

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 692 719**

51 Int. Cl.:

C02F 3/12

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.01.2012 PCT/EP2012/050740**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.07.2012 WO12098171**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.01.2012 E 12701104 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.08.2018 EP 2665686**

54 Título: **Procedimiento de tratamiento biológico de aguas residuales por biomasa granular aerobia**

30 Prioridad:

20.01.2011 FR 1150469

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

04.12.2018

73 Titular/es:

**VALBIO (50.0%)
2 avenue Gutenberg
31120 Portet Sur Garonne, FR y
INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES
APPLIQUÉES DE TOULOUSE (50.0%)**

72 Inventor/es:

**SPERANDIO, MATHIEU;
MANAS-LLAMAS, ANGELA;
DECKER, FRANÇOIS y
BISCANS, BÉATRICE**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

Observaciones:

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o
Bemerkungen) en el folleto original publicado por
la Oficina Europea de Patentes**

ES 2 692 719 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).

DESCRIPCION

Procedimiento de tratamiento biológico de aguas residuales por biomasa granular aerobia

5 La presente invención se inscribe en el campo de la depuración de aguas residuales. Más particularmente, se refiere a un procedimiento de tratamiento biológico de aguas residuales por una biomasa aerobia, que asegura principalmente la eliminación de fósforo contenido en estas aguas.

10 Las aguas residuales, en particular procedentes de las industrias del campo agroalimentario, son una fuente importante de polución ambiental. Éste es principalmente el caso de las aguas residuales que contienen fósforo en gran cantidad, tales como las que se generan a menudo, por ejemplo, por las industrias de transformación láctea. Tales aguas residuales son susceptibles de generar problemas graves de eutrofización en los lagos, ríos y mares.

15 Actualmente, la eliminación del fósforo contenido en las aguas residuales se realiza por procedimientos físico-químicos, por medio de sales metálicas tales como sales de hierro o de aluminio que inducen la precipitación físico-química del fósforo. Sin embargo, una parte de tales procedimientos son costosos de ejecutar y, por otra parte, tales sales son contaminantes. Estos procedimientos, que producen lodos muy cargados de elementos metálicos contaminantes, no proporcionan, por consiguiente, beneficio medio ambiental.

20 Se han propuesto por la técnica anterior otros tipos de procedimientos de eliminación de fósforo contenido en aguas residuales, que remedian estos inconvenientes. Estos procedimientos de tipo biológico, llamados EBPR, en inglés Enhanced Biological Phosphorus Removal (procedimientos biológicos de eliminación mejorada de fósforo), emplean lodos floculados y aprovechan, para realizar la eliminación del fósforo contenido en el efluente, fenómenos de sobrecumulación intracelular de fósforo. Sin embargo, estos procedimientos presentan rendimientos de depuración
25 bajos. Además, el fósforo se acumula en los copos bajo una forma inestable, lo que no permite su valorización posterior.

30 Por otra parte, se conocen procedimientos de formación de gránulos de biomasa aerobia para el tratamiento de aguas residuales. Estos procedimientos comprenden las etapas sucesivas siguientes, aplicadas de manera repetida: introducción de un efluente de aguas residuales en un reactor que contiene biomasa, aplicación en este reactor de condiciones aerobias, luego decantación de los gránulos de biomasa aerobia así formados y retirada de una parte del efluente tratado. Ejemplos de tales procedimientos se describen principalmente en las patentes EP 1 542 932 A1, US-B-6.566.119 o US-B-6.793.822.

35 La presente invención pretende remedir los inconvenientes de los procedimientos de tratamientos de aguas residuales existentes, en particular los mencionados anteriormente, proponiendo un procedimiento de tratamiento de aguas residuales que contienen fósforo, que permite eliminar eficazmente este último, al mismo tiempo que el conjunto de otras sustancias contaminantes que están contenidas en ellas, que es menos molesto de llevar a cabo que los procedimientos de la técnica anterior y que presenta pocos efectos desfavorables para el medio ambiente.
40 La invención pretende igualmente que este procedimiento permita recuperar fácilmente el fósforo eliminado de esta manera de las aguas residuales bajo una forma estable, con vistas a su utilización posterior.

45 En el origen de la invención, se ha descubierto por los presentes inventores que un procedimiento biológico, que emplea una biomasa aerobia, aplicados a aguas residuales que contienen una cantidad importante de fósforo, permitía, cuando se realizaba en condiciones operativas particulares, producir gránulos de biomasa aerobia, en cuyo núcleo estaban inmovilizados cristales de fosfato mineral.

50 Los inventores han aprovechado estas observaciones para proponer un procedimiento biológico de tratamiento de aguas residuales que permite no sólo alcanzar un rendimiento elevado de eliminación de las sustancias contaminantes, en particular fósforo, que están contenidas en ellas, sino igualmente producir gránulos de biomasa estables ricos en fosfato mineral y reutilizables.

55 De acuerdo con la invención, un procedimiento de tratamiento biológico, por una biomasa aerobia, de aguas residuales que contienen sustancias contaminantes, principalmente fósforo, nitrógeno y contaminantes orgánicos, con vistas a su depuración, comprende una pluralidad de ciclos sucesivos de una duración predeterminada para obtener un rendimiento de eliminación de dichas sustancias contaminantes superior o igual al 90 %, comprendiendo cada uno de dichos ciclos las etapas de:

- 60 - introducción de un efluente de aguas residuales que contienen fósforo y calcio en concentraciones respectivas determinadas, en un reactor que contiene biomasa,
- aplicación de una fase aerobia, por introducción en el reactor de un flujo de gas que contiene oxígeno, durante una duración de tiempo predeterminado suficiente para formar gránulos de biomasa en el reactor,
- decantación de los gránulos de biomasa aerobia así formados,
- y retirada de al menos una parte del efluente tratado.

65

Este procedimiento se caracteriza por que después de cada etapa de introducción de efluente en el reactor, la fase aerobia está precedida de una fase en condiciones anóxicas y después de cada etapa de introducción de efluente en el reactor se mantiene, además, el pH en el reactor en un valor superior a 8 y en un valor inferior a 9 durante una duración de tiempo de al menos igual al 10 % de la duración del ciclo, y por que el contenido de calcio del efluente se ajusta con el fin de obtener una relación molar de calcio / fósforo superior o igual a 1. Se entiende por biomasa aerobia, de manera clásica en sí misma, un conjunto de bacterias heterótrofas y/o autótrofas capaces de multiplicarse y de degradar sustratos consumiendo oxígeno.

La biomasa contenida en el reactor, en el que se introduce el efluente puede presentarse tanto en forma granular, principalmente en el curso del funcionamiento normal del reactor, como también en forma no granular, en el momento del comienzo, es decir, de la puesta en funcionamiento inicial, del reactor.

La duración del ciclo, que permite obtener un rendimiento de eliminación de las sustancias contaminantes contenidas en el efluente superior o igual al 90 %, se puede determinar fácilmente por el técnico, principalmente en función de la concentración de sustancias contaminantes en el efluente.

Tales condiciones operativas conformes a la invención inducen de manera ventajosa la precipitación de una cantidad importante de fósforo en el núcleo de los gránulos formados en el reactor, en forma de fosfato de calcio, y principalmente de hidroxapatita $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$. Provocan principalmente un aumento importante de la cantidad de fósforo intracelular y la cristalización de este último, en forma de hidroxapatita, en el núcleo de los gránulos de biomasa aerobia, que se forman en el reactor.

La fase en condiciones anóxicas puede estar realizada, por ejemplo, por simple agitación sin aireación, o por la introducción de un flujo de nitrógeno gaseoso en el reactor, realizando esta introducción, además, la mezcla del efluente y de la biomasa en el interior del reactor. Con preferencia, se realiza por una recirculación de un flujo líquido tomado en una parte superior del reactor y reinyectado en una parte inferior del reactor.

Con preferencia, en condiciones operativas del procedimiento de acuerdo con la invención adecuadas para asegurar la depuración de aguas residuales, tales como las que se proceden normalmente de las industrias del campo agroalimentario, el pH se mantiene en un valor superior a 8 durante al menos 10 minutos, con preferencia durante al menos 20 minutos.

El fosfato así formado en el núcleo de los gránulos constituye un soporte mineral para las bacterias, de modo que los gránulos obtenidos son densos y presentan en particular propiedades ventajosas en términos de estabilidad y de capacidad de decantación. De ello se deducen numerosas ventajas, principalmente una separación más rápida y mejorada de los gránulos y del agua tratada durante la fase de decantación, la posibilidad de utilizar cargas mayores de biomasa en el reactor para un mismo volumen ocupado y, por consiguiente, de incrementar el volumen de aguas residuales tratado en cada operación, etc. También se puede utilizar, por ejemplo, en el reactor una concentración de biomasa tan elevada como 30 g/l.

El procedimiento de acuerdo con la invención se revela, además, menos costoso en funcionamiento y en inversión que los procedimientos propuestos por la técnica anterior. No emplea ninguna sal metálica contaminante, de modo que participa en la reducción de la impronta medioambiental de un conjunto de tratamiento de aguas residuales más global, en cuyo seno se puede integrar.

Los gránulos de biomasa obtenidos, en cuyo núcleo se acumula el fosfato de calcio, constituyen de manera ventajosa un producto sólido fácil de deshidratar, fácil de almacenar y utilizable, en particular en el campo de la agricultura. A este respecto, el procedimiento según la invención, al mismo tiempo que asegura la depuración de aguas residuales cargadas de fósforo, proporciona una solución a un problema actual de agotamiento de recursos geológicos de fosfato, de manera que los gránulos de biomasa formados en el reactor pueden ser utilizados, después de un tratamiento adecuado, como fuente de fosfato de calcio.

A este efecto, en modos de realización preferidos de la invención, el procedimiento de tratamiento comprende para al menos uno de los ciclos una etapa de recuperación de gránulos de biomasa posterior a la etapa de decantación.

El efluente de aguas residuales al que se aplica la invención puede ser de cualquier tipo. Las aguas residuales procedentes de la industria agroalimentaria contienen típicamente diversos contaminantes orgánicos, nitrogenados y fosforados. En el caso de que el efluente no comprenda naturalmente sales de calcio, es suplementado en calcio previamente o simultáneamente a su introducción en el reactor. De acuerdo con la invención, el contenido en calcio del efluente se ajusta para obtener una relación molar de calcio / fósforo superior o igual a 1 y con preferencia superior o igual a 1,7. En función de las características del efluente particular a tratar, tal contenido en calcio se puede obtener, dado el caso, por la adición de sales de calcio en el efluente previa o simultáneamente a su introducción en el reactor. Favorece de manera ventajosa una precipitación en el núcleo de los gránulos de una cantidad importante de fósforo presente en el efluente, bajo la forma de cristales de hidroxapatita.

Por otra parte, la biomasa introducida inicialmente en el reactor está seleccionada con preferencia para que contenga una gama grande de tipos de microorganismos. Las bacterias más adaptadas al efluente particular al que son sometidas a continuación se desarrollan allí y proliferan naturalmente, de modo que las otras desaparecen progresivamente. Según la invención, se mantiene el pH en el reactor a un valor inferior a 9 durante dicha duración de tiempo al menos igual a 10 % de la duración del ciclo.

Un intervalo de pH entre 8 y 9 se revela en particular muy ventajoso, por que asegura la precipitación de fosfato de calcio en forma de hidroxiapatita en el núcleo de los gránulos que se forman en el reactor. Por otra parte, aun que tal intervalo de pH no es en sí mismo óptimo para el metabolismo de la mayor parte de las cepas bacterianas, se constata que tales condiciones operativas no perturban de manera ventajosa este metabolismo.

En modo de realización preferidos de la invención, se añaden, además, nitratos al efluente, en una cantidad proporcional a la Demanda Química de Oxígeno de este último, y adecuada para obtener en el efluente una relación de masa nitrógeno / Demanda Química de Oxígeno comprendida entre 1/10 y 1/4, esto previa o simultáneamente a su introducción en el reactor. Estos nitratos permiten de manera ventajosa, optimizando las reacciones de desnitrificación que se producen en el seno de los gránulos de biomasa, asegurar un control mejor del pH en el núcleo mismo de estos gránulos, favoreciendo de esta manera un control mejor de la precipitación del fósforo en su in terror, así como de la forma mineral del precipitado obtenido de esta manera.

Se define aquí la Demanda Química de Oxígeno, o DCO, de manera clásica en sí misma, es decir, que representa, expresada en mg de O₂ / litro de H₂O, la cantidad de oxígeno necesaria para oxidar toda la materia orgánica contenida en el medio líquido.

El mantenimiento del pH en el intervalo de valores conforme a la invención se puede realizar por cualquier medio clásico en sí mismo, por ejemplo por la adición en el reactor de reactivos ácidos o básicos, según las necesidades y/o la regulación de diferentes parámetros operativos, tales como el caudal de flujo gaseoso y la duración de la fase aerobia, y/o la duración de la fase en condiciones anóxicas y/o la adición de nitratos al efluente, etc.

En la práctica, se ha constatado por los presentes inventores que una regulación inicial adecuada de los parámetros operativos permitía mantener el pH en el intervalo de valores adecuado durante la duración de tiempo preconizada por la presente invención, bajo la forma mineral de hidroxiapatita y esto sin que sea necesario añadir reactivos ácidos o básicos al reactor.

En modos de realización de la invención, se ajusta el pH en el reactor, cuando esto se revela necesario, haciendo variar el caudal de flujo de gas que contiene oxígeno durante dicha fase aerobia.

No se implicarán aquí mecanismos químicos y biológicos subentendiendo la formación de un precipitado de fósforo de calcio en los gránulos de biomasa, revelándose estos mecanismos relativamente complejos. No obstante, se ha observado que por los presentes inventores que la alternancia de fases de anoxia y de fases aerobias en el reactor, induciendo reacciones de desnitrificación y de nitrificación catalizadas por bacterias desnitrificantes / nitrificantes que proliferan durante esta última, en presencia de una fuente cabrionada presente en las aguas residuales, participa en crear en el reactor condiciones propias para una precipitación del fosfato de calcio de manera muy concentrada en el núcleo de los gránulos de biomasa. Este fosfato de calcio, inmovilizado en el interior de los gránulos de biomasa, durante todas las etapas de manipulación de esta última, es entonces de manera ventajosa más fácil de recuperar al final del procedimiento.

De manera general, las aguas residuales para la descontaminación, a las que el procedimiento según la invención está destinado a aplicar, contienen, además de contaminantes fosforados, contaminantes orgánicos y contaminantes nitrogenados, tales como amonios o nitratos. Un procedimiento de tratamiento que responda a una o varias de las características preconizadas anteriormente por la presente invención, permite de manera muy ventajosa obtener en una sola etapa un alto rendimiento de eliminación simultánea de carbono, de nitrógeno y de fósforo fuera el efluente. Al término del tratamiento, el efluente está preparado para ser rechazado con toda seguridad directamente al medio natural. También se describe un procedimiento de obtención de una fuente de fósforo de calcio a partir de aguas residuales que contienen fósforo, según el cual:

- se realiza un procedimiento de tratamiento biológico de aguas residuales que responde a una o varias de las características descritas anteriormente,
- se recuperan gránulos de biomasa aerobia formados en el reactor, y
- se deshidratan estos gránulos.

Dado el caso, estas etapas van seguidas de una etapa de extracción del fósforo de calcio contenido en los gránulos.

En el marco de un procedimiento de tratamiento de aguas residuales que emplea una pluralidad de ciclos sucesivos de alimentación del reactor de efluente, tratamiento de este último por los microorganismos que forman la biomasa

en condiciones aerobias, decantación y retirada de efluente, la recuperación de los gránulos puede ser efectuada con una frecuencia variable, en función de la concentración de fósforo del efluente tratado.

5 Estos gránulos, estables y fácilmente deshidratables, constituyen de manera ventajosa una fuente de fosfato de calcio utilizable, principalmente en el campo de la agricultura. También se describen gránulos de biomasa aerobia obtenidos por un procedimiento que responde a las características anteriores, que se caracterizan por un núcleo que contiene fosfato de calcio en forma de hidroxiapatita.

10 Otro aspecto de la invención es la utilización de tales gránulos de biomasa aerobia, cuyo núcleo contiene hidroxiapatita, como fertilizantes.

La invención se describirá ahora más precisamente en el marco del ejemplo de aplicación preferido a continuación, que no es de ninguna manera limitativo, con la ayuda de las figuras 1 a 8, en las que:

- 15 - la figura 1 muestra una micrografía obtenida para una muestra de lodos totales tomada del reactor después de la aplicación de un procedimiento de tratamiento de las aguas residuales de acuerdo con la invención;
- la figura 2a es grafo que ilustra la evolución en función del tiempo de las concentraciones en NH_4^+ , N-NO_3^- , P-PO_4^{3-} y DCO en muestras tomadas del reactor, a diferentes intervalos de un ciclo de tratamiento de un procedimiento según la invención, para un caudal de gas de aireación de 160 l/h;
- 20 - la figura 2b es grafo que ilustra la evolución en función del tiempo de las concentraciones en NH_4^+ , N-NO_3^- , P-PO_4^{3-} y DCO en muestras tomadas del reactor, a diferentes intervalos de un ciclo de tratamiento de un procedimiento según la invención, para un caudal de gas de aireación de 350 l/h;
- la figura 3 es un grafo que ilustra la evolución en función del tiempo de las concentraciones en potasio K^+ , calcio Ca^{2+} , magnesio Mg^{2+} , oxígeno O_2 y pH, en muestras tomadas del reactor, a diferentes intervalos de un ciclo de tratamiento de un procedimiento según la invención, para un caudal de gas de aireación de 350 l/h;
- 25 - la figura 4 muestra una micrografía de un tramo central de un gránulo obtenido en el reactor, después de la aplicación de un procedimiento de tratamiento de aguas residuales según la invención;
- la figura 5 muestra un espectro obtenido por espectroscopia Raman para los tramos centrales de gránulos obtenidos en el reactor, después de diferentes tiempos de realización de un procedimiento de tratamiento de aguas residuales según la invención;
- 30 - la figura 6 muestra espectros obtenidos por espectroscopia Raman para un tramo central de un gránulo obtenido en el reactor, después de la realización de un procedimiento de tratamiento de aguas residuales según la invención, así como para la hidroxiapatita HAP, la estruvita STR y la brusita DCPD;
- 35 - la figura 7 muestra una imagen obtenida por microscopio electrónico de barrido para un tramo central de un gránulo obtenido en el reactor, después de la realización de un procedimiento de tratamiento de aguas residuales según la invención; y
- la figura 8 muestra una ampliación de un detalle de la imagen de la figura 7.

40 Procedimiento de tratamiento de aguas residuales

Un ejemplo de un procedimiento según la invención para el tratamiento de aguas residuales que comprende diversas sustancias contaminantes, principalmente orgánicas, nitrogenadas y fosforadas, se aplica de la siguiente manera.

45 Gránulos de biomasa aerobia son cultivados, a una concentración inicial de 2,8 g DCO/l, en un reactor del tipo de columna, clásico en sí mismo, de un volumen de trabajo de 17 l, de diámetro 15 cm, de relación de altura / diámetro igual a 7, con una placa de deflexión de longitud 83 cm y de anchura 15 cm.

50 Un difusor de burbujas finas de diámetro de 3 mm se inserta en el fondo del reactor, desde un lado de la placa de deflexión. Este difusor asegura la mezcla de efluente y de biomasa en el reactor, por la difusión en este último de nitrógeno gaseoso para las fases anóxicas, y de aire para las fases aerobias. Se aplican caudales de gas de 160, 250 o 350 N l/h.

55 La temperatura se mantiene en un valor constante de 20 °C por medio de una camisa de circulación de agua colocada alrededor del reactor, durante todas las etapas del procedimiento.

Se utiliza un efluente sintético de la siguiente composición:

60	Demanda Química de Oxígeno (DCO)	1000 mg/l
	(contribución de 25 % de glucosa, acetato, ácido propiónico y etanol)	
	PO_4^{3-}	30 mg P /l
	Ca^{2+}	46 mg/l
	CO_3^{2-}	100 mg/l
65	$\text{MgSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$	12 mg/l
	NH_4^+	50 mg N /L

NO₃⁻

100 mg N /l

La relación molar calcio / fósforo en este efluente es igual a 1,18.

5 Los ciclos de tratamiento sucesivos se emplean de la siguiente manera:

- se introduce un volumen de 8 l del efluente sintético en el reactor, por un fondo de este último, durante una duración de 15 minutos,
- se aplican condiciones anóxicas, por la difusión en el reactor de nitrógeno gaseoso durante 20 minutos,
- se aplican condiciones aerobias, por difusión de aire en el reactor, durante 145 minutos,
- 10 - se deja que los lodos presentes en el reactor se decanten, se interrumpe toda inyección de gas en el reactor, durante 30 minutos,
- y se retira del reactor un volumen de 8 l del efluente durante 30 minutos.

El tiempo de retención hidráulica se fija en 8,5 horas, con una relación de intercambio volumétrico de 50 %.

15 La duración total de cada ciclo es igual a 240 minutos.

Después de cada etapa de introducción de efluente en el reactor, se mantiene el pH en un valor comprendido entre 8 y 9 durante al menos 24 minutos.

20 La duración total de aplicación del procedimiento que comprende los ciclos sucesivos anteriores es de 720 días.

La concentración de oxígeno y el pH en el reactor se miden de forma continua por medio de sondas selectivas introducidas en el reactor, siendo estas sondas clásicas en sí mismas.

25 Cuando se observa que el valor del pH desciende por debajo de 8, o se eleva por encima de 9, se ajusta el pH para retornarlo a la horquilla de 8 a 9, por ejemplo, haciendo variar el caudal de nitrógeno gaseoso durante la fase anóxica y/o haciendo variar el caudal del flujo de aire durante la fase aerobia.

30 Caracterización de las fases líquidas y sólidas en el reactor durante la aplicación del procedimiento

Se toman muestras de lodos totales del reactor a intervalos regulares, y se someten a los análisis siguientes.

Análisis químicos

35 Los análisis químicos se realizan según métodos normalizados conformes a las normas AFNOR, 1994, para las DCO (NFT 90-101), las materias sólidas en suspensión en el licor mixto (MES) (NFT 90-105), y las materias sólidas volátiles en suspensión en el licor mixto (MVS) (NFT 90-106). Las concentraciones en NO₂⁻, NO₃⁻, PO₄³⁻, NH₄⁺, Ca²⁺, K⁺, Mg²⁺ se determina por cromatografía de intercambio de iones (NFT 90-023) después de que una muestra había sido filtrada por filtros de acetato de tamaño de los poros de 0,2 μm.

40 Al término de 540 días de realización del procedimiento, se miden concentraciones respectivas en MES y MVS de 30-35 g/l y 21-25 g/l. Estos resultados reflejan una concentración en biomasa más elevada que en los procedimientos convencionales biológicos de lodos floculares. El contenido en materias minerales (10 g/l) constituye más del 30 % de la concentración en materias en suspensión (MES), lo que demuestra una precipitación importante en los agregados.

45 Se realizan análisis cinéticos en muestras de lodos totales tomados a intervalos regulares durante un ciclo de tratamiento, con el fin de estimar las tasas de eliminación de amonio, nitrato, DCO y fosfatos contenidos inicialmente en el efluente. Las figuras 2a y 2b ilustran la evolución de las concentraciones de amonio NH₄⁺, N-NO₃⁻, P-PO₄³⁻ y DCO en función del tiempo, para condiciones de caudal de gas de aireación respectivas de 160 l/h y 350 l/h. La figura 3 ilustra la evolución de las concentraciones en K⁺, calcio Ca²⁺, magnesio Mg²⁺, oxígeno O₂ y pH, en función del tiempo, para condiciones de caudal de aireación de 350 l/h. En estas figuras, la separación entre fase anóxica y fase aerobia se ilustra por una línea vertical punteada.

55 Las tasas de eliminación observadas al cabo de 540 días de aplicación del procedimiento son de 100 % para amonio, 100 % para los nitratos, 82 % para los orto-fosfatos y 99 % para las DCO solubles. Estas tasas muestran una depuración eficaz del efluente, tanto desde el punto de vista de las materias carbonadas como de las materias nitrogenadas y de los fosfatos. Esta depuración ha sido realizada simultáneamente para todos los contaminantes, por uno solo y el mismo procedimiento.

60 Por otro lado, se constata que para el caudal de gas de aireación de 350 l/h, el pH permanece superior a 8 durante toda la duración del ciclo.

65 Observaciones microscópicas

Se realizan observaciones microscópicas en las muestras de lodos totales tomadas en el reactor, después de diferentes tiempos de aplicación del procedimiento de tratamiento, por medio de un microscopio fotónico binocular BiomedLitz®.

Un ejemplo de micrografía así obtenida sobre una muestra tomada después de 520 días de aplicación del procedimiento se da en la figura 1. Se observa allí que el licor mixto contenido en el reactor está constituido principalmente de gránulos, y de una proporción pequeña de copos, desapareciendo estos últimos poco a poco de las tomas en el tiempo.

La distribución del tamaño de las partículas se mide por medio de un analizador Malvern 2000 Mastersizer®. Ésta revela que después de 420 días de tratamiento, el diámetro medio de los gránulos es de 800 μm .

Con el fin de analizar la estructura interna de los gránulos, estos últimos son cortados en tramos finos de 100 μm de espesor, por medio de un criomicrotomo Leica CM 30505 Kryostat®.

Un tramo central de un gránulo de biomasa obtenido después de 450 días de aplicación del procedimiento, observada por medio de un microscopio fotónico binocular BiomedLitz®, se muestra en la figura 4. Esta observación revela la presencia de un precipitado blanco mineral concentrado en el centro del gránulo.

Análisis por espectroscopio Raman

Se realizan análisis de espectroscopia Raman sobre los tramos centrales de gránulos, a una longitud de onda de 785 nm en el campo de la luz visible. Se utilizan dos fibras ópticas diferentes para el rayo incidente (50 μm) y el colectado (100 μm). Un ejemplo de espectro obtenido para tres tramos centrales de gránulos, respectivamente, después 390 (tramo central 1), 420 (tramo central 2) y 450 (tramo central 3) días de aplicación del procedimiento, se muestra en la figura 5.

Se observa que todos los tramos presentan los mismos picos, independientemente del tiempo de la toma. Los picos más importantes observados en estos espectros se asocian a desplazamientos Raman de 430, 588, 850, 962, 1072, 1135, 1295 y 1448 cm^{-1} .

Estos espectros se comparan con espectros de referencia obtenidos para diferentes fosfatos minerales que son la hidroxiapatita HAP, la estruvita STR y la brusita DC PD. La figura 6 muestra los espectros Raman de referencia de los minerales anteriores, así como el espectro Raman del tramo central 1.

Se observa allí que entre los minerales de referencia, la hidroxiapatita es la que presenta el perfil más próximo al del tramo de gránulo, tanto en intensidad como en número de onda. El espectro de referencia de la hidroxiapatita presenta, en efecto, cuatro picos que corresponden a los del tramo de gránulo (427, 589, 962, 1072 cm^{-1}). Este resultado demuestra que la hidroxiapatita es la forma principal de fosfato de calcio presente en forma de precipitado en el interior de los gránulos.

Análisis por microscopio electrónico de barrido y por dispersión de energía de los rayos X

Previamente al análisis por dispersión de energía de rayos X (EDX), los gránulos son cortados en tramos finos de 100 μm de espesor, por medio de un criomicrotomo Leica CM 30505 Kryostat®.

El análisis por dispersión de energía de los rayos X se realizó por medio de un analizador de fotones X, con un límite de detección de 127 eV. Este analizador está acoplado con un microscopio electrónico de barrido que funciona en una cámara bajo presión reducida.

Una imagen obtenida por microscopio electrónico de barrido sobre un tramo central de un gránulo tomada al final de la fase aerobia después de 711 días de tratamiento se muestra en la figura 7. Allí se observa claramente una parte central más clara, que corresponde al núcleo mineral del gránulo, rodeada por una parte más oscura, que corresponde a la matriz orgánica.

El análisis acoplado por dispersión de rayos X revela que el calcio y el fósforo son elementos principales presentes juntos en los precipitados en el centro de los gránulos. Estos elementos sólo se encuentran en el estado de trazas en la envolvente orgánica. Este resultado demuestra claramente que el fosfato de calcio está concentrado en el núcleo de los gránulos de biomasa.

En imágenes obtenidas a una resolución mayor, como se muestra en la figura 8, se observan, además, estructuras prismáticas similares a las de hidroxiapatita.

Un análisis cuantitativo realizado en cinco muestras diferentes muestra, además, que la relación atómica Ca/P obtenida para el precipitado mineral presente en el centro de los gránulos es igual a $1,63 \pm 0,05$, y está relativamente próxima a la relación teórica para la hidroxiapatita, que es de 1,67.

- 5 Análisis paralelos realizados en los copos y el sobrenadante no revelan allí ninguna presencia significativa de fosfato de calcio. Este último se encuentra, por lo tanto, bien concentrado en el interior de los gránulos durante la aplicación del procedimiento de tratamiento según la invención.

Análisis por difracción de los rayos X

- 10 Previamente al análisis por difracción de los rayos X (XRD), los gránulos son secados y quemados en un horno a 500 °C durante 2 horas, con el fin de eliminar la fracción orgánica.

- 15 El análisis por difracción de los rayos X se realiza por medio de un difractómetro Brucker® D5000, que comprende un tubo de cobalto que difunde de 4 a 70° en 2θ.

- 20 Muestras de gránulos obtenidos después de diferentes tiempos de aplicación del procedimiento según la invención son analizadas y los difractogramas obtenidos son comparados con el espectro de referencia de hidroxiapatita. Los resultados obtenidos son coherentes con la presencia mayoritaria en los gránulos de fosfato de calcio en forma principalmente de hidroxiapatita.

Los resultados del análisis anterior demuestran claramente que:

- 25 - el procedimiento conforme a la invención de tratamiento biológico de aguas residuales permite eliminar simultánea y eficazmente los contaminantes tanto orgánicos como nitrogenados y fosforados,
- las condiciones operativas conformes a la invención, principalmente en término de pH mantenido en el interior del reactor, conducen a la formación, de manera concentrada en el interior de los gránulos de biomasa, de un precipitado mineral de fosfato de calcio, mayoritariamente bajo forma de hidroxiapatita.

- 30 Al término de este procedimiento de tratamiento de aguas residuales, los gránulos de biomasa obtenidos pueden ser recuperados, luego deshidratados, y constituyen una fuente valiosa de fosfato de calcio.

- 35 Estos gránulos son, además, densos y estables, de modo que permiten principalmente cargas del reactor de biomasa tan elevadas como 30 g/l.

El procedimiento según la invención es de manera ventajosa menos costoso de aplicar que los procedimientos propuestos por la técnica anterior, y no necesita la utilización de ningún aditivo contaminante.

- 40 La descripción anterior ilustra claramente que por sus diferentes características y sus ventajas, la presente invención alcanza los objetivos que se había fijado. En particular, propone un procedimiento biológico de tratamiento de aguas residuales por una biomasa granular aerobia, que permite la eliminación simultánea de los contaminantes orgánicos, nitrogenados y fosforados, con rendimientos elevados, y la producción de agregados de biomasa estables ricos en fosfatos minerales revalorizables.

45

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Procedimiento de tratamiento biológico, por una biomasa aerobia, de aguas residuales que contienen sustancias contaminantes, que comprende una pluralidad de ciclos sucesivos de una duración predeterminada para obtener un rendimiento de eliminación de dichas sustancias contaminantes superior o igual al 90 %, comprendiendo cada uno de dichos ciclos las etapas de:
- 10 - introducción de un efluente de aguas residuales que contienen fósforo y calcio en concentraciones respectivas determinadas, en un reactor que contiene biomasa,
- aplicación de una fase aerobia, por introducción en dicho reactor de un flujo de gas que contiene oxígeno, durante una duración de tiempo predeterminado suficiente para formar gránulos de biomasa en el reactor,
- decantación de los gránulos de biomasa aerobia así formados,
- y retirada de al menos una parte del efluente tratado,
- 15 caracterizado por que después de cada etapa de introducción de efluente en el reactor, la fase aerobia está precedida de una fase en condiciones anóxicas y después de cada etapa de introducción de efluente en el reactor se mantiene, además, el pH en dicho reactor en un valor superior a 8 y en un valor inferior a 9 durante una duración de tiempo de al menos igual al 10 % de la duración del ciclo, y por que el contenido de calcio del efluente se ajusta con el fin de obtener una relación molar de calcio / fósforo superior o igual a 1.
- 20 2.- Procedimiento de tratamiento según una de las reivindicaciones 1, caracterizado por que el contenido en calcio del efluente se ajusta para obtener una relación molar de calcio / fósforo superior o igual a 1,7.
- 25 3.- Procedimiento de tratamiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, caracterizado por que se ajusta el pH en dicho reactor haciendo variar el caudal del flujo de gas que contiene oxígeno durante dicha fase aerobia.
- 30 4.- Procedimiento de tratamiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que la fase en condiciones anóxicas se realiza por una recirculación de un flujo líquido tomado en una parte superior del reactor, y reinyectado a una parte inferior del reactor.
- 35 5.- Procedimiento de tratamiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que se añaden nitratos al efluente, en una cantidad adecuada para obtener allí una relación de masa de nitrógeno / Demanda Química de Oxígeno comprendida entre 1/10 y 1/4.
- 40 6.- Procedimiento de tratamiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que comprende para al menos uno de dichos ciclos una etapa de recuperación de gránulos de biomasa aerobia posterior a dicha etapa de decantación.
- 7.- Procedimiento de obtención de una fuente de fosfato de calcio a partir de aguas residuales que contienen fósforo, según el cual:
- 45 - se realiza un procedimiento de tratamiento biológico de aguas residuales según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6;
- se recuperan gránulos de biomasa aerobia formados en el reactor, y
- se deshidratan dichos gránulos.

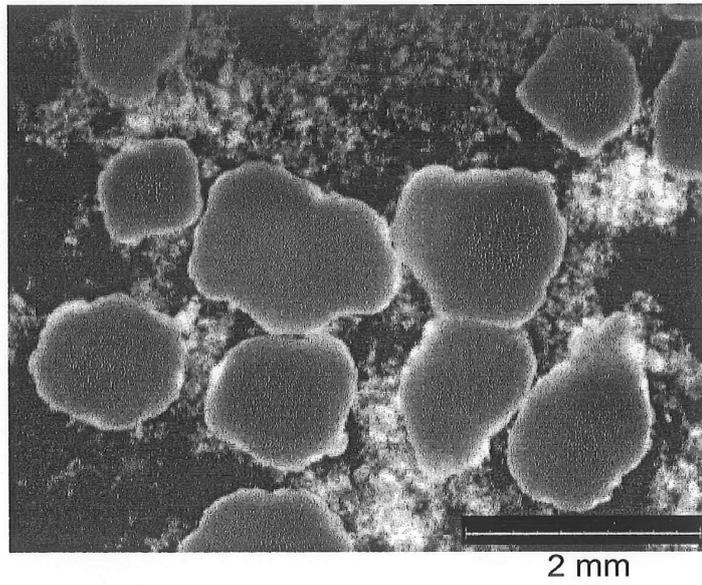


FIG. 1

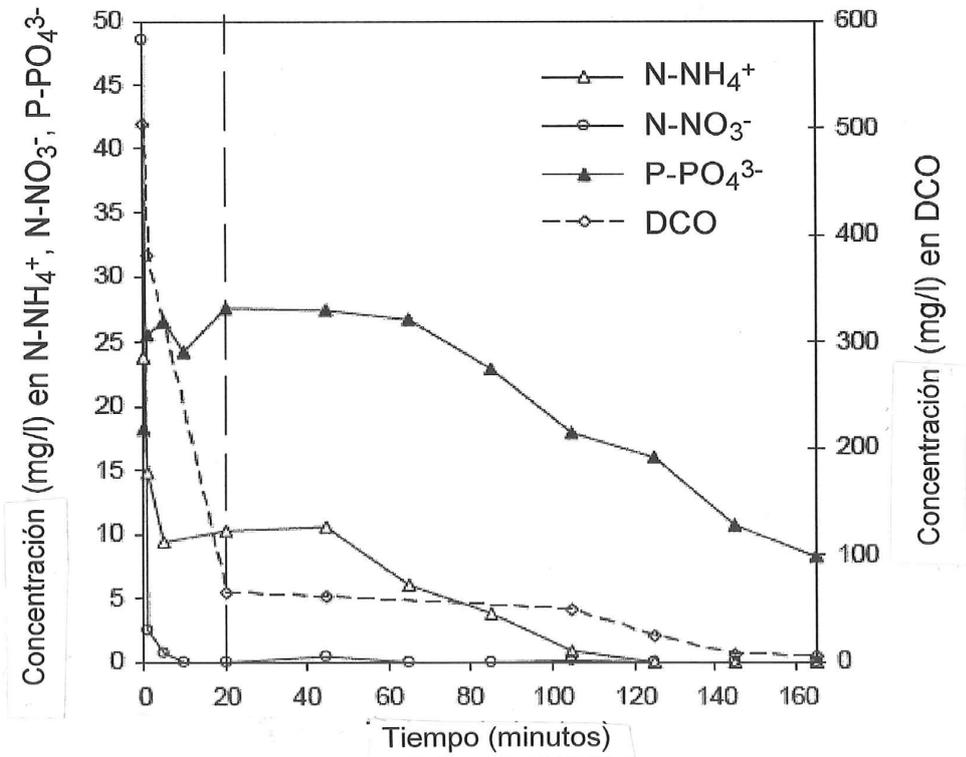


FIG. 2a

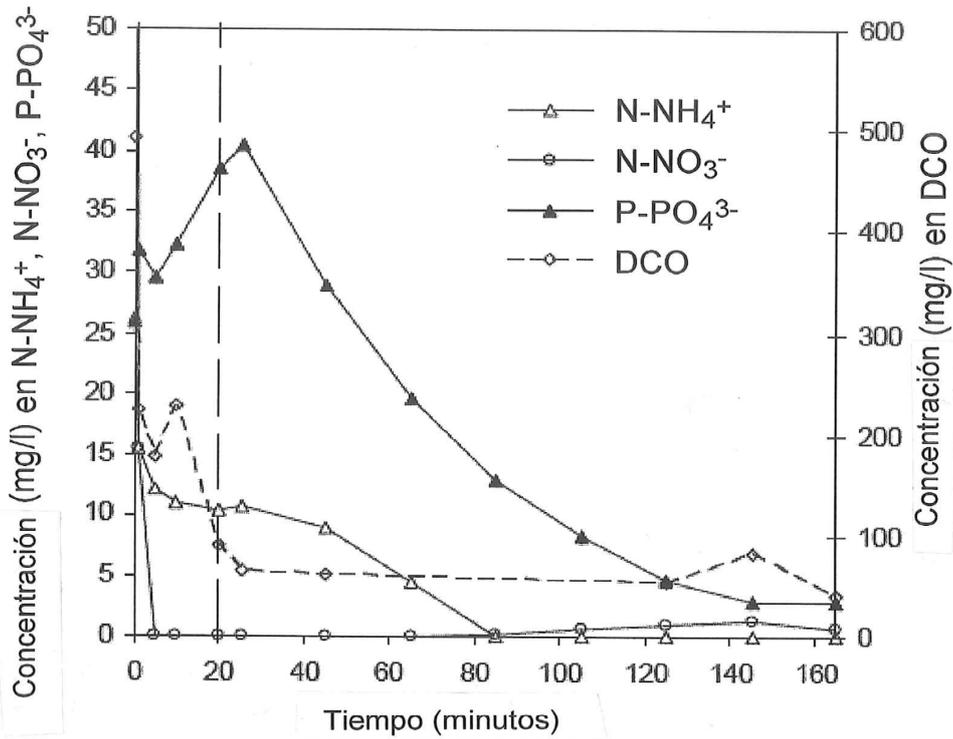


FIG. 2b

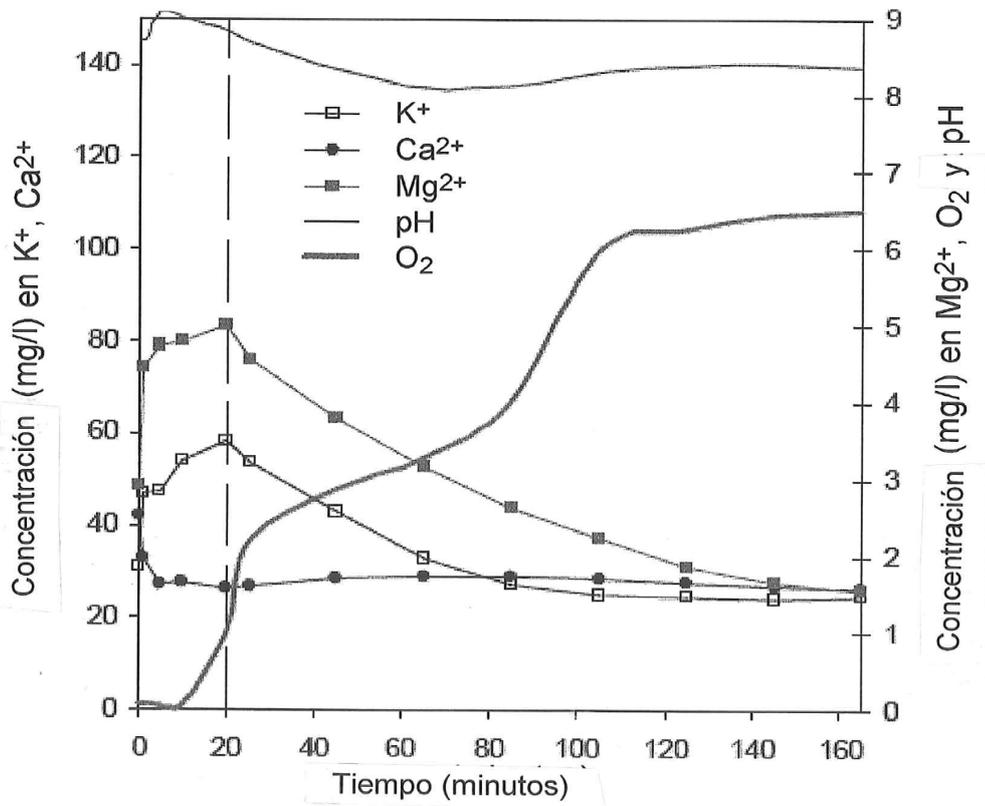


FIG. 3

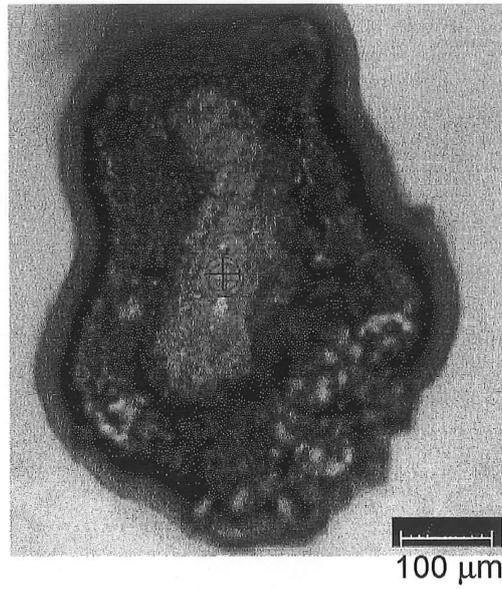


FIG. 4

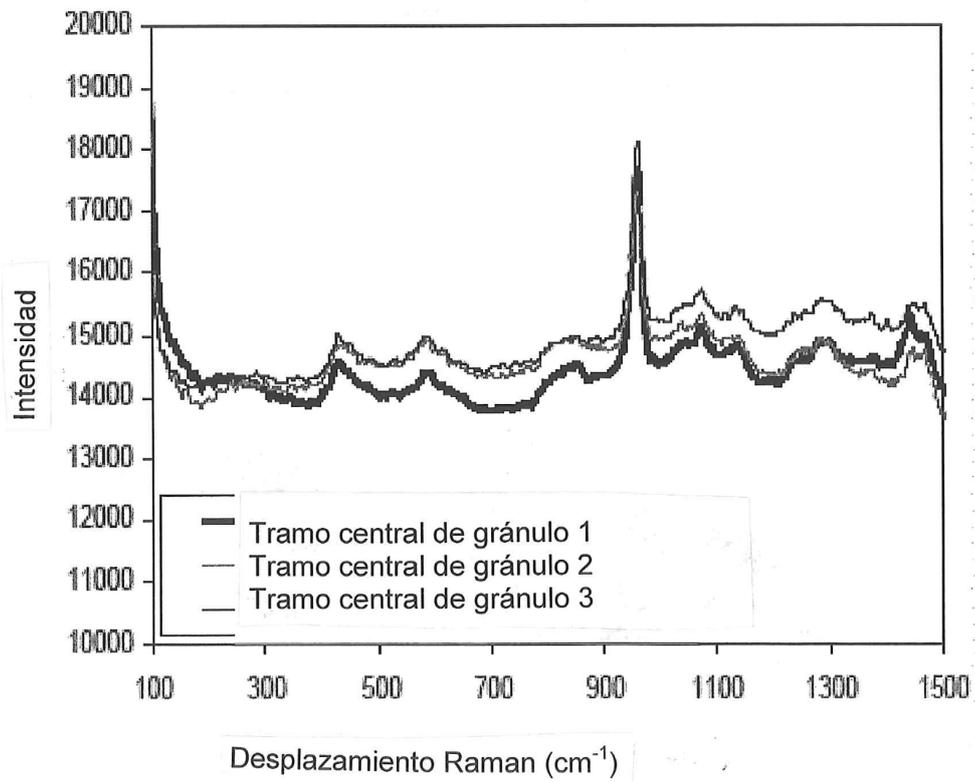


FIG. 5

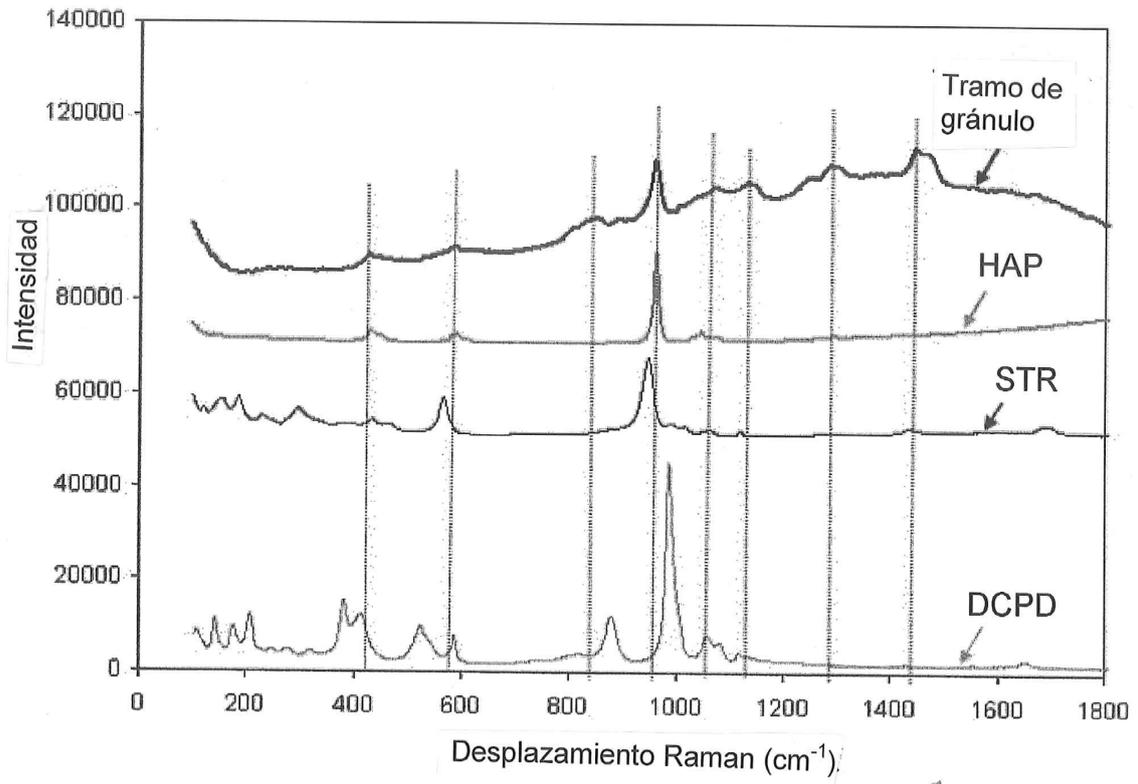


FIG. 6

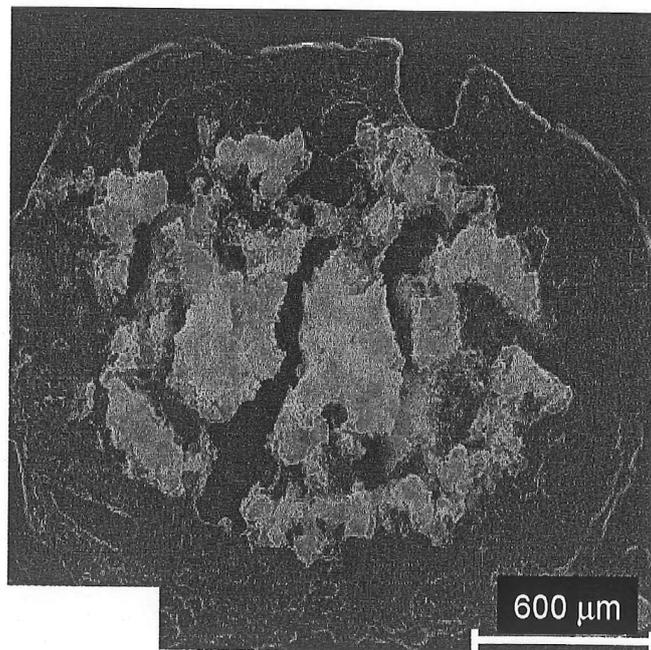


FIG. 7

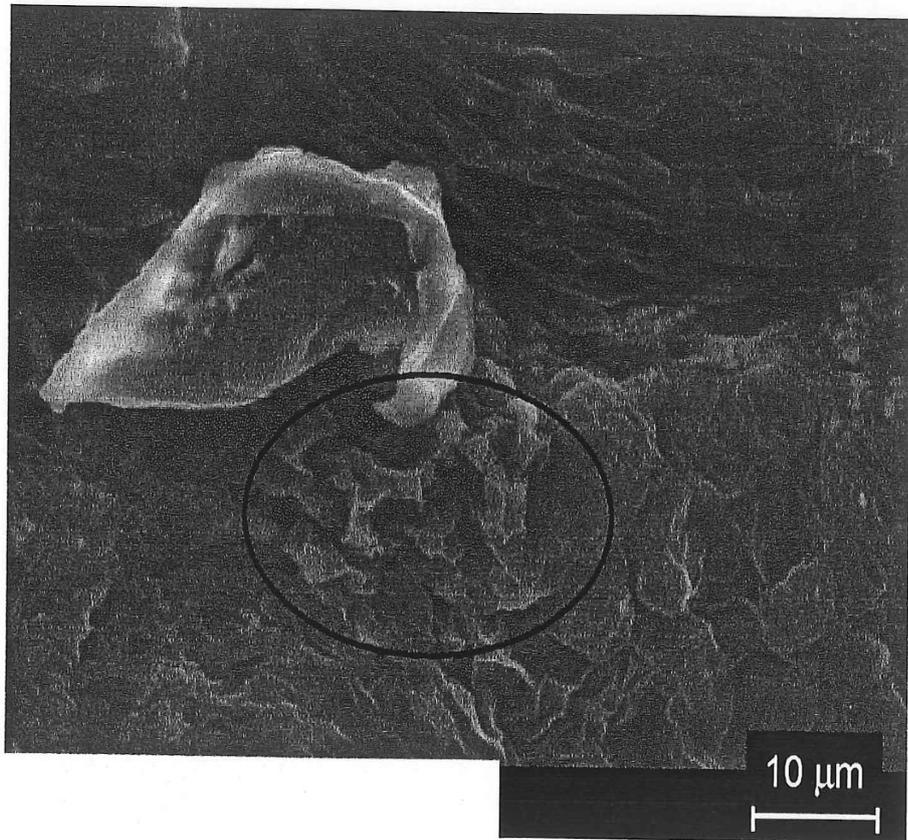


FIG. 8