Internet mediante una dirección IP utilizando una red móvil basada en GPRS. Mediante el sitio web proveedor del sistema, el controlador recibe los valores de parámetros actualizados por el operario cada vez que se lleva a cabo una adaptación. Adicionalmente, los sitios web se utilizaron para presentar los datos almacenados desde un servidor y proporcionarlos para su descarga y tener la posibilidad de vigilar la dosificación y los parámetros relacionados. Estos sistemas combinados permiten ejecutar una estrategia de

dosificación eficiente, eficaz y económica. En la Fig. 6 se muestran los resultados de la aplicación a escala completa. Dicho sistema para el control de la concentración se describe, por ejemplo en el documento WO 2007/046705 A1, Yara International ASA.

#### 5 Ejemplo 4

En la planta de tratamiento para el fango producido de manera industria se produjo  $H_2S$  en altas concentraciones. No era posible un tratamiento con una solución de  $Ca(NO_3)_2$  debido a las condiciones circundantes. Por tanto, se llevó a cabo un tratamiento con una solución de  $NaMnO_4$ . El tratamiento fue satisfactorio en términos de reducción de  $H_2S$  pero muy costoso.

#### Ejemplo 5

En un ensayo a escala completa se trató la instalación de un sistema de alcantarillado. El alcantarillado se usó para transferir agua residual industrial incluyendo materia fácil y difícilmente degradable. El proceso se controló y vigiló con una interfaz basada en Internet. El éxito de ambas aplicaciones de sustancias químicas se vigiló al final de cada sección. En caso de una insuficiente dosificación, esta se ajustó automáticamente mediante retroalimentación.

En la primera sección de alcantarillado se dosificó una solución de nitrato de calcio para estimular la digestión anaerobia y reducir las emisiones de  $H_2S$ . La dosificación se calculó de acuerdo con el caudal, la temperatura y los procesos biológicos esperados en el alcantarillado. A continuación la dosificación se ajustó automáticamente de acuerdo con la retroalimentación a partir de la medición de  $H_2S$  tras la primera sección. Se minimizó la dosificación de nitratos según los aspectos ambientales, ya que la planta de tratamiento de agua residual no debería recibir ninguna carga de nitrato.

En la segunda sección de alcantarillado se aplicó una solución de permanganato de sodio a fin de reducir la materia orgánica. Por lo cual, fue beneficioso minimizar la dosificación del oxidante debido a motivos económicos (como se ha descrito anteriormente). Esto se consiguió minimizando la materia orgánica fácilmente biodegradable así como el sulfuro en la primera sección de aplicación. Este tipo de tratamiento en el alcantarillado fue solo posible con respecto a los aspectos económicos y ecológicos utilizando una conexión inalámbrica entre las tres posiciones de la red de alcantarillado que están implicadas en el concepto de la dosificación, ya que la distancia entre ellas era de varios kilómetros y no estaba disponible una red de telefonía fija. Debido a la interacción entre ambas etapas de dosificación, se consiguió una sinergia que no hubiera sido posible sin el sistema de tratamiento en dos etapas así como sin la interacción mediante la red inalámbrica.

En la Figura 7 se proporciona un esbozo del sistema. Se usan las siguientes abreviaturas:

- Q caudal
- T temperatura
- SAK sonda de absorción espectral
- $H_2S$  sulfuro de hidrógeno

La señal del flujo se usó para calcular el valor básico para la dosificación del nitrato y la solución de oxidante. Dichos valores se modificaron mediante términos de compensación de la temperatura. Adicionalmente, se usó la señal de  $H_2S$  para ajustar la dosificación del nitrato dejando un mínimo de  $H_2S$  para evitar la dosificación por exceso de compuestos químicos. Se modificó la dosificación para el oxidante mediante la señal de la sonda SAK. Como todas las etapas del sistema de dosificación tienen una determinada distancia entre éstas resultó ser necesario utilizar la transferencia de datos mediante una red inalámbrica.

**REIVINDICACIONES**

1. Proceso para el tratamiento de agua residual industrial que contiene materia fácilmente biodegradable, medida como Demanda bioquímica de oxígeno (DBO), y materia difícilmente biodegradable, medida como la diferencia entre la Demanda química de oxígeno (DQO) y la DBO, en donde el proceso comprende las dos etapas de tratar en primer lugar el agua residual en un biorreactor anaerobio, opcionalmente, recoger el fango formado en el proceso de tratamiento biológico y, en segundo lugar, tratar el agua residual en una etapa de oxidación química en un segundo reactor, en donde se añade una solución de nitrato en la etapa de tratamiento biológico en una cantidad de entre 0,4 kg/m<sup>3</sup> y 0,8 kg/m<sup>3</sup> y se añade un oxidante en la segunda etapa para reducir la cantidad de compuestos no biodegradables, y dicho oxidante es permanganato, controlándose el proceso mediante un sistema de control integrado, en donde el sistema es capaz de gestionar sensores remotos y es programable y, adicionalmente, debe ser parte de una red, incorporando también un servidor de base de datos y un servidor web para comunicarse con seres humanos, y en donde las señales de las sondas para determinar el valor del pH y el valor del POR en el reactor biológico y/o las señales de las sondas para determinar la concentración de H<sub>2</sub>S y de CH<sub>4</sub> en el espacio de cabeza del reactor biológico se utilizan para controlar y vigilar el proceso biológico y modificar la dosificación de la solución de nitratos de manera correspondiente, y en donde las señales de la sonda de absorción espectral de los compuestos orgánicos en el efluente del segundo reactor se utilizan para controlar y vigilar el proceso de oxidación y modificar la dosificación de la solución oxidante.
2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la solución de nitrato es una solución de nitrato de calcio con un contenido de materia seca del 40 % a 60 %.
3. El proceso de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en el que la cantidad de nitrato añadida es normalmente entre 0,4 kg/m<sup>3</sup> a 0,8 kg/m<sup>3</sup>, dependiendo del contenido de sustancias biodegradables.
4. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que oxidante es permanganato de sodio.
5. El proceso de acuerdo con la reivindicación 4 en el que dicho permanganato de sodio se añade en una cantidad normalmente de entre 0,2 kg/m<sup>3</sup> a 0,8 kg/m<sup>3</sup>, dependiendo de los contenidos oxidables.
6. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, que utiliza parámetros de ajuste del cliente y parámetros autoajustados, así como parámetros predefinidos, para controlar de una manera sinérgica el proceso biológico y el proceso de oxidación.
7. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 6, en el que se usa un sistema de control basado en red.
8. El proceso de acuerdo con la reivindicación 7, en el que se usa una interfaz global para presentar datos y ajustar los parámetros relevantes de la dosificación.
9. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 8, en el que se usa una red inalámbrica para establecer la comunicación entre las unidades de control, la base de datos y la interfaz interactiva.

Figura 1

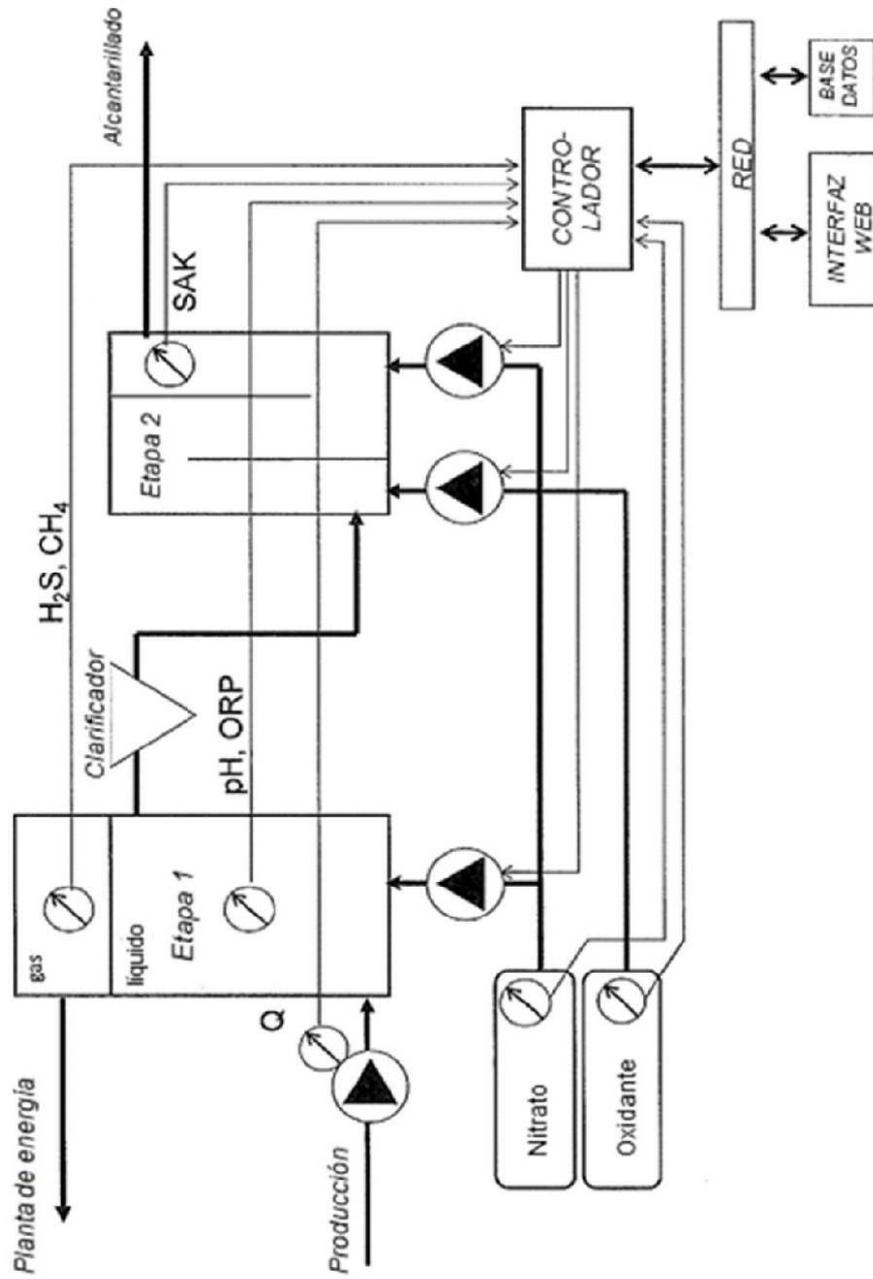
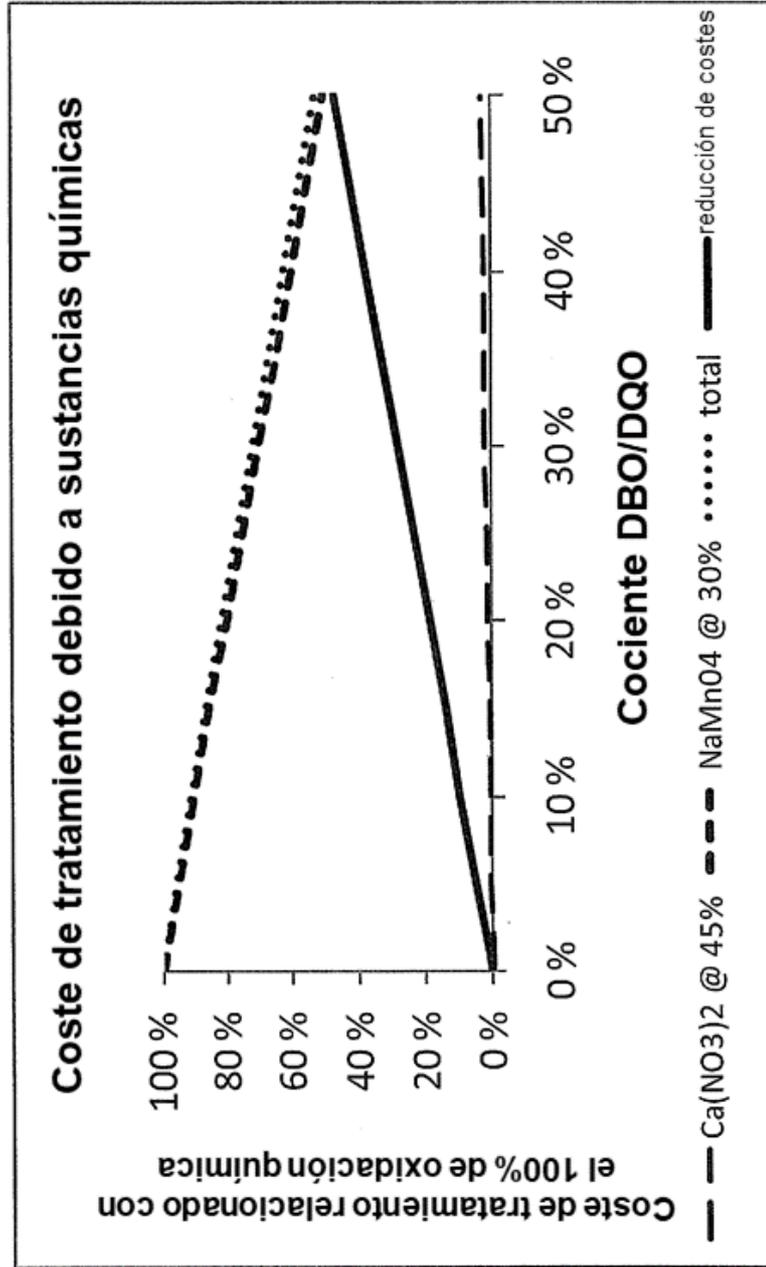


Figura 2



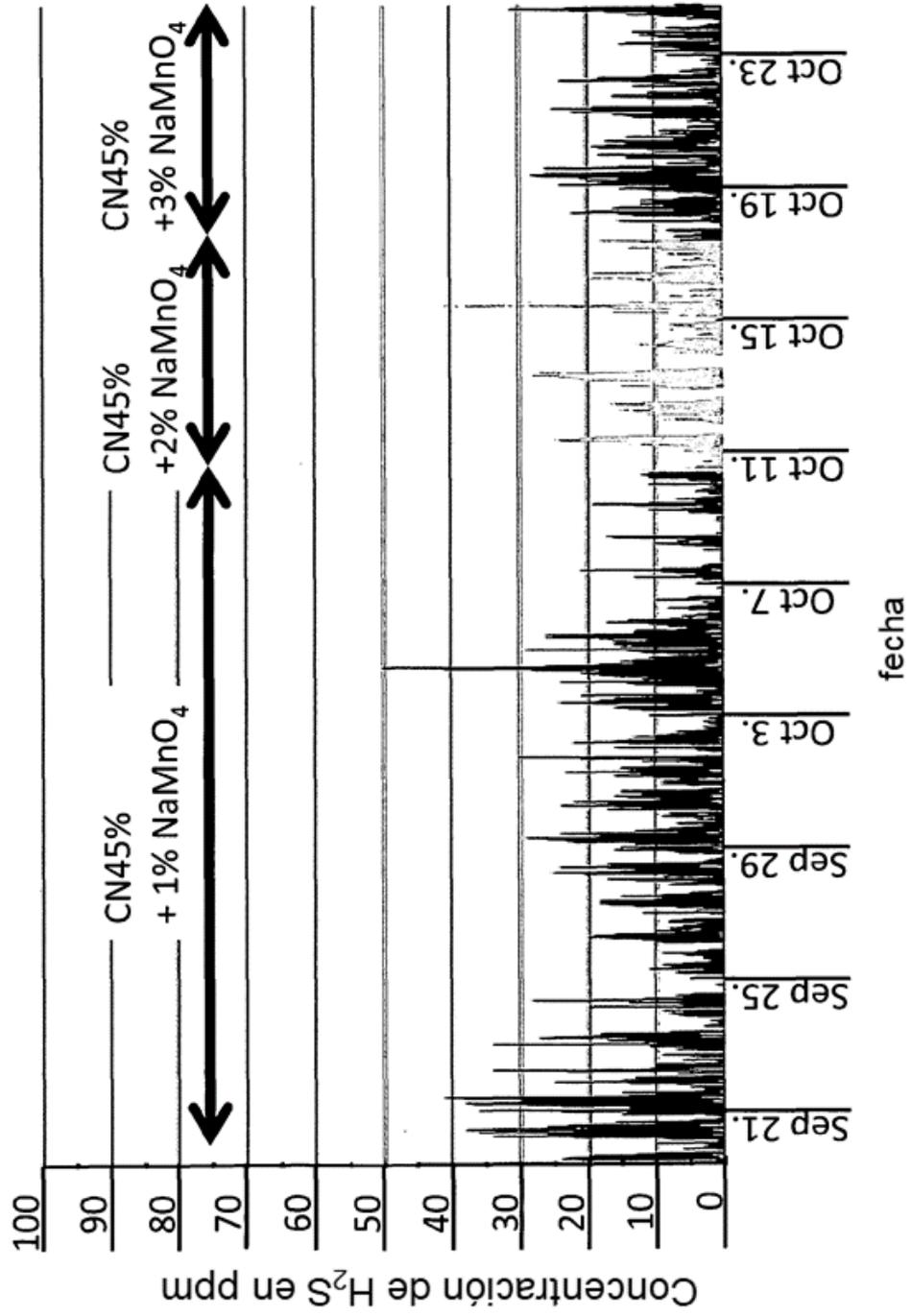


Figura 4

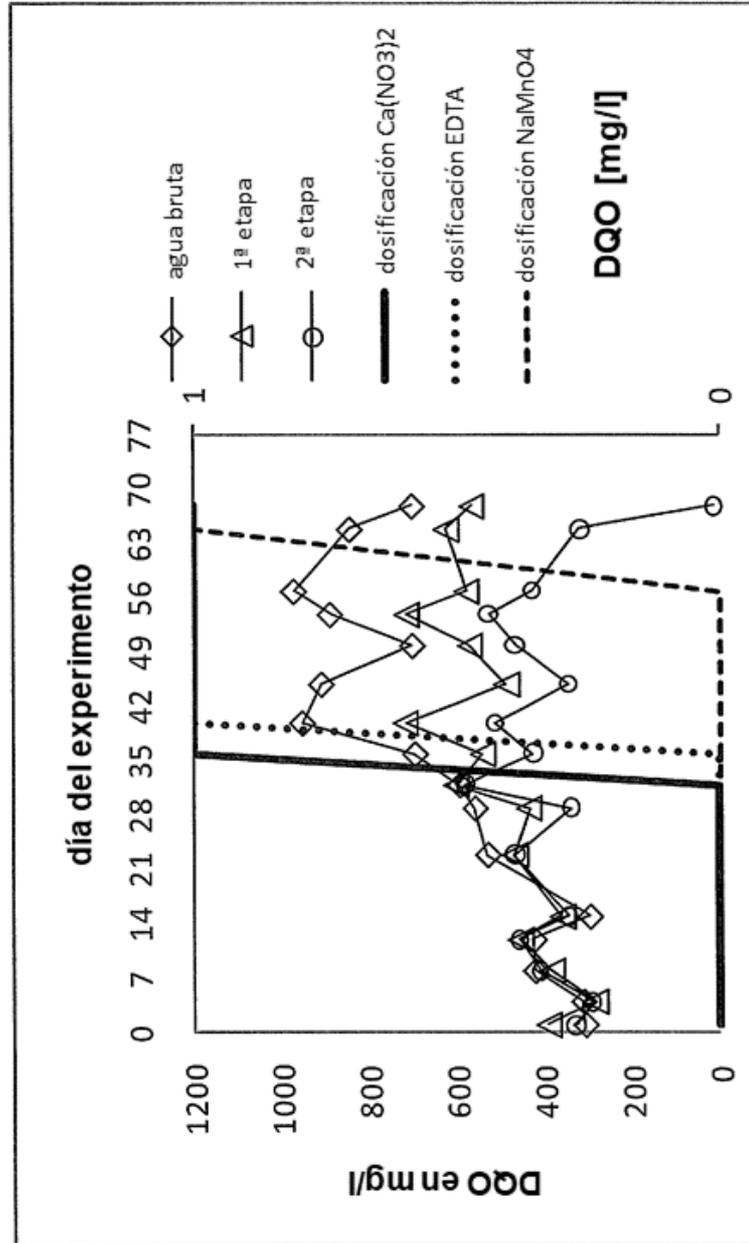


Figura 5

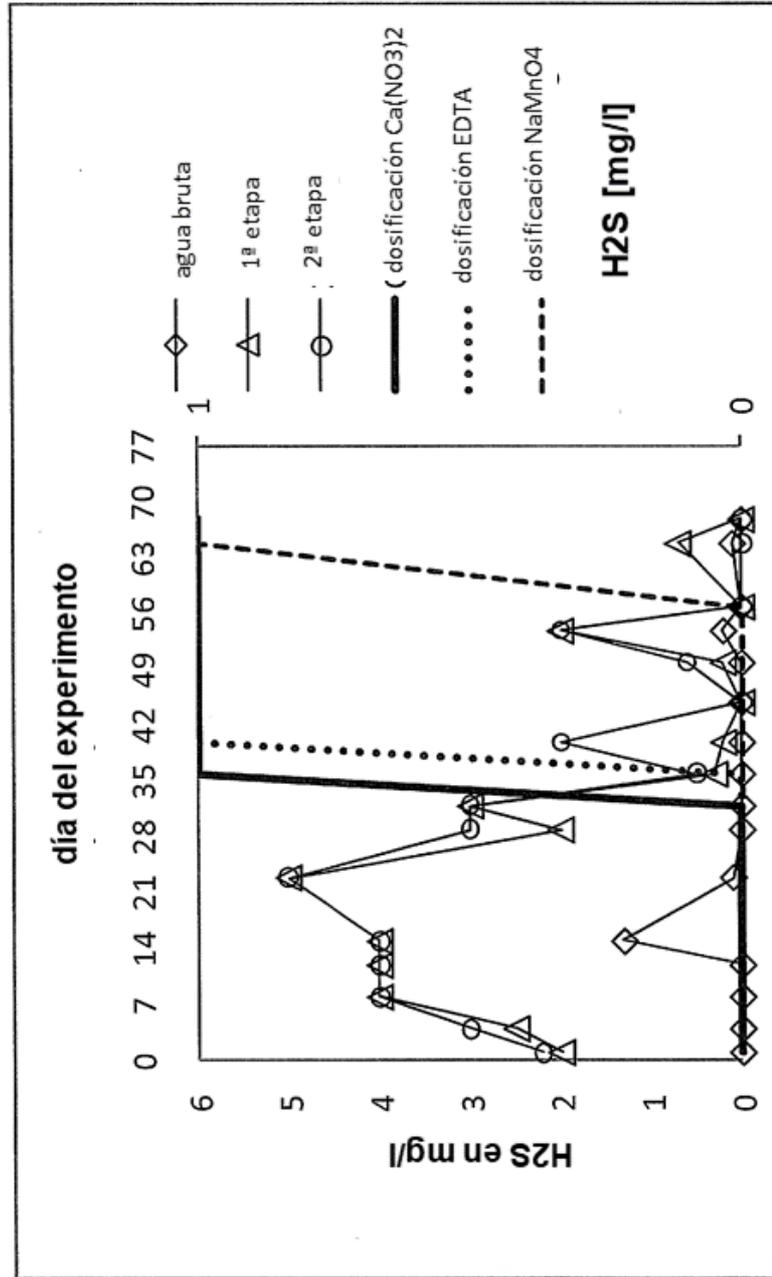
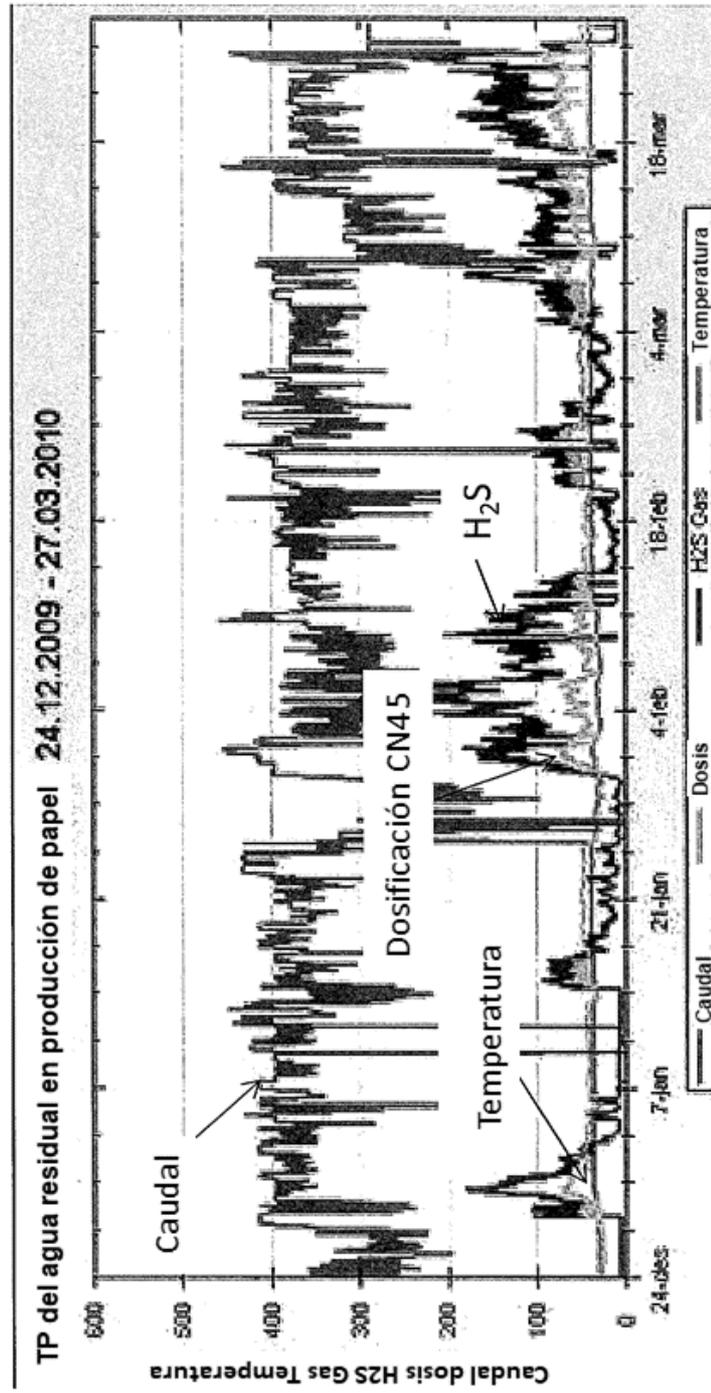


Figura 6



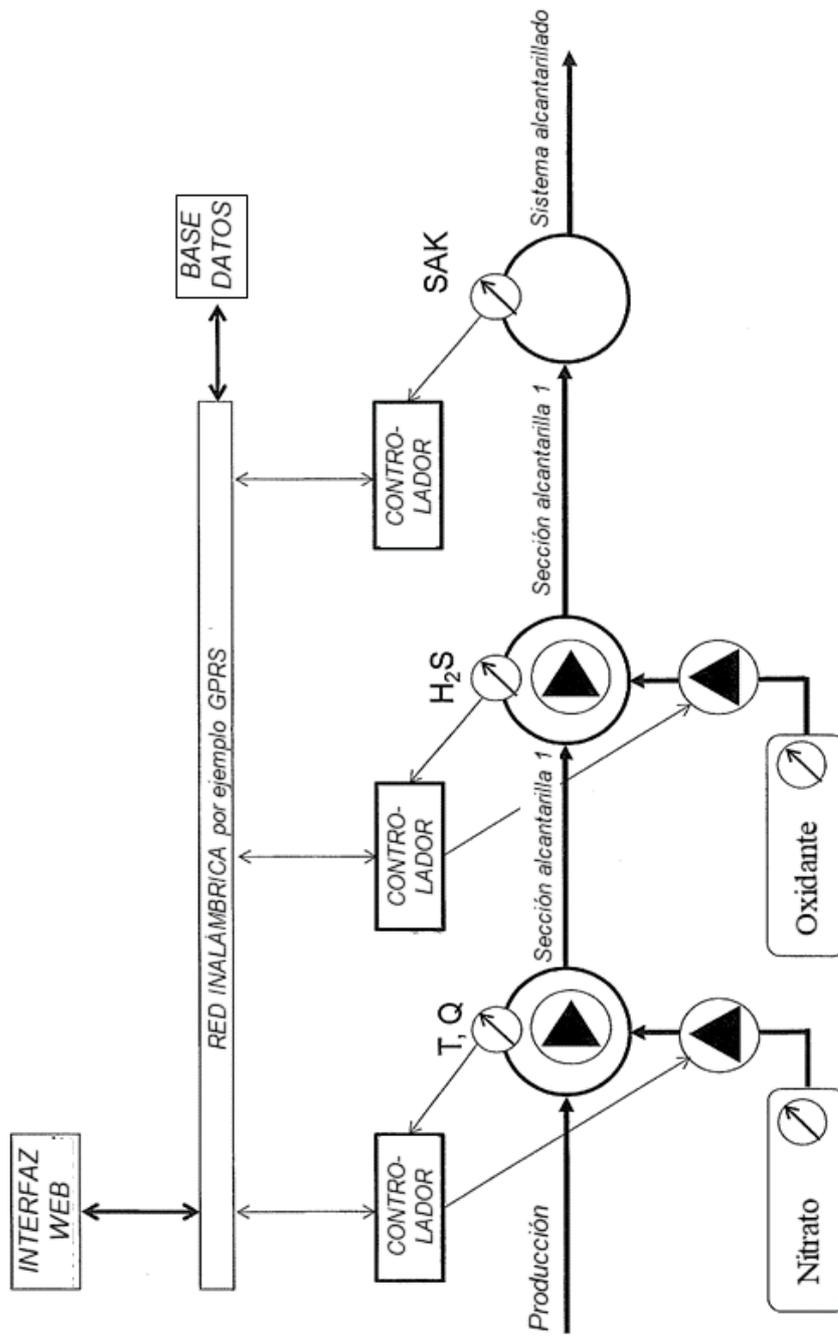


Figura 7