



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



① Número de publicación: **2 161 123**

② Número de solicitud: 009900339

⑤ Int. Cl.⁷: C02F 3/28

⑫

PATENTE DE INVENCION

B1

② Fecha de presentación: **09.02.1999**

④ Fecha de publicación de la solicitud: **16.11.2001**

Fecha de concesión: **16.05.2002**

⑤ Fecha de anuncio de la concesión: **16.06.2002**

⑤ Fecha de publicación del folleto de patente:
16.06.2002

⑦ Titular/es:
UNIVERSIDAD DE VALLADOLID
Plaza de Sta. Cruz, 8
Valladolid, ES

⑦ Inventor/es:
Fernández Polanco Fdez.-Moreda, Fernando;
García Encina, Pedro Antonio;
Fernández Manresa, Neivy y
Fdez. Polanco Íñiguez de la Torre, María

⑦ Agente: **No consta**

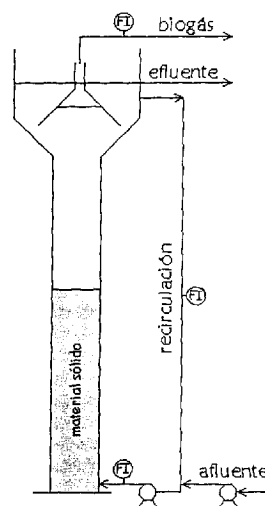
⑤ Título: **Proceso biológico anaerobio para el tratamiento de residuos o aguas residuales que contengan compuestos oxidados de azufre y materia nitrogenada.**

⑤ Resumen:

Proceso biológico anaerobio para el tratamiento de residuos o aguas residuales que contengan compuestos oxidados de azufre y materia nitrogenada.

En las condiciones anaerobias actualmente utilizadas, el nitrógeno orgánico se transforma en amonio, que es preciso eliminar mediante procesos de nitrificación-desnitrificación. Por otra parte los sulfatos, u otras formas oxidadas de azufre, se reducen a sulfuros que limitan las posibilidades de aplicación del biogás generado. La invención permite la transformación directa de parte o todo el nitrógeno orgánico o inorgánico, a nitrógeno elemental y de las formas oxidadas de azufre a azufre elemental.

Los procesos biológicos enunciados se desarrollan por la acción de materiales sólidos que además de posibilitar la adsorción de compuestos de azufre y nitrógeno, permiten la adhesión y crecimiento selectivo de especies de microorganismos, que en las condiciones de operación de las tecnologías actuales no son capaces de desarrollar las rutas metabólicas que conducen a azufre elemental y nitrógeno elemental como producto final de transformaciones anaerobias.



ES 2 161 123 B1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP.

DESCRIPCION

Proceso biológico anaerobio para el tratamiento de residuos o aguas residuales que contengan compuestos oxidados de azufre y materia nitrogenada.

Objeto de la invención

La presente invención, tal y como se recoge en el enunciado de esta memoria descriptiva, se refiere a un sistema biológico anaerobio de tratamiento de aguas residuales que contengan compuestos de azufre con elevado grado de oxidación, por ejemplo sulfatos, y materia nitrogenada, tanto de carácter orgánico como inorgánico. En las condiciones anaerobias de operación utilizadas en los reactores industriales, ocurren dos fenómenos: (1) Por acción de bacterias sulfato reductoras (SRB) las formas de azufre con elevado estado de oxidación, se reducen a sulfuros, que se detectan como sulfuros en disolución y como sulfuro de hidrógeno en fase gaseosa. (2) Mediante el proceso biológico conocido como amonificación la materia orgánica nitrogenada se transforma en amoníaco.

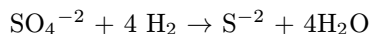
Desde un punto de vista práctico este comportamiento induce varios problemas de operación: (1) Posible inhibición de las bacterias metanogénicas por sulfuros y/o por amoníaco. (2) Olores debido al sulfuro de hidrógeno. (3) Corrosión en tuberías y equipos por el sulfuro de hidrógeno. (4) Necesidad de eliminar el sulfuro de hidrógeno antes de la combustión del biogas para su aprovechamiento energético. (5) Necesidad de tratar los efluentes anaerobios para oxidar los sulfuros en disolución y conseguir que los vertidos cumplan las limitaciones de la legislación. (6) Necesidad de instalar sistemas de nitrificación-desnitrificación, capaces de oxidar el amonio a nitratos que posteriormente son reducidos a nitrógeno elemental.

La invención proporciona una solución técnica que permite el crecimiento y actuación de microorganismos capaces de conseguir simultáneamente la reducción de formas oxidadas de azufre hasta azufre elemental, en lugar de hasta sulfuro, y la oxidación de amoníaco hasta nitrógeno elemental. La invención minimiza o elimina los efectos negativos apuntados en el párrafo anterior.

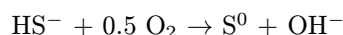
El objeto de la invención es, en general, el tratamiento anaerobio de aguas residuales que contengan formas oxidadas de azufre y materia nitrogenada orgánica o inorgánica, consiguiendo, frente a los procesos reportados en la bibliografía, la transformación a azufre y nitrógeno elementales, minimizando los efectos indeseables de los sulfuros y del amonio obtenidos como productos finales en los procesos biológicos anaerobios actualmente utilizados, tanto a escala laboratorio como industrial.

Antecedentes de la invención

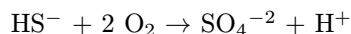
La bibliografía consultada The biological sulfur cycle: Environmental Science and Technology. TMR Summer School Programme. Wageningen Agricultural University. The Netherlands. (1998), así como las referencias de diversas instalaciones industriales, ponen de manifiesto, que en condiciones anaerobias las formas oxidadas del azufre, se transforman en sulfuro, mediante la reacción:



llevada a cabo por bacterias sulfatoreductoras, que compiten favorablemente con las bacteria metanógenas por el sustrato común hidrógeno. Cuando los efluentes de reactores anaerobios alcanzan condiciones microaerófilas es posible detectar la presencia de azufre elemental, formado por la oxidación aerobia de los sulfuros, por acción de diferentes tipos de bacterias, como *Thiobacillus*, *Thiotrix* o *Beggiatoa*. La reacción en condiciones de concentración de oxígeno limitante es:



mientras que en exceso de oxígeno la reacción transcurre hasta oxidación completa a sulfato:

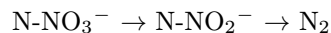
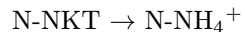


En consecuencia la transformación de sulfato en azufre no es directa, sino que precisa la utilización de dos etapas en serie. La primera etapa anaerobia, transforma la forma más oxidada del azufre, sulfato, en la más reducida, sulfuro. La segunda etapa, en la que es preciso controlar estrechamente la concentración de oxígeno disuelto, permite la oxidación de los sulfuros a azufre elemental. El esquema del proceso global, con dos biorreactores en serie, puede escribirse como:



Entre las aplicaciones comerciales de este ciclo natural del azufre, destaca el proceso Thiopaq de la firma holandesa Paques Bio Systems BV.

Atendiendo a la evolución de los compuestos de nitrógeno, en condiciones anaerobias, los procesos descritos en la bibliografía y los resultados reseñados de comportamiento de instalaciones industriales, indican dos tipos fundamentales de reacciones bioquímicas. Las sustancias orgánicas nitrogenadas, por ejemplo proteínas y aminoácidos, en el ambiente reductor del proceso se transforman en amoníaco, mediante las llamadas reacciones de amonificación. Las formas inorgánicas oxidadas del nitrógeno, como nitritos y nitratos, en presencia de materia orgánica fácilmente asimilable y mediante las llamadas reacciones de desnitrificación se transforman en nitrógeno elemental o en amoníaco. Utilizando el criterio comúnmente aceptado de incluir como nitrógeno Kjeldahl (N-NKT) toda la materia orgánica nitrogenada, las reacciones indicadas pueden escribirse como:



Para la primera reacción no existe referencia a procesos de reducción de N-NKT en los que el proceso se detenga en nitrógeno elemental, siendo el producto final amonio.

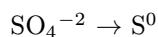
Como conclusión final puede indicarse que el tratamiento anaerobio, mediante las tecnologías actualmente disponibles, de aguas residuales que contengan compuestos oxidados de azufre (sulfatos, tiosulfato, sulfito,...) y compuestos de nitrógeno en forma orgánica (NKT), conduce a la obtención de sulfuros y amoníaco, como productos

finales de degradación. La presencia de estos compuestos confieren al proceso las características negativas que se citan en el apartado Objeto de la invención.

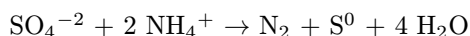
Descripción de la invención

Para lograr los objetivos y evitar los inconvenientes indicados en anteriores apartados, la invención consiste en utilizar sistemas anaerobios en los que un material sólido se pone en contacto con la corriente a tratar. El material sólido puede ejercer simultáneamente, en serie o en paralelo diferentes funciones específicas. La primera función del material sólido es actuar como soporte facilitando la colonización selectiva por determinadas especies bacterianas capaces de permitir la reducción de formas oxidadas de azufre a azufre elemental, sin que el paso posterior de azufre a sulfuro tenga lugar en extensión apreciable. El material de soporte permite, también, la adhesión de bacterias capaces de conseguir que el amonio presente o formado por amonificación del nitrógeno Kjeldahl se transforme en nitrógeno elemental. Además de la acción del material de soporte respecto a la fijación selectiva de determinadas especies, el sólido puede, actuar como adsorbente, concentrando en puntos activos alguno de los sustratos implicados y facilitando el establecimiento de determinadas rutas metabólicas, que en lugar de conducir a los productos finales habituales, sulfuro y amonio, llevan a la formación preferente de azufre y nitrógeno en forma elemental.

En resumen las reacciones que en el proceso biológico anaerobio ocurren en la invención, pueden esquematizarse como:



que para una corriente que contenga en origen tanto sulfatos u otras formas oxidadas de azufre, como nitrógeno Kjeldahl o amonio, tendrá como resultado final la reacción de oxidación-reducción, en la que el sulfato actúa como aceptor de los electrones cedidos por el amonio



Como material de soporte puede utilizarse cualquier material orgánico o inorgánico con capacidad para facilitar la adhesión y el crecimiento de las especies bacterianas con las funciones antes descritas o permitir la adsorción de los sustratos implicados.

El concepto puede aplicarse tanto a sistemas que tradicionalmente han utilizado biomasa suspendida, como a los diferentes sistemas que utilizan biomasa inmovilizada. En este sentido la invención puede plasmarse en: (1) sistemas del tipo contacto anaerobio a los que se adiciona material sólido de soporte que mantenido en suspensión cumple alguna o todas las funciones reseñadas, (2) sistemas tipo UASB y EGSB a los que se añade material de soporte para, además de facilitar la formación de los gránulos característicos de ambas tecnologías, cumplir alguna o todas las funciones reseñadas, (3) sistemas tipo filtro anaerobio donde el material que forma el filtro se selecciona, además, para que cumpla todas o alguna

de las funciones reseñadas, (4) sistemas de tipo lecho fluidizado o expandido en los que el material sólido, utilizado como soporte, cumpla todas o alguna de las funciones reseñadas, (5) cualquier sistema anaerobio tecnológico o natural, a los que se adicionan partículas sólidas capaces de cumplir todas o alguna de las funciones reseñadas.

Breve explicación del dibujo

Figura 1: Reactor anaerobio de lecho fluidizado relleno con partículas de Carbón Activo Granular (CAG). El agua residual a tratar junto con la recirculación se introduce por la base y en el interior las biopartículas (CAG + microorganismos) efectúan las transformaciones bioquímicas indicadas. El efluente tratado y el biogas formado salen por la parte superior.

Descripción de un ejemplo de realización de la invención

Los mecanismos y efectos descritos se han comprobado experimentalmente en la instalación piloto-laboratorio de lecho fluidizado anaerobio que se representa en la figura. Las principales características de la instalación y su modo de operar se describen a continuación. El sistema consta de conducciones y bombas de alimentación y recirculación, y de un biorreactor de película fija y modelo de flujo lecho fluidizado. El reactor está relleno de partículas de Carbón Activo comercial, con tamaño adecuado para conseguir una correcta fluidización trabajando con velocidades superficiales de líquido entre 2 y 20 m/h. Para conseguir una adecuada fluidización de las partículas, una parte del fluido que sale por la zona superior del reactor es recirculado.

La alimentación al reactor, durante el ejemplo, ha sido vinaza procedente de un proceso de destilación de etanol procedente de la fermentación de melazas de azúcar de remolacha. Los valores medios de los diferentes parámetros característicos del residuo, expresados en mg/L, han sido: DQO = 35.000; N-NKT = 2750; N-NH₄⁺ = 35; N-NO₃⁻ = 115; S-SO₄⁼ = 975; S-SH⁻ = 12.

El reactor, tras una fase de aclimatación y puesta en marcha, ha operado en continuo durante cuatro meses con arreglo a dos períodos experimentales. En el primer período se utilizó como alimentación la vinaza pura, mientras que en el segundo, se incrementó la concentración de sulfatos en la vinaza, hasta un valor medio de 1340 mg S-SO₄⁼/L, mediante adición de sulfato. La velocidad de carga orgánica alimentada ha sido del orden de 10 g DQO/L.d, valor típico de instalaciones industriales avanzadas. Las condiciones anaerobias del sistema han estado garantizadas por el valor del potencial redox, que se ha mantenido por debajo de -300 mV.

Durante el primer período experimental el efluente de salida del reactor presentó unos parámetros característicos, (mg/l): DQO = 6.500; N-NKT = 1.050; N-NH₄⁺ = 700; N-NO₃⁻ = 0; S-SO₄⁼ = 15; S-SH⁻ = 20. El biogas recogido tuvo una composición promedio de 80 % CH₄, 16 % CO₂ y 4 % N₂. El análisis por cromatografía de gases nunca detectó presencia de SH₂, que tampoco se detectaba por el olor característico.

Durante el segundo período, en el que se incrementó la concentración de sulfato en la alimentación, la característica más reseñable fue el au-

mento de la concentración de N_2 en el biogas, manteniéndose la ausencia de SH_2 en el gas y la baja concentración de sulfuros en la fase líquida.

Por lo que respecta a la fase sólida mantenida en el interior del lecho fluidizado se observó a simple vista, la aparición sobre las biopartículas de pequeños gránulos blanquecinos. La observación al microscopio indica formaciones similares a las mostradas en la bibliografía para microorganismos aerobios acumuladores de azufre elemental. Utilizando sulfuro de carbono se aprecia que una parte importante del conjunto partícula de soporte-material adherido se disuelve. El análisis cualitativo indica una concentración 0,5% de azufre para el conjunto carbón activo-material adherido.

El análisis de los datos experimentales y los correspondientes balances de materia indican con claridad que durante el proceso en medio anaerobio han ocurrido diferentes transformaciones químicas, que según los antecedentes y la bibliografía al uso en tratamiento anaerobio, no ocurren en las instalaciones industriales ni en los sistemas experimentales de laboratorio. Los sulfatos se han reducido a azufre elemental, en lugar de hacerlo, como ocurre en todos los sistemas anaerobios convencionales, a sulfuro. Parte del nitrógeno orgánico se ha transformado en N_2 elemental, en lugar de permanecer como amonio en disolución. La eficacia de eliminación de materia orgánica y de producción de biogas, se han mantenido dentro de los límites habituales.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Proceso biológico anaerobio para el tratamiento de residuos o aguas residuales que contengan cualquier forma oxidada de azufre o materia nitrogenada orgánica o inorgánica, que utilizando un material de soporte para la adhesión de microorganismos, se **caracteriza** porque dicho material permite la selección y actuación de microorganismos capaces de reducir las formas oxidadas de azufre sin llegar a la formación de sulfuros y la transformación del nitrógeno orgánico en nitrógeno gas.

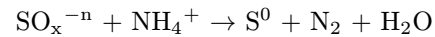
2. Proceso biológico anaerobio para el tratamiento de residuos o aguas residuales que contengan cualquier forma oxidada de azufre o materia nitrogenada orgánica o inorgánica, que utilizando un material sólido en el interior de un reactor anaerobio, se **caracteriza** porque dicho material sólido actúa como adsorbente de las especies químicas de azufre y nitrógeno, inicialmente presentes en el agua a tratar o de sus productos intermedios de degradación, favoreciendo el establecimiento de las rutas metabólicas que conducen a los resultados de la reivindicación 1.

3. Proceso biológico anaerobio para el tratamiento de residuos o aguas residuales que contengan cualquier forma oxidada de azufre o materia nitrogenada orgánica o inorgánica, según reivindicación 1, **caracterizado** porque dicho material puede ser material sólido orgánico o inorgánico, natural o fabricado.

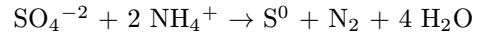
4. Proceso biológico anaerobio para el tratamiento de residuos o aguas residuales que contengan cualquier forma oxidada de azufre o materia nitrogenada orgánica o inorgánica, que utilizando un material sólido en el interior de un reactor anaerobio, se **caracteriza** porque es utilizable en: fosas sépticas en sus diferentes variantes, reactores de contacto anaerobio, UASB, EGSB, filtro anaerobio, película fija, lecho fluidizado, lecho

expandido y en cualesquiera de las modalidades consideradas tecnologías híbridas con adhesión de biomasa. Además pueden adicionarse a sistemas de saneamiento y redes de alcantarillado, permitiendo el desarrollo de microorganismos cuya actividad limita la formación de sulfuro de hidrógeno.

5. Proceso biológico anaerobio para el tratamiento de residuos o aguas residuales que contengan cualquier forma oxidada de azufre o materia nitrogenada orgánica o inorgánica, que utilizando un material sólido en el interior de un reactor anaerobio, se **caracteriza** porque la acción del material sólido que interacciona con los microorganismos se lleva a cabo mediante la siguiente reacción bioquímica:

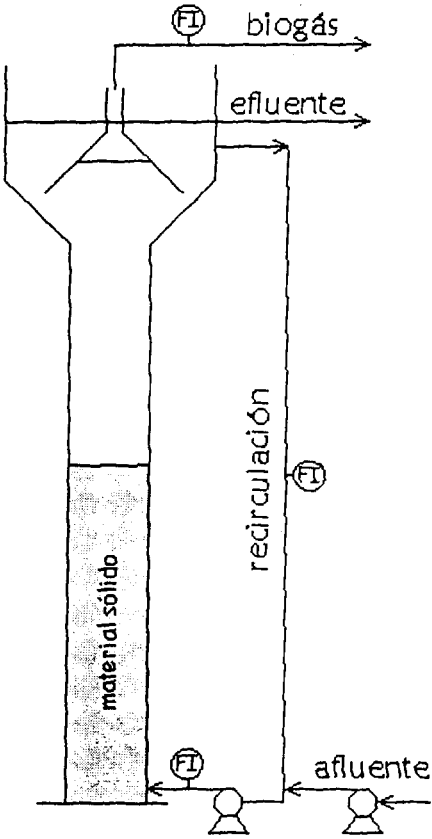


que para el caso en que el compuesto oxidado de azufre sea sulfato, queda estequiométricamente ajustada, como:



6. Proceso biológico anaerobio para el tratamiento de residuos o aguas residuales que contengan cualquier forma oxidada de azufre o materia nitrogenada orgánica o inorgánica, que utilizando un material sólido en el interior de un reactor anaerobio, se **caracteriza** porque el sulfato actúa como aceptor de los electrones que el amonio cede como donador.

7. Proceso biológico anaerobio para el tratamiento de residuos o aguas residuales que contengan cualquier forma oxidada de azufre o materia nitrogenada orgánica o inorgánica, que utilizando un material sólido en el interior de un reactor anaerobio se **caracteriza** por la conversión de materia orgánica nitrogenada en nitrógeno gas, sin paso intermedio por las especies oxidadas nitrato y nitrito.





INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤ Int. Cl.⁷: C02F 3/28

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	EP 436254 A1 (SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V.) 10.07.1991	
A	US 4966704 A1 (SÄRNER) 30.10.1990	
A	GB 2143810 A (DUNCAN LAGNESE AND ASSOCIATES) 20.02.1985	

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

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

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

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

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

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones n.º:

Fecha de realización del informe

25.10.2001

Examinador

J. López Nieto

Página

1/1