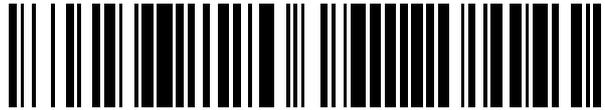


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 762 737**

51 Int. Cl.:

**C02F 9/14** (2006.01)

**C02F 3/12** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.12.2012 PCT/CN2012/086148**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.06.2014 WO14086033**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.12.2012 E 12889644 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.10.2019 EP 2928835**

54 Título: **Uso de carbono activado en un biorreactor de membrana**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**25.05.2020**

73 Titular/es:  
**BL TECHNOLOGIES, INC. (100.0%)**  
**5951 Clearwater Drive**  
**Minnetonka, MN 55341, US**

72 Inventor/es:  
**WANG, SIJING;**  
**ADAMS, NICHOLAS WILLIAM H.;**  
**PEETERS, JEFFREY GERARD;**  
**SYED, WAJAHAT HUSSAIN;**  
**WANG, LEI y**  
**ZHOU, YING**

74 Agente/Representante:  
**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 762 737 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

Uso de carbono activado en un biorreactor de membrana

5 **Campo**

La presente memoria descriptiva se refiere al tratamiento de aguas residuales y a biorreactores de membrana.

10 **Antecedentes**

La siguiente discusión no es una admisión de que la información que se describe a continuación es de conocimiento general común entre los expertos en la materia.

15 El carbón activado en polvo (PAC) se ha usado en combinación con membranas sumergidas para el tratamiento del agua potable. Por ejemplo, en la planta de agua potable Sioux Lookout en Ontario, Canadá, PAC y un coagulante se mezclan con el agua de alimentación. El agua de alimentación se agita en una cámara de floculación para producir flóculos en el agua de alimentación. El agua de alimentación se filtra luego a través de una membrana sumergida. La velocidad de dosificación del PAC en un sistema de filtración de agua es de aproximadamente 25-50 mg/l.

20 Las preocupaciones con el uso de PAC en sistemas de membrana incluyen obstrucción irreversible y daño por abrasión a las membranas. El mecanismo de obstrucción irreversible no se conoce completamente. Una tesis de Isabel Londoño, Assessment of Causes of Irreversible Fouling in Powdered Activated Carbon/Ultrafiltration Membrane (PAC/UF) Systems (The University of British Columbia, 2011), sugiere que la obstrucción podría ser el resultado de que el PAC provoque otros contaminantes en el agua que son adsorbidos por las membranas. La susceptibilidad a la abrasión de PAC se expresa por su Número Áureo (GN). Las pautas de selección de PAC para la filtración de agua por membrana recomiendan el uso de marcas de PAC con un bajo GN, lo que significa que son menos abrasivos.

30 Un biorreactor de membrana (MBR) también utiliza membranas sumergidas, pero las condiciones de funcionamiento son diferentes a las de la filtración de agua. Por ejemplo, el contenido de sólidos del licor mixto en un MBR es mucho mayor que en el agua potable y no hay etapa de floculación. Como resultado, las membranas sumergidas se frotan con aire más intensamente en un MBR. La concentración de carbón activado que se requeriría también es mucho mayor, por ejemplo 200 mg/l o más. Por consiguiente, la posibilidad de que el PAC obstruya o desgaste las membranas sería mucho mayor en un MBR que para la filtración de agua.

35 La Publicación Internacional No. WO 2009/085252, Suspended Media Granular Activated Carbon Membrane Biological Reactor System and Process, informó que intentar usar carbón activado en polvo en un MBR causó una abrasión significativa en las membranas y obstrucción no reversible. Una presentación del inventor (William G. Conner, Oily Wastewater Reuse Technologies, 2011) informó que la abrasión causó una reducción de hasta un 40% en la expectativa de vida de las membranas. De manera similar, la publicación estadounidense 201202555903 establece que intentar agregar PAC a un MBR aumentaría la concentración de lodo, el taponamiento de los poros y el desgaste de la membrana.

40 Para evitar la abrasión, el documento WO 2009/085252 describe un MBR en el que se usan partículas más grandes de carbón activado granular (GAC). Las partículas de GAC son de un tamaño que se puede filtrar del licor mixto antes de que el licor mixto entre al sistema operativo de la membrana. De esta manera, se evita que las partículas entren en contacto con las membranas. El documento FR 2.924.111 A1 divulga un procedimiento de tratamiento de aguas residuales que comprende una etapa de proporcionar un biorreactor de membrana que tiene membranas y que mantiene una concentración de partículas sorbentes, que comprende carbón activado en polvo, en contacto con las membranas. Los documentos WO 2011/111879 A1 y WO 2006/137808 A1 divulgan biorreactores de membrana en los que se dosifican partículas sorbentes.

45 El documento XP025893285 de Remy et al., Water Research (2009) 43: 345-350, "Low dose powdered activated carbon addition at high sludge retention times to reduce fouling in membrane bioreactors" divulga la adición de una baja concentración de PAC (inferior a 0,5 g/l de lodo) en combinación con tiempos de retención de lodo relativamente largos para mejorar el rendimiento de filtración por membrana. El documento CN 102633401 divulga un procedimiento de tratamiento biológico en el que el carbón activado se usa como portador de bacterias.

60 **Introducción**

65 De acuerdo con un aspecto de la invención, se proporciona un procedimiento de tratamiento de aguas residuales como se define en la reivindicación 1. El licor mixto recircula a través del MBR a un caudal de al menos el doble del caudal medio de alimentación (2Q). El permeado se retira a través de membranas de fibra hueca sumergidas que comprenden una película de membrana que rodea un soporte tubular. Las membranas se operan en un ciclo de filtración que tiene etapas de extracción de permeado por succión y etapas de lavado a contracorriente o relajación.

El procedimiento de acuerdo con la invención puede comprender una etapa de limpieza de las membranas de fibra hueca con burbujas de aire al menos durante una parte de la etapa de permeación. Las partículas sorbentes están presentes en el licor mixto y entran en contacto con las membranas de fibra hueca.

- 5 En una realización, el procedimiento de acuerdo con la invención puede comprender una etapa de adición de uno o más productos de bioaumentación que comprenden una o más cepas seleccionadas de microorganismos al biorreactor de membrana. Los uno o más productos de bioaumentación se seleccionan preferiblemente por su capacidad para mejorar la eliminación de la DQO recalcitrante. Los uno o más productos de bioaumentación se inmovilizan preferiblemente en el portador antes de que el portador se añada al reactor. El portador es PAC y el reactor es un MBR.

### Breve descripción de las Figuras

- 15 La Figura 1 es una sección transversal de una membrana de fibra hueca.  
 La Figura 2 es un diagrama de flujo del procedimiento de un biorreactor de membrana (MBR).  
 La Figura 3 es un gráfico que muestra la eliminación de la demanda química de oxígeno (DQO) en las pruebas de laboratorio de un MBR con carbón activado en polvo (PAC).  
 La Figura 4 es un gráfico que muestra una comparación de la tasa específica de consumo de oxígeno (SOUR) entre un MBR con PAC y un MBR de control.  
 20 La Figura 5 es un gráfico que muestra la eliminación de DQO en un MBR de control, un MBR con PAC y un MBR con PAC bioaumentado.

### Descripción detallada

- 25 La Figura 1 muestra una sección transversal de una membrana 10 de fibra hueca. La membrana 10 tiene un soporte 12 tubular y una película 14 de membrana que rodea el soporte 12. La película 14 de membrana puede penetrar hasta cierto punto en el soporte 12 tubular, pero preferiblemente no penetra más de la mitad del espesor del soporte 12. La película 14 de membrana tiene una capa 16 delgada en su superficie externa que define el tamaño de poro de la película 14. El tamaño de poro nominal o promedio de la membrana 10 es preferiblemente menos de 0,1 micrómetros, o menos de 0,05 micrómetros, o 0,04 micrómetros o menos. La capa 16 delgada típicamente se forma integralmente con la película 14, pero alternativamente se puede aplicar como una capa separada. Alternativamente, se puede usar una membrana de lámina plana moldeada sobre una capa de soporte.

- 35 El soporte 12 está hecho de filamentos trenzados tales como nylon o poliéster. Los huecos en el soporte 12 se crean entre filamentos o por poros en el soporte 12. Estos huecos pueden tener un tamaño en el intervalo de aproximadamente 10 a 100 micrómetros. Los huecos más pequeños habrían aumentado la resistencia a la filtración a través de la membrana. Sin embargo, los huecos más grandes permitirían que la película 14 de membrana penetre profundamente en los huecos y tampoco proporcionaría tanta capacidad de filtración en caso de pérdida de parte de la película 14.

- 40 La membrana 10 se puede fabricar fundiendo una base que forma una membrana sobre el soporte 12 a medida que el soporte pasa a través de una boquilla de recubrimiento. La base y el soporte 12 salen de la boquilla y entran en un baño de coagulación para formar la película 14 y, opcionalmente, la capa 16 delgada. La película 14 es típicamente polimérica y puede estar compuesta, por ejemplo, principalmente de difluoruro de polivinilideno (PVDF). Se describen membranas adecuadas en: las patentes de Estados Unidos Nos 5.472.607, 6.354.444, 7.267.872 y 7.306.105; y, la publicación internacional No. WO 2010/062454. De estos, se prefieren las membranas descritas en la patente estadounidense No 6.354.444 y en la publicación internacional No. WO 2010/062454, y las membranas ZeeWeed<sup>MR</sup> vendidas a través de GE Water and Process Technologies.

- 50 La Figura 2 muestra un biorreactor de membrana (MBR) 40. El MBR 40 tiene una rejilla 42 filtrante, un tanque 44 anóxico, un tanque 46 aeróbico y un tanque 48 de membrana. El agua residual 50 afluyente pasa a través de la rejilla 42 filtrante para eliminar basura, fibras y otras partículas grandes que de otra manera podrían dañar las membranas. El efluente 52 de la rejilla filtrante se trata biológicamente en el tanque 44 anóxico y el tanque 46 aeróbico. El licor 54 mixto se envía desde el tanque 46 aeróbico al tanque 48 de membrana. Las membranas sumergidas en el tanque 48 de membrana eliminan el permeado 56 filtrado del licor 54 mixto. Una porción del licor mixto concentrado restante sale del MBR como lodo 58 activado residual. Otra porción del licor mixto concentrado restante regresa al tanque 44 anóxico como lodo 64 activado de retorno.

- 60 El MBR 40 es simplemente un ejemplo de un MBR. La rejilla 42 filtrante es opcional, aunque es preferible tener una rejilla 42 filtrante. En otros MBR, se puede proporcionar una rejilla 42 filtrante, por ejemplo, en o directamente aguas arriba del tanque 48 de membrana o en un circuito de flujo lateral. El tanque 44 anóxico y el tanque 46 aeróbico forman una sección de procedimiento biológico del MBR 40 y pueden denominarse colectivamente como tanques de procedimiento. Otros MBR pueden tener más o menos tanques de procedimiento o pueden combinar múltiples procedimientos en un solo tanque.

- 65 El agua 50 residual afluyente tiene un caudal promedio designado como Q. Los flujos entre los tanques de

5 procedimiento y el tanque 48 de membrana, si los hay, forman un circuito de recirculación de licor mixto que tiene un caudal que es al menos el doble del caudal promedio de alimentación Q. Por ejemplo, el flujo de lodo 64 activado de retorno puede estar en el intervalo de 3 a 5 veces Q. El permeado 56 se retira a un caudal de aproximadamente 80 a 99% de Q. Los caudales del permeado 56 y el lodo 58 activado residual se ajustan según sea necesario para proporcionar un equilibrio de masa con el agua 50 residual afluyente y para mantener un tiempo de retención de sólidos (lodo) (SRT) deseado. También puede haber ciclos de reciclaje adicionales dentro de la sección del procedimiento biológico.

10 Las membranas se proporcionan típicamente en forma de módulos o casetes. Un módulo o casete contiene muchas membranas retenidas en un marco que se puede bajar al tanque 48 de membrana. Las capas 16 delgadas de las membranas hacen contacto con el lodo activado. El permeado 56 se puede retirar aplicando succión en el interior de las membranas. Se proporcionan burbujas, típicamente burbujas de aire, para inhibir la obstrucción de las membranas. La obstrucción también es inhibida por el lavado a contracorriente periódico, alternativamente llamado contrapulso o etapas de relajación entre las etapas de permeación. Las burbujas se pueden proporcionar de manera intermitente o continua, pero preferiblemente se proporcionan durante al menos parte de las etapas de lavado a contracorriente o relajación. Las burbujas también se proporcionan preferiblemente durante al menos parte de las etapas de permeación. Las membranas preferidas incluyen las membranas ZeeWeed<sup>MR</sup> serie 500 vendidas por GE Water and Process Technologies.

20 El carbón activado en polvo (PAC) 60 se agrega al MBR 40. En el ejemplo de la Figura 2, el PAC 60 se agrega a uno de los tanques de procedimiento, particularmente el tanque 60 anóxico. Alternativamente, se puede agregar el PAC 60 en cualquier lugar donde el PAC 60 haga contacto con el licor mixto. Por ejemplo, el PAC 60 puede agregarse a otro tanque de procedimiento o al tanque 48 de membrana.

25 El tamaño de partícula de PAC 60 es menor que 0,297 mm (tamiz de malla 50). Las partículas más pequeñas proporcionan más área de superficie para la adsorción por unidad de volumen. Sin embargo, el tamaño de partícula del PAC 60 es preferiblemente al menos 10 veces el tamaño de poro de la membrana.

30 Se agrega PAC 60 al licor mixto para mantener una concentración de PAC seleccionada. El PAC 60 se puede agregar en lotes o continuamente. Con la dosificación por lotes, el momento de las dosis puede ajustarse de acuerdo con los cambios en el funcionamiento del MBR 40 o el momento de la eliminación periódica del lodo 58 activado residual. Con la dosificación continua, la tasa de dosificación puede variar de vez en cuando. La concentración de PAC seleccionada está en el intervalo de más de 600 mg/l a 2.000 mg/l. El PAC 60 viaja en el flujo de recirculación. No hay un dispositivo de separación sólido-líquido en el circuito de recirculación antes de las membranas, aparte de quizás una rejilla filtrante con un tamaño de abertura de 1 mm o más para eliminar la basura y las fibras, por lo que el PAC 60 hace contacto con la capa 16 delgada de las membranas 10.

40 El PAC 60 mejora la eliminación de contaminantes en el MBR 40. Los contaminantes como los compuestos orgánicos en los tanques de procedimiento se eliminan tanto por adsorción por el PAC 60 como por biodegradación. Esto aumenta la tasa de eliminación de contaminantes adsorbidos y aumenta la calidad del efluente. En particular, la eliminación de uno o más compuestos orgánicos, nitrógeno y DQO recalcitrante puede mejorar con la adición de PAC 60. La dosificación de PAC al sistema MBR también puede aumentar la tolerancia del MBR a cargas de choque, contaminantes tóxicos en el agua 50 residual afluyente, sustancias incrustantes producidas por bacterias en el licor mixto, o condiciones molestas. En algunos casos, se puede reducir la obstrucción de la membrana. Por lo general, se forma una biopelícula en la superficie del PAC 60, lo que puede generar una mayor tasa de biodegradación.

50 Las membranas 10 reforzadas acomodan los efectos de abrasión del PAC 60 en el MBR 40 mejor que las membranas no soportadas. En particular, dado que el soporte 12 fortalece las membranas, no se requiere que la película 14 resista fuerzas de tracción significativas. En consecuencia, la abrasión de la película 14 no hace que las membranas 10 se vuelvan mecánicamente inestables o fallen al romperse. Además, el soporte 12 es capaz de filtrar algunos de los sólidos en el lodo activado. Incluso si la película 14 se elimina completamente por abrasión en una zona particular de las membranas, se acumula una capa de torta sobre el soporte 12. La capa de torta se vuelve capaz de filtrar sólidos más pequeños a la manera de un filtro de recubrimiento previo. En consecuencia, las membranas 10 tienen una vida útil razonable a pesar de estar expuestas al PAC 60.

60 El PAC 60 u otros portadores pueden mejorarse inmovilizando uno o más productos de bioaumentación en los portadores antes de que se agreguen al MBR 40. Los portadores mejorados de bioaumentación pueden proporcionar una mayor eficacia de eliminación de DQO recalcitrante, mejor tolerancia a diversas condiciones de carga de choque o recuperación más rápida del procedimiento biológico. Los portadores bioaumentados también pueden usarse con otras formas de MBR o con biorreactores convencionales.

65 Los productos de bioaumentación típicamente comprenden una mezcla de cepas microbianas. Algunos productos de bioaumentación también incluyen enzimas. Los microorganismos están en estado vegetativo o en esporas mientras se almacena el producto de bioaumentación, pero se activa cuando se usa el producto. Los productos de bioaumentación se usan normalmente para sembrar durante el arranque del biorreactor o para recuperar sistemas

biológicos durante o después de la carga de choque. Los productos de bioaumentación disponibles comercialmente incluyen productos BioPlus<sup>MR</sup> de GE Water & Process Technologies, productos BioQuick<sup>MR</sup> de Novozymes y productos Microcat<sup>MR</sup> de MBR Technologies. Los productos de bioaumentación que se usarán como se describe en el presente documento pueden seleccionarse de productos disponibles comercialmente o prepararse usando una o más cepas seleccionadas de microorganismos en estado vegetativo o activo.

Los productos de bioaumentación generalmente se dosifican directamente en tanques de procedimiento sin un portador. Los productos de bioaumentación se diluyen en el licor mixto a granel y se pueden lavar a través de un clarificador secundario. Sin embargo, en el MBR 40, uno o más productos de bioaumentación se inmovilizan en un portador, tal como PAC 60. El portador se retiene en el MBR 40 y, por lo tanto, el producto de bioaumentación también se retiene en el MBR 40.

Un producto de bioaumentación se inmoviliza haciendo crecer un cultivo del producto en una dispersión de PAC 60 fuera del MBR. Opcionalmente, el producto de bioaumentación puede activarse o establecerse algún crecimiento antes de agregar PAC. El cultivo se mantiene hasta que la mayor parte del producto de bioaumentación esté presente en forma de biopelícula unida al PAC. Por ejemplo, el cultivo puede mantenerse durante 12 horas o más o 21 horas o más.

El producto de bioaumentación inmovilizado en un portador se retiene en un biorreactor para aumentar el efecto del producto sobre la eliminación de DQO recalcitrante.

El producto de bioaumentación, o una o más cepas microbianas que se utilizarán para fabricar un producto de bioaumentación, se criban o seleccionan preferiblemente para obtener productos o cepas que biodegraden o eliminen eficientemente compuestos orgánicos recalcitrantes en un agua residual objetivo. Por ejemplo, se puede usar BioPlus<sup>MR</sup> BA2900. Los productos o cepas seleccionados se inmovilizan previamente preferiblemente en un portador, preferiblemente un portador que también pueda adsorber los compuestos orgánicos recalcitrantes en las aguas residuales, tal como el PAC 60. Luego, el portador con el producto de bioaumentación previamente inmovilizado se dosifica en un biorreactor. Esto puede mejorar la eliminación de DQO recalcitrante o la tolerancia del reactor a cargas de choque, toxicidad o diversas condiciones molestas que a menudo se encuentran en los procedimientos de tratamiento de aguas residuales industriales. En las pruebas de laboratorio y piloto descritas en los ejemplos a continuación, los procedimientos de tratamiento de aguas residuales de refinerías demostraron una eliminación de DQO recalcitrante mejorada y una recuperación rápida de la carga de choque y las condiciones de alteración del procedimiento.

Aunque los productos de bioaumentación preferiblemente se inmovilizan previamente, en el caso de un MBR 40 con adición de PAC 60 u otro reactor con retención del portador, la adición de un producto de bioaumentación al licor mixto también puede ser parcialmente eficaz. Al menos algunos de los microorganismos pueden formar una biopelícula sobre el portador en el reactor y luego ser retenidos en el reactor. Sin pretender estar limitado por la teoría, parece que el PAC que está presente en un biorreactor y que ha absorbido la DQO proporciona un área de superficie alta y una fuente de alimento disponible que permite que los microorganismos en un producto de bioaumentación formen rápidamente una biopelícula en el PAC. Esto es particularmente probable que ocurra cuando el producto de bioaumentación se selecciona por su capacidad de consumir DQO recalcitrante en las aguas residuales que se tratan en el MBR. La DQO recalcitrante puede estar presente en mayor medida, en relación con la DQO biodegradable más fácilmente, en el PAC que en el MBR en general.

La invención se describirá ahora adicionalmente con referencia a los siguientes ejemplos que deben considerarse ilustrativos y no limitativos del alcance de la invención. Se realizaron varios experimentos o pruebas utilizando módulos de membrana ZeeWeed<sup>MR</sup> 500D. Estos módulos tienen membranas de PVDF de fibra hueca apoyadas en una trenza tubular. El tamaño promedio de poro está en el intervalo de 0,02 a 0,04 micrómetros.

### Ejemplo 1

Se realizaron pruebas para determinar el efecto de la eliminación completa de la película de membrana en una porción de la membrana. Un MBR a escala piloto fue operado continuamente usando aguas residuales sin filtrar municipales como el afluente. Se sumergieron tres módulos ZW500D con una superficie total de aproximadamente 103 m<sup>2</sup> (1110 pies cuadrados) en un tanque de membrana y se operaron bajo condiciones típicas de diseño a gran escala. Las bacterias autóctonas *E. coli* y colifagos estaban presentes en el agua de alimentación. Las membranas se operaron en ciclos repetidos de 12,5 minutos que consistían en 12 minutos de permeación seguidos de 30 segundos de lavado a contracorriente o relajación.

La integridad de algunas de las membranas se vio comprometida al usar un cuchillo para raspar una porción de la película del soporte tubular. Se retiró un área de aproximadamente 10 mm de alto y aproximadamente 3 mm de perímetro de cada fibra. Después de un período inicial de operación con membranas intactas, se eliminaron de la película de membrana 1, 10, 50 y 100 fibras en períodos de tiempo sucesivos. Las concentraciones de coliformes fecales se midieron en varios momentos en el agua de alimentación y el permeado.

El MBR se hizo funcionar primero con ciclos que tenían una etapa de relajación. El agua de alimentación tenía una concentración de coliformes fecales de aproximadamente 10.000.000 UFC/100 ml. Durante un período operativo inicial de 75 minutos, la concentración de coliformes fecales en el permeado fue de 3 UFC/100 ml. Se observó la misma concentración al comienzo y al final de los ciclos con 1 fibra y 10 fibras comprometidas. Con 50 fibras comprometidas, se midió un aumento de coliformes fecales a 16 UFC/100 ml al final del primer ciclo. Sin embargo, cuando se midió después de 24 horas, la concentración de coliformes fecales había vuelto a 3 UFC/100 ml. Con 100 fibras comprometidas, la concentración de coliformes fecales inicialmente aumentó a 20 UFC/100 ml, pero cuando se midió después de dos horas, la concentración de coliformes fecales había vuelto a 4 UFC/100 ml. Con 100 fibras comprometidas y un cambio en los ciclos con una etapa de lavado a contracorriente, la concentración de coliformes fecales después de otro período de operación de 2 horas fue de 2 UFC/100 ml. Estos resultados indican que las membranas soportadas fueron capaces de eliminar coliformes fecales incluso con partes de la película de membrana eliminadas. Los resultados fueron similares con ciclos que tenían etapas de lavado a contracorriente o relajación. Sin pretender limitarse a la teoría, parece que se formó una capa de torta sobre las porciones expuestas del soporte tubular que fue suficiente para filtrar los coliformes fecales. Incluso si las membranas se desgastaron severamente durante el uso, su vida útil no debería estar limitada por la falta de suministro de permeado desinfectado mecánicamente.

### Ejemplo 2

Se realizaron pruebas para determinar el efecto de agregar PAC a un MBR en la eliminación de DQO. Una unidad MBR a escala de laboratorio incluía un tanque anóxico de 3 litros con un mezclador sumergible, un tanque aeróbico de 6 litros y un tanque de membrana de 3 litros. Se sumergió un módulo de membrana sumergido con membranas ZeeWeed® 500D de poro nominal de 0,04  $\mu\text{m}$  y un área superficial de 0,03  $\text{m}^2$  en el tanque de membrana y se hizo funcionar para lograr un flujo inicial de 17 litros/ $\text{m}^2$ /hora (10 gfd). El reactor se sembró con lodo activado de una planta de tratamiento de aguas residuales de refinería. El caudal de retorno del lodo activado fue cuatro veces el caudal del efluente. El MBR se alimentó con aguas residuales sintéticas de una refinería con las siguientes concentraciones de compuestos de refinería típicos recalitrantes: 50 mg/l de 2,4,6-triclororofenol (TCP), 50 mg/l de metil tertbutil éter (MTBE), 50 mg/l de isoquinolina, 50 mg/l de indol, 30 mg/l de 2-fenoxietanol, 150 mg/l de fenol y 80 mg/l de aceite emulsionado. Se seleccionó un PAC con base en madera y se usó en la prueba.

Después de un período de aclimatación de dos meses, el MBR se hizo funcionar en cuatro fases. La fase 1 consistió en una operación de aproximadamente un mes sin PAC. En la fase 2, el MBR fue operado durante cuatro meses con una concentración de PAC de 0,5 g/l. En la fase 3, el MBR funcionó durante un mes con una concentración de PAC de 1 g/l de PAC. En la Fase 4, el MBR fue operado durante 5 semanas con una concentración de PAC de 2,0 g/l. Durante estas fases, el MBR se hizo funcionar en un modo de alimentación continua y pérdida de lodos con un tiempo de retención hidráulico (HRT) de 24 horas. El tiempo de retención de lodo (SRT) se ajustó para mantener una concentración de sólidos suspendidos de licor mixto (MLSS) de entre 6 y 8 g/l. Las concentraciones de DQO se monitorearon regularmente siguiendo el procedimiento de prueba de DQO especificado en la norma ISO15705: 2003-01.

La Figura 3 muestra las concentraciones de DQO en el afluente y el efluente (permeado). En la fase 1, sin PAC, la DQO promedio del efluente de MBR fue de aproximadamente 140 mg/l, mientras que la concentración promedio de DQO del afluente fue 1.273 mg/l. En la fase 2, la concentración promedio de DQO del efluente disminuyó a 72 mg/l, o una eliminación adicional de DQO del 43%. En la Fase 3 se logró una eliminación adicional del 32% de DQO en relación con la fase 2 y la DQO promedio del efluente de MBR fue de aproximadamente 46 mg/l. No se observó ninguna eliminación adicional significativa de DQO en la fase 4. No se observó perforación significativa de las capas delgadas de membrana después de 6 meses de operación con PAC. Se observó una DQO anormalmente alta en el área circundada en la fase 3 debido a una falla de aireación temporal.

### Ejemplo 3

En este ejemplo, se realizaron experimentos para investigar la eficacia de PAC en la reducción del efecto tóxico de los compuestos bioinhibidores sobre los microorganismos de lodo activado midiendo la tasa de absorción específica de oxígeno (SOUR).

Se operaron dos MBR idénticos a escala de laboratorio en paralelo. Ambos reactores operaron en modo discontinuo con una HRT de 48 horas y sin descarga de lodo. La concentración de oxígeno disuelto (OD) se mantuvo alrededor de 3 mg/l en los reactores. La concentración inicial de biomasa fue de aproximadamente 3 g/l para ambos reactores. Después de la aclimatación del lodo, se dosificaron 2 g/l de PAC en uno de los reactores MBR denominado PAC-MBR. El agua residual de una refinería con una concentración de DQO del afluente de 682 mg/l se alimentó a los reactores durante una semana. Luego, la concentración de DQO de alimentación se incrementó a 1247 mg/l y se añadió triclororofenol (TCP), un compuesto bioinhibidor, al agua residual durante una segunda semana. SOUR se midió con un medidor de LDO portátil HACH HQ10.

La Figura 4 muestra los resultados de SOUR para el PAC-MBR y el MBR de control en dos fases diferentes. La presencia de PAC demostró un SOUR aproximadamente 1,3 a 2,8 veces mayor en comparación con el MBR de

control sin PAC. SOUR disminuyó con el tiempo en el reactor sin PAC debido a la inhibición de la actividad de lodo activado causada por la introducción de TCP tóxico. Sin embargo, la SOUR fue mayor incluso con el aumento en la concentración de TCP de alimentación en el PAC-MBR en la segunda semana. Las pruebas sugieren que el PAC, posiblemente con biopelículas unidas en la superficie del PAC, mejoró la tolerancia del PAC-MBR a una toxicidad y una alta carga de choque de DQO.

#### Ejemplo 4

Se realizó un estudio utilizando carbón activado en polvo (PAC) en un MBR para eliminar la DQO de las aguas residuales de refinería. Se utilizaron dos corrientes de aguas residuales separadas, una con aguas residuales con DQO alto y otra con aguas residuales con DQO bajo. Se usó un MBR a gran escala con módulos de membrana ZeeWeed® 500D para tratar las aguas residuales con bajo DQO. Un segundo MBR a escala piloto configurado como se muestra en la Figura 2 con adición de PAC (PAC-MBR) también utilizó módulos de membrana ZeeWeed® 500D. Se agregó PAC nuevo al PAC-MBR según fuera necesario para compensar la pérdida de PAC debido a la descarga de lodo. En ambos MBR, el flujo neto de la membrana se mantuvo a 17 litros/m<sup>2</sup>/hora (10 gfd), el HRT fue de 24 horas y el SRT fue de entre 45 y 50 días. El lodo se recirculó del tanque de membrana al tanque anóxico a cuatro veces el caudal del permeado. Se recogieron y analizaron diariamente muestras de afluente y efluente.

Las aguas residuales bajas en DQO tenían una concentración de DQO en el intervalo de 200-300 mg/l. La concentración promedio de DQO del efluente a largo plazo para el MBR escala fue de alrededor de 51 mg/l sin PAC. En el PAC-MBR piloto, la concentración promedio del efluente fue de 35 mg/l cuando se alimentó con aguas residuales con bajo DQO y se operó con una concentración de PAC de 0,25 g/l. Las aguas residuales con alta DQO tenían una concentración promedio de DQO de 720 mg/l. Cuando se alimentó con aguas residuales con alto DQO, el PAC-MBR piloto tenía una concentración promedio de efluente de aproximadamente 30 mg/l cuando se operó con una concentración de PAC de 1,0 g/l.

Durante la carga de choque, las concentraciones de DQO del efluente del MBR piloto con una concentración de PAC de 1,0 g/l fueron aproximadamente un 50% más bajas que las del MBR a gran escala donde no se añadió PAC. En otra prueba, se dosificó PAC nuevo para aumentar la concentración de PAC en el MBR piloto de 1,0 g/l a 2,0 g/l para reducir el impacto de la carga de choque con agua con DQO alta. Inicialmente se observó una caída significativa de DQO en el efluente de PAC-MBR de 108 mg/l a 42 mg/l y se redujo aún más a alrededor de 30 mg/l después de dos días. La recuperación biológica de la carga de choque aparentemente se aceleró al dosificar PAC fresco.

#### Ejemplo 5

Para probar el efecto de abrasión a largo plazo del PAC sobre las fibras de membrana, se realizó un estudio de abrasión acelerada utilizando módulos de membrana ZeeWeed® 500D. Un MBR a escala piloto fue operado continuamente usando aguas residuales municipales sin filtrar como el afluente. Se añadió Norit® PAC Hydrodarco® C a un MBR que contenía los módulos de membrana para mantener una concentración inicial de 5,0 g/l. Luego, la concentración de PAC se incrementó aún más a 7,0 g/l y 10 g/l durante las etapas posteriores de la prueba. Se utilizaron pruebas de punto de burbuja de membrana e imágenes de microscopio electrónico de barrido (SEM) para evaluar las características de la superficie de las membranas. No se encontró abrasión en el material de la membrana después de 18 meses de estudio.

#### Ejemplo 6

Se inmovilizaron microorganismos de bioaumentación en un portador de PAC. Se preparó un agua residual sintética que simula el agua residual de refinería que contenía: 20 mg/l de 2,4,6-triclorofenol; 30 mg/l de metil tertbutil éter (MTBE); 30 mg/l de isoquinolina; 30 mg/l de indol; 20 mg/l de 2-fenoxietanol; y 60 mg/l de fenol. La concentración total de DQO en el agua residual sintética fue de aproximadamente 400 mg/l. La relación de DQO:N:P en el agua de alimentación se ajustó a 200:5:1 mediante la dosificación de NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> y NH<sub>4</sub>Cl. En el estudio se usó un producto de bioaumentación selectivo que comprende Bacillus, Comamonas y Rhodanobacter. La densidad óptica (DO), a una longitud de onda de 600 nm, se controló mediante un espectrofotómetro HACH DR5000. El recuento total de bacterias se analizó mediante una placa de recuento 3M Petrifilm<sup>MR</sup> 6406 siguiendo el procedimiento estándar SN/T 1897-2007.

Se mezclaron 100 ml del agua residual sintética de refinería y 0,10 g de caldo de soja y triptona de oxido en un matraz Erlenmeyer de 500 ml. Se usaron 0,75 g del producto de bioaumentación para el inóculo microbiano. El procedimiento fue operado en un modo por lotes. El matraz se agitó a 130 rpm en un baño de agua a 28 °C para activar los microorganismos. La curva de crecimiento DO se controló con el tiempo. Se dosificaron 0,25 g de PAC fresco en el matraz como portador de inmovilización de bacterias en la fase de crecimiento exponencial tardía y se midió el recuento de bacterias aerobias totales correspondientes.

Para evaluar el tiempo requerido para formar una biopelícula estable en el PAC, se tomaron muestras de 10 ml del matraz para medir el recuento de bacterias libres y el recuento de bacterias inmovilizadas a lo largo del tiempo. Se

centrifugó un sobrenadante a 2.000 rpm durante 8 minutos y se analizó el recuento de bacterias libres. El PAC restante se muestreó y se sonicó durante 25 minutos. Luego, el sobrenadante de sonicación también se centrifugó a 2.000 rpm durante 8 minutos y se analizó el recuento de bacterias inmovilizadas. Los porcentajes de bacterias inmovilizadas en el total de bacterias fueron 41,0%, 96,8% y 98,9% a las 8 horas, 21 horas y 45 horas respectivamente. Casi todas las bacterias se inmovilizaron en el PAC en 21 horas. El análisis por SEM confirmó además una biopelícula densa y uniformemente distribuida en la superficie de PAC.

### Ejemplo 7

El rendimiento de un MBR con un producto de bioaumentación previamente inmovilizado sobre PAC se comparó con un MBR con PAC ordinario. Se operaron tres MBR a escala de laboratorio de 3 litros en paralelo, incluyendo: un MBR de control (R1) sin PAC, un PAC-MBR con PAC ordinario (R2) y un PAC-MBR con microorganismos de bioaumentación inmovilizados previamente en el PAC como se describió en Ejemplo 6 (R3). La concentración de PAC en los reactores R2 y R3 se mantuvo a 0,5 g/l. Los MBR se sembraron con lodo de una planta de refinería y se aclimataron durante aproximadamente un mes antes del estudio. El HRT en los MBR fue de aproximadamente 24 horas y el SRT fue de aproximadamente 100 días. Se alimentó un agua residual sintética de refinería similar a aquella del ejemplo 6 a los tres MBR.

Los reactores fueron operados en condiciones estables durante 36 días. Las concentraciones de DQO en el efluente se monitorearon regularmente siguiendo el procedimiento de prueba de DQO especificado en la norma ISO15705: 2003-01. Como se muestra en la Figura 5, las concentraciones promedio de DQO de los efluentes en los tres reactores fueron 46,9 mg/l para R1, 20,3 mg/l para R2 y 11,5 mg/l para R3. La concentración promedio de DQO en la alimentación durante este tiempo fue de 704 mg/l. Los resultados indicaron que el PAC con producto de bioaumentación previamente inmovilizado mejoró la eliminación de DQO. Es probable que la mejora incluyera un aumento en la eliminación de DQO recalcitrante en R3.

Se aplicó una carga de choque desde el día 17 hasta el día 27 aumentando la concentración de DQO de alimentación a 930 mg/l. Las concentraciones de DQO del efluente aumentaron inmediatamente y las concentraciones de DQO del efluente de los tres MBR fueron superiores a 200 mg/l durante el período de tiempo de carga de choque. Una vez que la concentración de DQO en la alimentación se devolvió a aproximadamente 700 mg/l, el producto de bioaumentación previamente inmovilizado PAC-MBR (R3) mostró la recuperación más rápida de la perturbación a una concentración de DQO normal en el efluente.

### Ejemplo 8

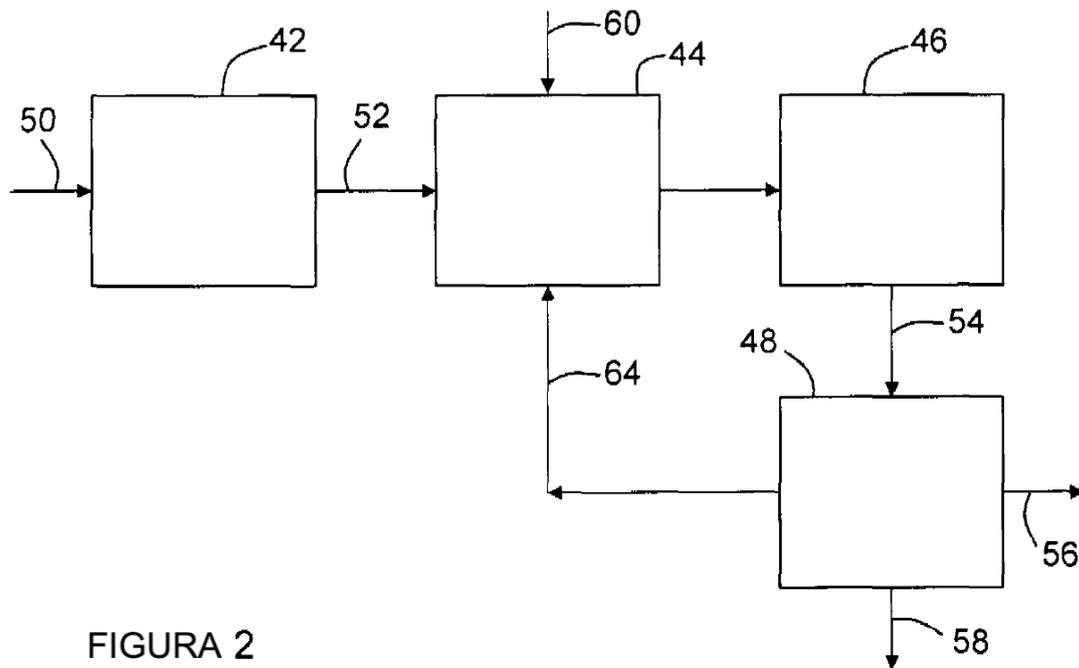
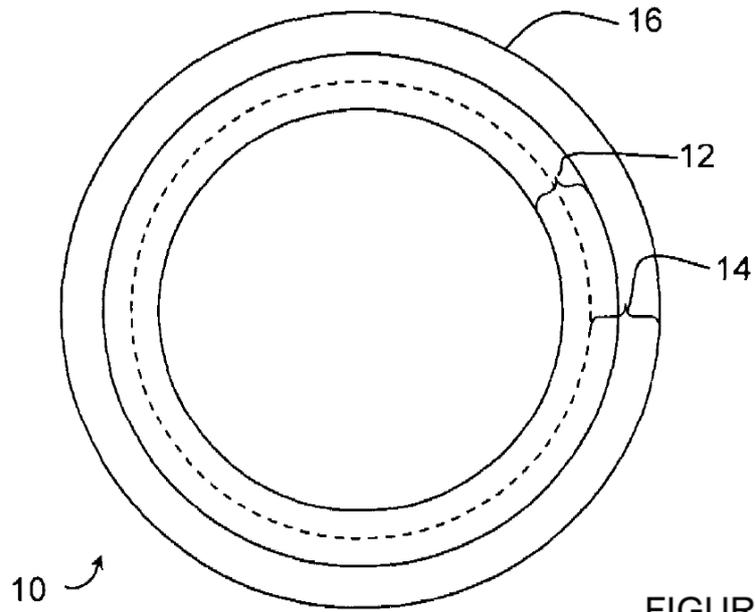
Se llevaron a cabo estudios a escala piloto para evaluar el rendimiento de un producto de bioaumentación en la restauración de licores mixtos demasiado envejecidos en un MBR con carbón activado en polvo (PAC). El MBR incluía un tanque anóxico de 10 m<sup>3</sup> con un mezclador sumergible. Una bomba centrífuga transfirió licor mixto del tanque anóxico a un tanque aeróbico de 30 m<sup>3</sup>. El tanque aeróbico estaba equipado con un difusor de burbuja fina en el fondo del tanque para suministrar aire al tanque aeróbico. Tres módulos de membrana Zeeweed® 500D se sumergieron en un tanque de membrana de 900 litros con aireación para reducir la obstrucción de la membrana. El lodo activado de retorno se bombeó desde el tanque de membrana de regreso al tanque anóxico a un caudal cuatro veces mayor que el caudal de agua de alimentación (4Q) mediante una bomba centrífuga. El agua de alimentación al MBR era agua residual de refinería. Se seleccionó un PAC con base en madera y se dosificó en los tanques de procedimiento para mantener la concentración de PAC en 3,0 g/l.

Se mezclaron 500 g de un producto de bioaumentación (BioPlus<sup>MR</sup> BA2900, vendido por GE Water and Process Technologies) con 5 litros de aguas residuales de refinería. La solución se aireó durante 4-6 horas y luego se dosificó directamente tanto en el tanque anóxico como en el tanque aeróbico.

Antes de la dosificación de la solución de bioaumentación, la actividad biológica en el PAC-MBR se redujo al detener la descarga de lodo activado residual durante mucho tiempo para envejecer el licor mixto. La concentración media de DQO del efluente aumentó a 62 mg/l. Dentro de los dos días posteriores a la adición del producto de bioaumentación en el PAC-MBR, el rendimiento del PAC-MBR se había recuperado a una DQO de efluente promedio de 35 mg/l. La pérdida de lodos se reinició para proporcionar un SRT de 45-50 días y el MBR mantuvo un rendimiento de eliminación de DQO similar.

**REIVINDICACIONES**

1. Un procedimiento de tratamiento de aguas residuales que comprende las etapas de:
  - 5 a) proporcionar un biorreactor (40) de membrana que comprende una sección de procedimiento biológico que tiene uno o más tanques (44, 46) de procedimiento y un tanque (48) de membrana, en el que las membranas (10) de fibra hueca comprenden una película (14) de membrana que rodea un soporte (12) tubular hecho de filamentos trenzados, se sumergen en dicho tanque (48) de membrana;
  - 10 b) alimentar un agua residual (50) afluente a un caudal (Q) promedio de alimentación al tanque o tanques (44, 46) de procedimiento del biorreactor (40) de membrana en el que se forma un licor (54) mixto en dicho tanque o tanques (44, 46) de procedimiento y dirigir dicho licor (54) mixto al tanque (48) de membrana;
  - c) filtrar el licor (54) mixto con las membranas (10) de fibra hueca sumergidas en el tanque de membrana para eliminar un permeado (56) filtrado del licor (54) mixto y producir un licor mixto concentrado restante;
  - 15 d) retirar una porción del licor mixto concentrado restante del biorreactor (40) de membrana como lodo (58) activado residual y devolver otra porción (64) del licor mixto concentrado restante al tanque o tanques (44, 46) de procedimiento, definiendo así entre el tanque o tanques (44, 46) de procedimiento y el tanque (48) de membrana un circuito de recirculación de licor mixto, operando dicho circuito a un caudal que es al menos dos veces el caudal (Q) promedio de alimentación,
  - 20 e) mantener una concentración de partículas (60) de carbón activado en polvo sorbente en el intervalo de más de 600 mg/l a 2.000 mg/l en el biorreactor (40) de membrana, en el que las partículas de carbón activado en polvo tienen un tamaño de partícula menor que 0,297 mm, viajan en el flujo de recirculación y hacen contacto con las membranas (10) de fibra hueca.
- 25 2. El procedimiento de la reivindicación 1 en el que las membranas (10) de fibra hueca son membranas sumergidas impulsadas por succión.
3. El procedimiento de la reivindicación 1 o 2, que comprende además frotar las membranas (10) de fibra hueca con burbujas de aire al menos durante una parte de un período de permeación.
- 30 4. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el biorreactor (40) de membrana se utiliza para tratar aguas residuales de refinería.
5. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que las membranas (10) de fibra hueca tienen un tamaño de poro promedio de 0,05 micrómetros o menos.
- 35 6. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que comprende además la etapa de agregar uno o más productos de bioaumentación que comprenden una o más cepas seleccionadas de microorganismos, y opcionalmente enzimas, al biorreactor (40) de membrana.
- 40 7. El procedimiento de la reivindicación 6, que comprende además la etapa de seleccionar uno o más productos de bioaumentación por la capacidad para mejorar la eliminación de la demanda química de oxígeno (DQO) recalcitrante.
- 45 8. El procedimiento de la reivindicación 6 o 7, en el que uno o más productos de bioaumentación se inmovilizan en un portador antes de que el portador se añada al biorreactor (40) de membrana.
9. El procedimiento de la reivindicación 8, en el que uno o más productos de bioaumentación se inmovilizan haciendo crecer un cultivo de uno o más productos de bioaumentación en una dispersión del portador.
- 50 10. El procedimiento de la reivindicación 9, en el que el cultivo se mantiene hasta que la mayoría de los uno o más productos de bioaumentación estén presentes como una biopelícula en el portador.
11. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el circuito de recirculación de licor mixto se opera a un caudal que es de tres a cinco veces el caudal (Q) promedio de alimentación.
- 55 12. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que no hay un dispositivo de separación sólido-líquido en el circuito de recirculación de licor mixto antes de las membranas (10) de fibra hueca.



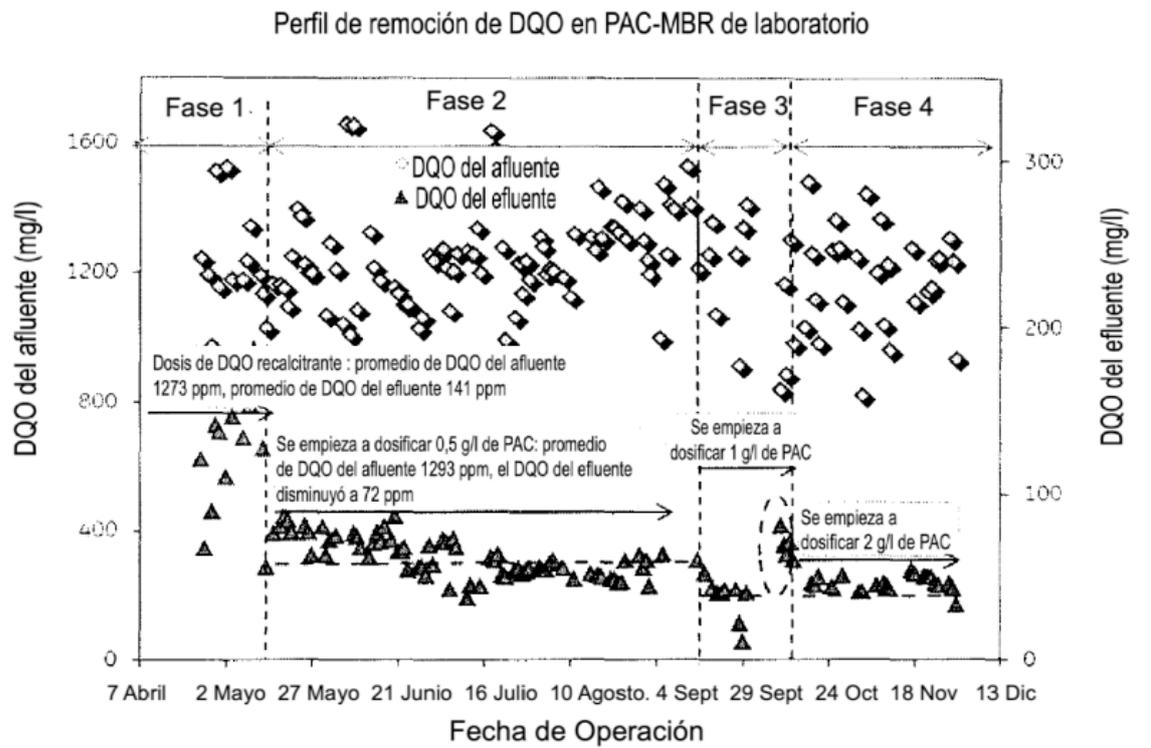


FIGURA 3 Remoción de la DQO en PAC-MBR de laboratorio

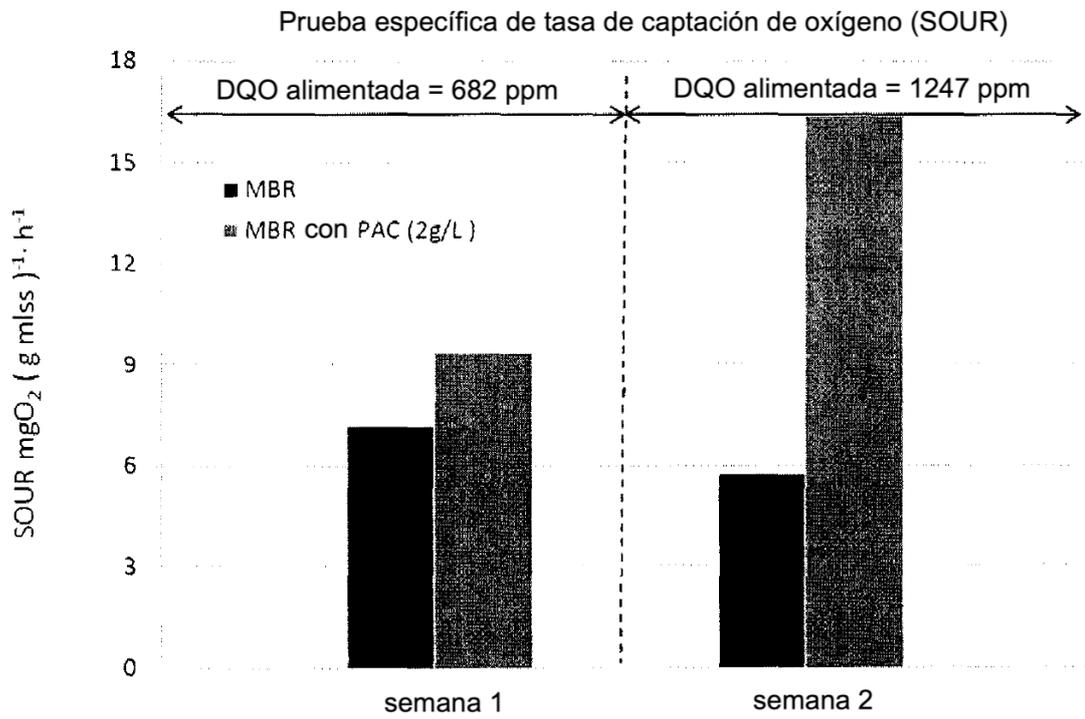


FIGURA 4 Comparación de SOUR para PAC-MBR y MBR de control

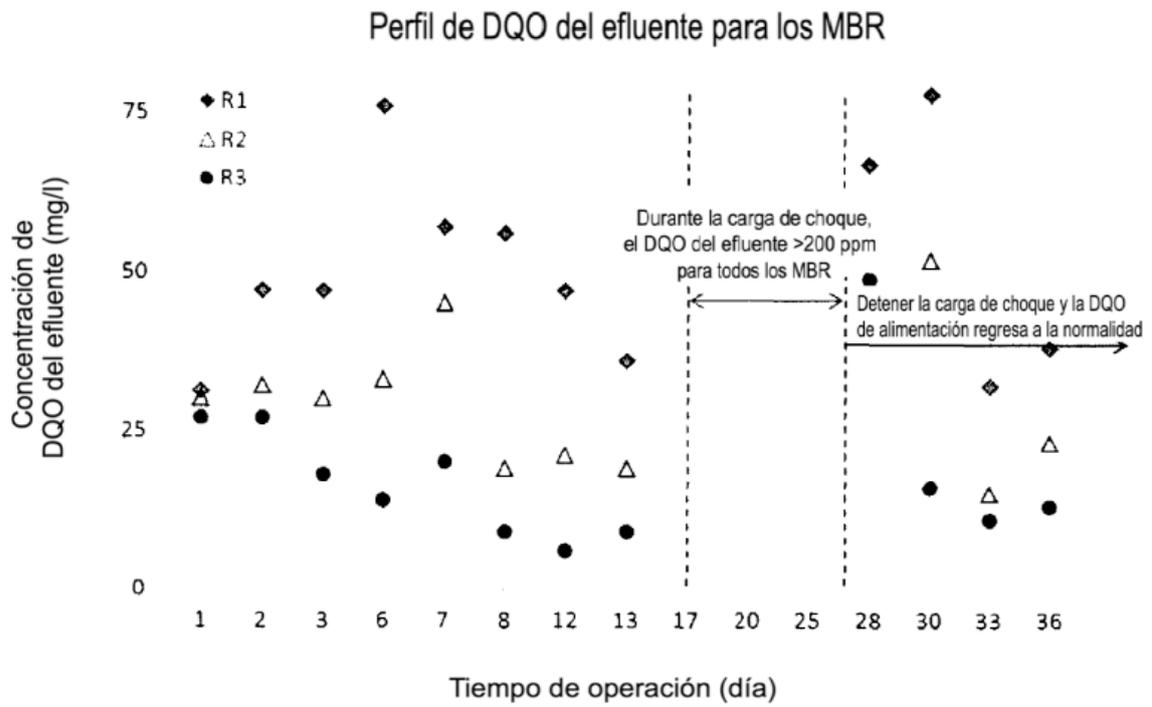


FIGURA 5 – DQO del efluente para control (R1), PAC-MBR (R2) y PAC-MBR (R3) bioaumentado