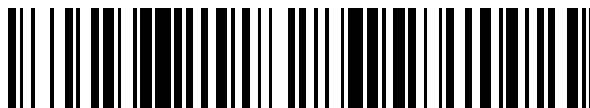


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 466 090**

21 Número de solicitud: 201231912

51 Int. Cl.:

C02F 3/30 (2006.01)

C02F 3/02 (2006.01)

C02F 101/16 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN PREVIO

B2

22 Fecha de presentación:

07.12.2012

43 Fecha de publicación de la solicitud:

09.06.2014

Fecha de la concesión:

10.09.2014

45 Fecha de publicación de la concesión:

17.09.2014

73 Titular/es:

HIDROTEC TECNOLOGÍA DEL AGUA, S.L.
(40.0%)

San Francisco Javier, 15
41005 Sevilla (Sevilla) ES y
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE
COMPOSTELA (60.0%)

72 Inventor/es:

VÁZQUEZ PADÍN, José Ramón;
FERNÁNDEZ GONZÁLEZ, Roberto;
CAMPOS GÓMEZ, José Luis;
MOSQUERA CORRAL, Anuska y
MÉNDEZ PAMPÍN, Ramón

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

54 Título: **Método de puesta en marcha y control de un proceso biológico para eliminación de amonio mediante la acción de bacterias autótrofas en aguas residuales**

57 Resumen:

Método de puesta en marcha y control de un proceso biológico para eliminación de amonio mediante la acción de bacterias autótrofas en aguas residuales. La invención se refiere a un método de puesta en marcha y control de un proceso biológico para eliminar el nitrógeno contenido en aguas residuales mediante una etapa combinada de nitrificación y oxidación anaerobia del ión amonio (Anammox), con bacterias oxidantes y bacterias autótrofas desnitrificantes del filo Planctomycetes, estando ambas poblaciones dispuestas en forma de biopelícula en un mismo reactor, las bacterias oxidantes en el exterior de la biopelícula y las bacterias autótrofas en el interior de la biopelícula creando una zona anóxica, caracterizado porque el reactor se alimenta con un flujo de las aguas residuales y se inyecta aire/oxígeno al interior del mismo de forma continua hasta su parada, manteniendo la dosis de oxígeno disuelto en el reactor a un nivel mayor de 0,6 mg/l, y controlando el aporte de aire/oxígeno al reactor, el tiempo de residencia hidráulico y la alcalinidad en la alimentación.

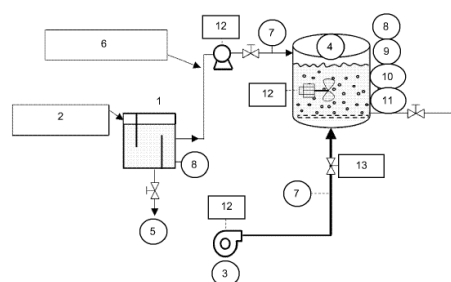


FIG. 3

ES 2 466 090 B2

DESCRIPCIÓN

MÉTODO DE PUESTA EN MARCHA Y CONTROL DE UN PROCESO BIOLÓGICO PARA ELIMINACIÓN DE AMONIO MEDIANTE LA ACCIÓN DE BACTERIAS AUTÓTROFAS EN AGUAS RESIDUALES**Campo de la invención**

La presente invención se engloba en el área de tratamiento de aguas residuales que presentan una relación materia orgánica biodegradable/nitrógeno inferior a 2 kg DQO_{biodegradable}/kg N. Estas aguas se caracterizan por tener un alto contenido en nitrógeno, como son los vertidos y las aguas residuales, especialmente las aguas y vertidos urbanos tratados en estaciones depuradoras de aguas residuales (EDAR), y más especialmente los efluentes líquidos de digestores anaerobios de las EDARs, que presentan una alta concentración de amonio como resultado de dicho proceso fermentativo. Un ejemplo de corriente susceptible de ser tratada a través de esta invención es el escurrido del sistema de deshidratación de fango digerido en la línea de lodo de una EDAR.

Estado de la técnica

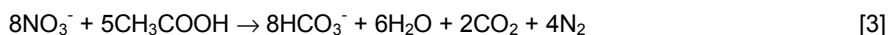
La eliminación de nutrientes (principalmente nitrógeno N y fósforo P) en las aguas residuales es necesaria para evitar la proliferación de algas o eutrofización de las aguas receptoras. El vertido de estos compuestos está limitado por la Directiva Europea de aguas residuales urbanas y por lo tanto es necesario llevar a cabo su eliminación en las EDARs. El escurrido del sistema de deshidratación de fangos digeridos forma parte de la corriente de retorno y en la actualidad se devuelve a la cabecera de la depuradora sin tratamiento alguno. Sin embargo, esta corriente es la corriente líquida más cargada en nitrógeno de la planta, y su carga equivale a alrededor del 20% de la carga de entrada a la misma. La retirada de nitrógeno especialmente en esa corriente mejora la eficiencia global de la depuradora en cuanto a eliminación de nitrógeno y eficiencia energética.

Eliminación de nitrógeno

La eliminación del nitrógeno presente en las aguas residuales urbanas y en gran parte de las aguas industriales, se lleva a cabo tradicionalmente mediante la combinación de los procesos biológicos de nitrificación y desnitrificación. La nitrificación es la oxidación a nitrito o nitrato del amonio. Este proceso consta de dos etapas, la oxidación del nitrógeno amoniacal a nitrito y la posterior oxidación de éste a nitrato (ecuaciones [1] y [2]) y lo llevan a cabo bacterias autótrofas oxidantes de amonio (BOA) y oxidantes de nitrito (BON).



Durante la desnitrificación se reducen el nitrato y el nitrito formados a nitrógeno gas bajo condiciones anóxicas, consumiéndose materia orgánica (ecuación [3]). Este proceso lo llevan a cabo bacterias heterótrofas desnitrificantes.



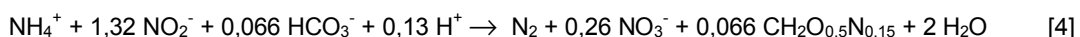
Las unidades de lodos activos convencionales pueden diseñarse para eliminar nitrógeno mediante asimilación y nitrificación/desnitrificación cuando se cumple:

- una edad de lodo larga para mantener las bacterias nitrificantes (alrededor de 10 días a temperaturas de 15 °C).
- un capacidad de oxigenación de 4,7 kg O₂/kg N.
- una relación DQO_{biodegradable}/N mayor de 5 kg/kg. Si esa relación es inferior a 5 se necesita añadir una fuente de carbono externa, lo que encarece la operación.

Para el tratamiento de aguas con una relación DQO_{biodegradable}/N baja ha surgido en los últimos años un proceso nuevo: el proceso Anammox.

Proceso Anammox

El proceso Anammox (Anaerobic Ammonium Oxidation) fue descubierto hace aproximadamente 15 años en la Universidad Técnica de Delft (Países Bajos) durante la operación de una planta piloto desnitrificante, tratando aguas residuales de una planta de levaduras. Este proceso lo realiza un grupo de bacterias autótrofas capaz de oxidar el amonio a nitrógeno gas utilizando nitrito como aceptor de electrones (ecuación [4]), sin necesidad de aportar materia orgánica ni oxígeno:



Las bacterias que realizan el proceso Anammox pertenecen al género Planctomycetes, siendo su temperatura y pH óptimos de 35°C y 8.0, respectivamente. La productividad de estas bacterias es baja y su tiempo de duplicación es alto (10 días a 35°C). Con esa baja tasa de crecimiento, las puestas en marcha de los reactores se alargan mucho en el tiempo, de ahí que sea necesaria la operación del proceso en reactores que tengan buena capacidad de retención de biomasa. Otra característica de estos microorganismos es que su actividad se ve inhibida en presencia de altas concentraciones de oxígeno, nitrito o materia orgánica.

Para poder aplicar el proceso Anammox a la eliminación de nitrógeno de las aguas residuales es necesario disponer de un efluente con concentraciones adecuadas de nitrito y amonio. El amonio está presente en los efluentes de digestores de lodos mientras que el nitrito se puede generar mediante la oxidación previa del 50% del amonio a nitrito.

Dos configuraciones alternativas son posibles para llevar a cabo el proceso de eliminación autótrofa de nitrógeno:

- 1) Procesos en dos etapas: nitrificación parcial del 50% del amonio a nitrito en el primer reactor que alimentaría un posterior reactor Anammox (WO9807664 (A1)),
- 2) Realización conjunta de las dos etapas de la eliminación autótrofa de nitrógeno en un único reactor, este proceso ha recibido diferentes nombres:
 - o CANON: Complete Autotrophic Nitrite-removal Over Nitrite;
 - o OLAND: Oxygen Limited Nitrification Denitrification;
 - o DEMON o DEAMON para deammonification, etc.

Para que el proceso de nitrificación parcial (reacción aerobia) y el proceso Anammox (reacción anóxica) sucedan en un único reactor, la biomasa ha de crecer en forma de biopelícula. Al crecer de esa forma se crea un gradiente de concentraciones a lo largo de dicha biopelícula que permite tener una zona aerobia, la que está en contacto con el medio aireado, y una zona anóxica más interna (ver Figura 1).

La presente invención se propone como alternativa para solventar los problemas detectados en el campo de la técnica relacionado con el tratamiento de aguas residuales y la eliminación del nitrógeno que contienen, como son principalmente:

1. la lenta puesta en marcha del proceso debido al lento crecimiento de las bacterias anammox,
2. lo complicado que es evitar la oxidación de nitrito a nitrato, un proceso no deseado y que puede conllevar a la desaparición de las bacterias anammox del sistema puesto que compiten con éstas por el nitrito,
3. la baja eficiencia del mismo en cuanto a eliminación del residuo pues es complicado mantener altas tasas de eliminación de forma sostenida en el tiempo,
4. la necesidad de instalar dispositivos como por ejemplo hidrociclones para la selección, separación y purga de fangos (WO2011110905 (A1)).

Esta invención contempla un método de puesta en marcha y control de un proceso para eliminar el nitrógeno en un reactor denominado de Eliminación Autótrofa de Nitrógeno en el que se van a desarrollar biopelículas en las que los procesos se dan todos de forma simultánea. En el reactor, los procesos de nitrificación y desnitrificación tanto autótrofa como heterótrofa se dan de forma simultánea en el interior de la biopelícula (Figura 1). Controlando el aporte de una corriente de aire que contiene oxígeno al reactor, el tiempo de residencia hidráulico en la unidad biológica y la alcalinidad a la entrada del reactor es posible arrancar el sistema en pocos días y mantener la operación de forma estable a lo largo del tiempo con tasas de eliminación de nitrógeno por encima de 0,6 kg N/(m³ d).

Descripción general de la invención

La presente invención se refiere a un método de puesta en marcha y control de un proceso biológico para eliminar el nitrógeno contenido en aguas residuales mediante una etapa combinada de nitrificación y oxidación anaerobia del ión amonio (*Anammox*), en la que tiene lugar simultáneamente una reacción aerobia de nitrificación parcial del amonio contenido en el agua residual a nitrito con bacterias oxidantes y adición de oxígeno, y una reacción anóxica de producción de nitrógeno con bacterias autótrofas desnitrificantes del amonio y del nitrito, del filo Planctomycetes, estando ambas poblaciones bacterianas dispuestas en forma de biopelícula en un mismo reactor de tal forma que las bacterias oxidantes se encuentran en el exterior de la biopelícula en contacto con una zona aerobia dentro del reactor y las bacterias autótrofas en el interior de la biopelícula creando una zona anóxica, caracterizado por que en la puesta en marcha y operación del proceso el reactor que contiene la biopelícula de bacterias se alimenta con un flujo de las aguas residuales para a continuación inyectar una corriente de gas que contiene oxígeno, como puede ser una corriente de aire, al interior del mismo de forma continua hasta su parada, es decir se favorece la aireación en toda la etapa de reacción, manteniendo la dosis de oxígeno disuelto en el reactor a un nivel mayor de 0,6 mg/l. Para asegurar la estabilidad del proceso, se controla el aporte de aire u oxígeno al reactor, el tiempo de residencia hidráulico y la alcalinidad en la

alimentación de tal forma que el ratio $(\text{Alcalinidad}_{\text{entrada}} - \text{Alcalinidad}_{\text{salida}}) / (\text{Conductividad}_{\text{entrada}} - \text{Conductividad}_{\text{salida}})$ se mantiene idealmente por debajo de $13 \text{ mM}/(\text{mS}/\text{cm}^{25^\circ\text{C}})$. Para mantener una alta eficacia del proceso, la alcalinidad a la salida del reactor deberá estar entre el 5% y el 25% de la alcalinidad a la entrada del mismo (ver Figura 2).

A diferencia de otros procesos conocidos de eliminación de nitrógeno, que parten de la idea de que la cantidad de oxígeno que participa en el proceso debe ser controlada a niveles bajos para favorecer la desnitrificación del amonio y el nitrito, siempre por debajo de $0,5\text{-}0,6 \text{ mg O}_2/\text{l}$ (WO2007033393 (A1); WO0005176 (A1)), la presente invención demuestra que es posible trabajar con una aportación de aire u oxígeno alta al interior del reactor, por ejemplo manteniendo la aireación en toda la etapa de reacción, de tal forma que se consigue acelerar la puesta en marcha del proceso.

En general, en el estado de la técnica se trabaja a bajas concentraciones de oxígeno en el medio líquido para proteger a las bacterias anammox y evitar que se vean inhibidas por oxígeno y/o nitrito, además con esta medida se intenta minimizar el crecimiento de las bacterias nitrito oxidantes ya que éstas, en líneas generales, tienen menor afinidad por el oxígeno que las bacterias oxidantes de amonio. Sin embargo, la estrategia que se plantea en el desarrollo de esta invención consiste en favorecer el crecimiento de las bacterias oxidantes de amonio ya que éstas producen un sustrato necesario para el desarrollo de bacterias anammox: el nitrito y además consumen oxígeno y por lo tanto evitan el paso de éste hacia las capas anóxicas internas de la biopelícula.

La estrategia del método de puesta en marcha y control consiste en desarrollar una población oxidante de amonio, manteniendo altas concentraciones de oxígeno y bajando el TRH hasta que se acumula nitrito en el reactor, y se basa en la inoculación con biomasa que contenga bacterias anammox.

Para que el proceso de nitrificación parcial (reacción aerobia) y el proceso *Anammox* (reacción anóxica) tengan lugar a la vez en un único reactor, la biomasa ha de crecer en forma de biopelícula. Al crecer de esa forma se crea un gradiente de concentraciones a lo largo de dicha biopelícula que permite tener una zona aerobia, la que está en contacto con el medio aireado, y una zona anóxica más interna. Para que la biomasa se desarrolle en forma de biopelícula, debe promoverse el crecimiento bacteriano en forma de agregados o gránulos (controlando las condiciones hidrodinámicas en el medio líquido de reacción; ver Figura 1).

Al trabajar con biopelículas, a diferencia de la biomasa en suspensión, la transferencia externa al transporte genera una capa límite que hace disminuir la concentración de oxígeno en la superficie de la biopelícula y se genera un gradiente de concentraciones a lo largo de la misma. Por lo tanto las concentraciones medidas en la fase líquida difieren de las concentraciones obtenidas en el interior de la biopelícula. De ahí que en esta invención se proponga controlar el proceso a través de ratios tales como el ratio $\text{Alcalinidad}_{\text{consumida}} / \Delta \text{Conductividad}$ $((\text{Alcalinidad}_{\text{entrada}} - \text{Alcalinidad}_{\text{salida}}) / (\text{Conductividad}_{\text{entrada}} - \text{Conductividad}_{\text{salida}}))$. Al trabajar con biopelículas, la transferencia de materia entre las diferentes fases (gas/líquido/sólido) tiene una influencia significativa en la velocidad global de cada uno de los procesos bacterianos. El ratio mencionado $\text{Alcalinidad}_{\text{consumida}} / \Delta \text{Conductividad}$ es el parámetro más relevante a la hora de controlar la eficiencia del proceso, por encima de parámetros como el pH (WO2007033393 (A1)) o la concentración de nitrito (WO2011061084 (A1)) como se ha venido haciendo hasta ahora.

Se ha comprobado que el método de puesta en marcha y control del proceso que aquí se describe consigue que porcentajes superiores al 80% del nitrógeno alimentado en forma de amonio, que está contenido en una corriente de aguas residuales, sea eliminado en forma de nitrógeno gaseoso. De hecho, al comparar este método con un proceso convencional de nitrificación-desnitrificación, se ha comprobado que el primero consume 60% menos de oxígeno, no requiere la presencia de materia orgánica, emite menos CO_2 y produce menos del 10% de lodo que el segundo método.

Para llevar a cabo el método descrito se emplea de forma ideal un sistema que comprende un reactor en el que se van a desarrollar biopelículas en las que los procesos implicados en la eliminación de nitrógeno se dan todos de forma simultánea. En el reactor, los procesos de nitrificación y desnitrificación tanto autótrofa como heterótrofa se dan de forma simultánea en el interior de la biopelícula (Ver Figura 1). Controlando el aporte de la corriente de gas con oxígeno al medio líquido, el tiempo de residencia hidráulico y el ratio $\text{Alcalinidad}_{\text{consumida}} / \Delta \text{Conductividad}$ es posible arrancar el sistema en pocos días y mantener la operación de forma estable a lo largo del tiempo con tasas de eliminación de nitrógeno por encima de $0,6 \text{ kg N}/(\text{m}^3 \text{ d})$.

Para un mejor rendimiento del proceso sobre el que se aplica el método de puesta en marcha y control, éste puede ser llevado a cabo (aunque no de manera indispensable) en un reactor operado en régimen discontinuo, es decir el reactor se opera en ciclos que constan de diferentes etapas de alimentación del reactor, aireación, decantación y vaciado, antes de volver a ponerlo en funcionamiento. El sistema está dotado de un sistema de control que permite elegir la duración de cada una de las etapas que conforman el ciclo de operación.

Es importante garantizar elevados tiempos de residencia celulares en el reactor ya que las bacterias autótrofas tienen lenta velocidad de crecimiento, especialmente las bacterias anammox con tiempos de duplicación en torno

a 10 días, y por lo tanto este es el valor mínimo que ha de garantizarse en el reactor. La separación de la biomasa se hace durante la etapa de sedimentación o decantación. Los gránulos obtenidos en el proceso decantan a gran velocidad (velocidad superior a 1 m/h) ya que pueden alcanzar 1 ó 2 mm de diámetro lo que permite una óptima separación sólido-líquido.

Deben medirse y controlarse diferentes parámetros en la línea de tratamiento para garantizar una adecuada aplicación del proceso como son principalmente: la alcalinidad, la conductividad del medio líquido, la concentración de oxígeno disuelto en el reactor y el TRH. Se desaconseja la medida mediante electrodos selectivos de las concentraciones de amonio, nitrito y nitrato debido a la elevada concentración de sales en el medio líquido, lo que impide una medida fiable de los iones en cuestión. Dichos parámetros se controlan mediante medios convencionales conocidos en el campo (Figura 3): caudalímetros para la determinación de caudal de aire y agua, medidores de nivel, sondas de conductividad, sonda de oxígeno disuelto, analizador externo de alcalinidad y válvula reguladora de caudal de aire. A través de estos elementos y con diversos variadores de frecuencia colocados en la bomba de alimentación y la soplante se puede regular fácilmente el aporte de oxígeno/aire al reactor, el TRH y la relación alcalinidad/amonio en el reactor, los únicos tres parámetros necesarios para el control de la estabilidad del proceso.

Otro objeto de la invención lo constituye la aplicación del método de puesta en marcha y control del proceso de eliminación de amonio aquí descrito en la depuración de efluentes de digestores anaerobios, de tal forma que puede aplicarse en todas aquellas plantas depuradoras (tanto municipales como industriales) en las que hubiese un digestor anaerobio de este tipo. Concretamente, el proceso puede aplicarse a la línea de tratamiento de la corriente de lodos o fangos de retorno de una EDAR. Esta corriente corresponde al escurrido de la corriente de salida del digestor anaerobio de lodos, que retornan en el sistema al comienzo del proceso de depuración.

Descripción detallada de la invención

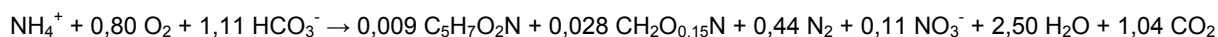
En una realización particular del método, la corriente de gas que contiene oxígeno es una corriente de aire. En otra realización, la corriente de gas es una corriente exclusivamente de oxígeno.

Preferentemente, los gránulos que forman la biopelícula de bacterias tienen un diámetro comprendido entre 0,3 y 3,0 mm, incluidos ambos límites. También de manera preferente, la biopelícula crece sobre un soporte dispuesto en el interior del reactor.

De manera preferida, el caudal de gas que contiene oxígeno, como puede ser una corriente de aire, que se inyecta al interior del reactor está comprendido entre 20 y 100 m³ aire/kg N_{eliminada}. También preferentemente, la dosis o concentración de oxígeno disuelto que se mantiene en el interior del reactor durante el proceso está comprendido entre 0,6-4,0 mg/l. También preferentemente, la concentración de oxígeno disuelto es mayor a 0,8 mg/l, por lo que en el caso más preferido dicha concentración está comprendida entre 0,8 mg/l y 4 mg/l.

Las variables sobre las que se puede actuar en el presente método son la concentración de oxígeno disuelto, el tiempo de residencia hidráulico (TRH) y el ratio alcalinidad/amonio (NH₄⁺) a la salida del reactor. Cuando el parámetro $\text{Alcalinidad}_{\text{consumida}}/\Delta\text{Conductividad}$ excede 13 mM/(mS/cm^{25°C}) y se sitúa entre 13 y 15 se han de tomar medidas correctoras para devolver el sistema a un estado estable, esas medidas pudiendo consistir preferentemente en modificar el aporte de la corriente de gas con oxígeno al reactor y el TRH de tal forma que se aumente la velocidad de reacción de las bacterias oxidantes de amonio y se disminuya la velocidad de reacción de las bacterias oxidantes de nitrito (ver Figura 2). Si con esta medida no se consigue devolver el ratio a un valor inferior a 13 mM/(mS/cm^{25°C}) y si incluso aumenta, por ejemplo por encima de 15, entonces es preferible y muy recomendable aumentar el ratio alcalinidad/NH₄⁺ en el reactor a un valor mayor o igual a 1 mmol IC/mmol N añadiendo a la alimentación una fuente externa de alcalinidad, incrementándose así el ratio $\text{Alcalinidad}_{\text{consumida}}/\Delta\text{Conductividad}$.

De manera muy preferida, la estequiometría global del proceso objeto de protección, combinando la nitrificación parcial con una etapa *Anammox*, es la siguiente:



El método de puesta en marcha y control del proceso de eliminación de nitrógeno aquí descrito puede llevarse a cabo a una temperatura comprendida entre 10 °C y 40 °C, incluidos ambos límites, siendo la temperatura más preferentemente de 30 °C.

Preferentemente, el método comprende además una etapa inicial de alimentación anóxica para garantizar una eliminación heterótrofa de nitrógeno aprovechando la materia orgánica biodegradable disponible en el agua a tratar.

En una realización del método, que se atiene a lo comentado en el proceso esencial, primero se procede a la alimentación del reactor con el flujo de aguas residuales, tras lo cual se comienza la inyección de la corriente de

gas que contiene oxígeno, como puede ser aire, al reactor (ver Ejemplo 2). En otra realización del proceso, la alimentación del flujo de aguas residuales no se para al comenzar la inyección de la corriente de aire, sino que continúa también durante toda la etapa de aireación (ver Ejemplo 1).

- 5 En una realización muy preferida de la invención, el método comprende además una etapa de pretratamiento del flujo de aguas residuales empleado en el mismo, que consiste en almacenar y laminar el agua a tratar y decantar los sólidos en suspensión presentes en dicha agua antes de su entrada en el reactor.

Para llevar a cabo el método descrito, se emplea de forma ideal un sistema compuesto por dos unidades:

- 10
1. el reactor definido anteriormente, conectado en su entrada a
 2. un tanque de homogeneización dotado de baffles tal y como se muestra en una realización preferente en la Figura 3. Este tanque tiene dos funciones, por un lado laminar el caudal de entrada y además, sirve para decantar los sólidos en suspensión presentes en el agua a tratar ya que estos sólidos no son
- 15 deseados en el posterior reactor.

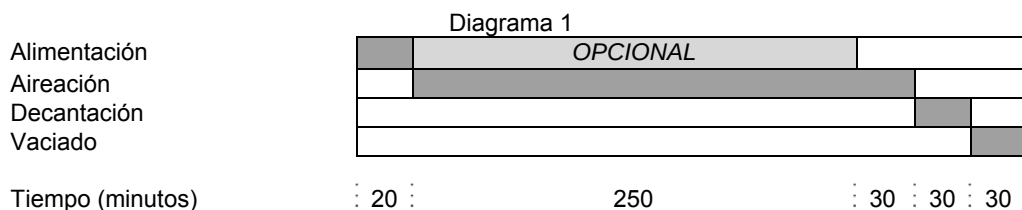
Básicamente, la segunda unidad consiste en un tanque pulmón dotado de unas pantallas deflectoras de tal forma que la entrada de sólidos en suspensión sea mínima en el reactor. Este tanque permite laminar el caudal de agua a tratar, lo que permite independizar el funcionamiento de este proceso del proceso global en el que se integra, como puede ser con respecto a la operación del sistema de deshidratación de una planta EDAR. Su función básica es garantizar el aporte de agua a tratar en el reactor y además permite retirar sólidos decantados a través de la válvula de purga situada en la parte inferior del mismo.

25 La primera unidad es el reactor, que preferentemente es un reactor granular de tipo discontinuo. Más preferentemente todavía, se trata de un reactor que es operado en ciclos. El ciclo se divide en las siguientes etapas: alimentación del reactor, operación mediante aireación y parada con decantación y vaciado, antes de volver a ponerlo en funcionamiento.

30 El reactor se opera preferentemente de forma discontinua de tal forma que la duración de la etapa de alimentación puede variar del 1 al 75 % del tiempo total del ciclo. La duración de la primera fase de alimentación en condiciones anóxicas se ajusta para fomentar una desnitrificación heterótrofa inicial aprovechando el nitrato formado en el ciclo anterior y puede ir del 1 al 20 % del tiempo total del ciclo. La aireación ocupa la mayor parte del ciclo y ocupa preferentemente el 75 % del tiempo total del ciclo. Sin embargo, esa duración se puede ajustar y puede variar en función de las necesidades de aireación del agua a tratar.

35 El tiempo de decantación y vaciado se fija en función de la velocidad de decantación requerida en el proceso, el valor mínimo para esa velocidad es preferentemente de 1 m/h, de tal forma que todo aquel floculo/gránulo/partícula que no decante a esa velocidad es retirado del sistema.

40 En definitiva, cuando el proceso es llevado a cabo en un reactor operado en régimen discontinuo, el reactor se opera en ciclos, pudiendo la duración de cada ciclo variar en función de la carga a tratar, así como de la duración de cada una de las etapas del ciclo. Una duración adecuada del ciclo puede ser por ejemplo de 6 horas.



45 En un ciclo preferido de 6 horas, la alimentación dura entre 5 y 270 minutos (del 1 al 75 % del tiempo del ciclo). El ciclo se dota preferentemente de una etapa inicial de alimentación anóxica para garantizar una eliminación heterótrofa de nitrógeno aprovechando la materia orgánica biodegradable disponible en el agua a tratar. Preferentemente, la inyección de la corriente de gas que contiene el oxígeno (por ejemplo, aire) al interior del reactor tiene una duración mayor que la de alimentación, de tal forma que se establece una etapa adicional de

50 aireación sin alimentación para efectos de control del proceso. En un ciclo de 6 horas, la duración total de la inyección de aire es como máximo de 280 minutos. Posteriormente, se procede a la decantación y vaciado del reactor.

55 En una realización preferida, los datos que envían las sondas de medición de los parámetros, que obviamente en el caso preferido en que se incluye la etapa de pretratamiento están también dispuestos en la unidad diseñada para tal fin, son registrados mediante un sistema de control, optimizando así el funcionamiento del proceso para garantizar la eliminación de un mínimo de un 80% del nitrógeno aportado. Preferentemente, el control del método está automatizado. En función de los valores registrados por las sondas dispuestas en el reactor, el sistema de

control actúa para optimizar el funcionamiento de la planta sobre la bomba de alimentación al reactor y sobre la soplante.

- 5 Como se ha dicho, de manera preferida el flujo de aguas residuales es una corriente proveniente de un digestor anaerobio. Más preferentemente todavía, dicho flujo corresponde a una corriente de escurrido de fangos de la línea de retorno de una planta de depuración EDAR. En otra realización, el flujo de aguas residuales corresponde al efluente de un digestor anaerobio aplicado a aguas industriales del sector conservero.

10 Descripción de las figuras

Figura 1.- Esquema ilustrativo de un gránulo de la biopelícula formada por las bacterias oxidantes de amonio (BOA) y las bacterias Anammox (AMX) en el interior del reactor, y su papel en los procesos de nitrificación parcial y oxidación anaerobia de amonio. Puede observarse como las bacterias oxidantes tienden a disponerse en el exterior del gránulo, en contacto con la zona aerobia que se forma en el reactor como consecuencia de la inyección de aire, mientras que las bacterias Anammox se disponen en el interior del gránulo, es decir en la zona anóxica en la que producen nitrógeno gas. Se representan también las bacterias heterótrofas (HET) susceptibles de eliminar parte del nitrato formado por las bacterias anammox cuando el efluente a tratar dispone de materia orgánica biodegradable. Finalmente, se representa el proceso de oxidación de nitrito a nitrato llevado a cabo por bacterias oxidantes de nitrito (BON), proceso que ha de evitarse.

Figura 2.- Acciones correctivas para devolver el sistema a las condiciones óptimas de operación controlando el tiempo de residencia hidráulico (TRH), el aporte de oxígeno a través de la concentración de oxígeno disuelto (OD) y la alcalinidad en la alimentación.

Figura 3.- Diagrama de flujo del método en el que se esquematizan los dos tanques necesarios para llevar a cabo el proceso, el tanque de homogeneización y el reactor.

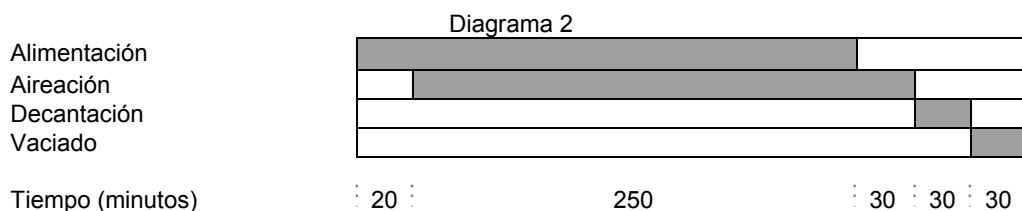
1. Tanque de homogeneización.
2. Efluente de digestión anaerobia.
3. Soplante para inyección de la corriente de aire ú oxígeno.
4. Reactor ELAN.
5. Cabecera de planta.
6. Dispositivo de inyección de alcalinidad externa (por ejemplo NaHCO_3).
7. Sensor/indicador de caudal.
8. Sensor/indicador de nivel.
9. Sensor/indicador de conductividad.
10. Sensor/indicador de Oxígeno.
11. Medidor de alcalinidad.
12. Controlador/variador de frecuencia.
13. Válvula de control de inyección de la corriente de aire.

Figura 4.- Evolución de los parámetros operacionales durante la puesta en marcha del proceso de eliminación autótrofa de Nitrógeno.

45 Ejemplos

Ejemplo 1. Puesta en marcha del proceso de eliminación de amonio en un reactor discontinuo instalado en una EDAR municipal para tratar el escurrido de centrífugas de deshidratación de fango digerido.

La puesta en marcha de una planta piloto operada en la EDAR municipal de Vigo se llevó a cabo siguiendo el método descrito en la presente invención, alimentando el reactor ELAN de acuerdo con el ciclo siguiente:



En la Tabla 1, se detallan los intervalos de concentraciones obtenidos en el escurrido del sistema de deshidratación de fango digerido medidas en la fase líquida:

Tabla 1. Análisis de los efluentes de las centrifugas de deshidratación de lodo anaerobio.

Conductividad mS/cm	NH ₄ ⁺ mg N/L	Alcalinidad mM
5,4 – 7,9	541 – 643	35 – 60

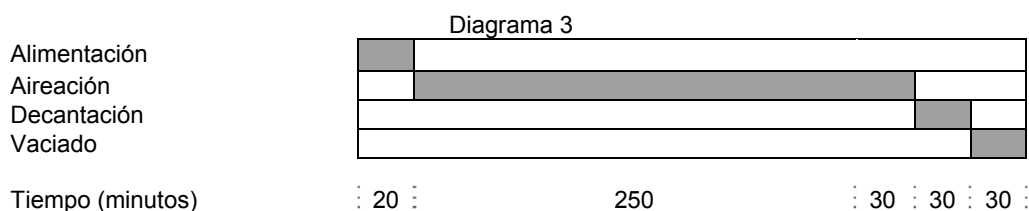
La concentración de oxígeno disuelto se ha mantenido durante todo el ciclo entre 2 y 4 mg/L, y la aireación se ha mantenido durante el 75% del ciclo, de esta forma se ha acelerado la puesta en marcha del proceso. En apenas dos meses de operación se han logrado tasas de eliminación de nitrógeno de 0,8 g N/(L d) partiendo de tasas iniciales prácticamente nulas y se ha multiplicado por 5 la cantidad de biomasa en el reactor (Figura 4).

Este estudio demostró por lo tanto que es posible tratar la corriente de retorno del digestor de lodos con un proceso de eliminación autótrofa de nitrógeno que combina los procesos de nitrificación parcial y Anammox en una unidad sobre el que se aplica el método de puesta en marcha y control descrito aquí.

La operación del método objeto de interés, en este caso en un reactor granular discontinuo presenta varias ventajas frente al proceso en dos etapas: una rápida puesta en marcha, mayor eficacia de eliminación, mayor simplicidad y robustez del tratamiento. La robustez está ligada al crecimiento bacteriano en forma de biopelícula, las bacterias más sensibles: las anammox están protegidas por una capa de varios cientos de micras de bacterias oxidantes de amonio.

Ejemplo 2.- Puesta en marcha y control de un proceso de eliminación de nitrógeno de una corriente de fangos de un digestor anaerobio mediante el método objeto de la invención.

Este ejemplo muestra la aplicación del método objeto de la patente en la EDAR de Guillarei en Tui. En este caso, el ciclo implementado fue el siguiente:



En la Tabla 2, se muestran los datos operacionales medios obtenidos durante tres meses de operación operando de la forma descrita en la presente invención. Se observa que el porcentaje de eliminación de nitrógeno fue del 82% sin oxidación de nitrito a nitrato.

Tabla 2. Caracterización de las corrientes de entrada y salida del reactor airlift. Valores medios de tres meses de operación.

Parámetros medidos en el reactor		
Temperatura reactor	°C	27
Conductividad _{entrada}	mS/cm	9,2
Conductividad _{salida}	mS/cm	2,5
Alcalinidad _{entrada}	mg IC/L	973
Alcalinidad _{salida}	mg IC/L	105
Concentración de oxígeno disuelto	mg/L	2,2
HRT	días	1,5
Δalcalinidad/Δconductividad	mM/(mS/cm ^{25°C})	11,8
Balances de nitrógeno		
NH ₄ entrada	mg N/L	1198
NH ₄ salida	mg N/L	139
NO ₂ salida	mg N/L	2
NO ₃ salida	mg N/L	79
ΔN (eliminación de nitrógeno)	mg N/(L d)	553
Porcentaje de eliminación de nitrógeno		82%

El sistema de control propuesto en la invención permitió la operación de forma estable del reactor durante la operación del mismo manteniendo velocidades de eliminación de nitrógeno de $0,6 \text{ kg N}/(\text{m}^3 \text{ d})$ y porcentajes de eliminación de nitrógeno superiores al 80%.

REIVINDICACIONES

1. Un método de puesta en marcha y control de un proceso biológico para eliminar el nitrógeno contenido en aguas residuales mediante una etapa combinada de nitrificación y oxidación anaerobia del ión amonio, en la que tiene lugar simultáneamente una reacción aerobia de nitrificación parcial del amonio contenido en el agua residual a nitrito con bacterias oxidantes y adición de oxígeno, y una reacción anóxica de producción de nitrógeno con bacterias autótrofas desnitrificantes del amonio y del nitrito, del filo Planctomycetes, estando ambas poblaciones bacterianas dispuestas en forma de biopelícula en un mismo reactor de tal forma que las bacterias oxidantes se encuentran en el exterior de la biopelícula en contacto con una zona aerobia dentro del reactor, y las bacterias autótrofas en el interior de la biopelícula creando una zona anóxica, caracterizado por que:
 - en la puesta en marcha y operación del proceso, el reactor que contiene la biopelícula de bacterias se alimenta con un flujo de las aguas residuales para a continuación inyectar una corriente de gas que contiene oxígeno al interior del mismo de forma continua hasta su parada, manteniendo la dosis de oxígeno disuelto en el reactor a un nivel mayor de 0,6 mg/l, y
 - durante la operación del proceso se controla el aporte de la corriente de gas que contiene oxígeno al reactor, el tiempo de residencia hidráulico y la alcalinidad en la alimentación, de tal forma que el ratio $(\text{Alcalinidad}_{\text{entrada}} - \text{Alcalinidad}_{\text{salida}}) / (\text{Conductividad}_{\text{entrada}} - \text{Conductividad}_{\text{salida}})$ se mantiene por debajo de 13 mM/(mS/cm^{25°C}) y la alcalinidad a la salida del reactor se mantiene entre el 5% y el 25% de la alcalinidad a la entrada.
2. El método según la reivindicación 1, donde la corriente de gas que contiene el oxígeno es una corriente de aire o una corriente exclusivamente de oxígeno.
3. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde cuando el parámetro $(\text{Alcalinidad}_{\text{entrada}} - \text{Alcalinidad}_{\text{salida}}) / (\text{Conductividad}_{\text{entrada}} - \text{Conductividad}_{\text{salida}})$ excede 13 mM/(mS/cm^{25°C}) y se sitúa entre 13 y 15 se modifica el aporte de aire/oxígeno al reactor y el tiempo de residencia hidráulico de tal forma que se aumenta la velocidad de reacción de las bacterias oxidantes de amonio y se disminuye la velocidad de reacción de las bacterias oxidantes de nitrito.
4. El método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde cuando el parámetro $(\text{Alcalinidad}_{\text{entrada}} - \text{Alcalinidad}_{\text{salida}}) / (\text{Conductividad}_{\text{entrada}} - \text{Conductividad}_{\text{salida}})$ supera el valor de 15 mM/(mS/cm^{25°C}), se añade una fuente de alcalinidad externa en la alimentación al reactor para incrementar el ratio $\text{alcalinidad}/\text{NH}_4^+$ en dicho reactor.
5. El método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde las bacterias están dispuestas en la biopelícula en forma de gránulos.
6. El método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la biopelícula crece sobre un soporte dispuesto en el interior del reactor.
7. El método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el caudal de la corriente de gas que contiene oxígeno que se inyecta al interior del reactor está comprendido entre 20 y 100 m³ aire/kg N alimentado.
8. El método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la concentración de oxígeno disuelto que se mantiene en el interior del reactor durante el proceso está comprendido entre 0,6-4,0 mg/l.
9. El método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la estequiometría global es la siguiente:

$$\text{NH}_4^+ + 0,80 \text{O}_2 + 1,11 \text{HCO}_3^- \rightarrow 0,009 \text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{N} + 0,028 \text{CH}_2\text{O}_{0,15}\text{N} + 0,44 \text{N}_2 + 0,11 \text{NO}_3^- + 2,50 \text{H}_2\text{O} + 1,04 \text{CO}_2$$
10. El método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la temperatura en el interior del reactor está comprendida entre 5°C y 40°C, incluidos ambos límites.
11. El método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el reactor es un reactor granular de tipo discontinuo.
12. El método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde tras la parada del reactor se procede al decantado y vaciado del mismo.
13. El método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde se comienza la inyección de la corriente de gas que contiene oxígeno al interior del reactor tras la alimentación del reactor con el flujo de aguas residuales.
14. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, donde la alimentación del flujo de aguas

residuales continúa durante toda la acción de inyección de la corriente de gas que contiene oxígeno al interior del reactor.

- 5 **15.** El método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la etapa de alimentación del flujo de las aguas residuales ocupa desde un 1% hasta un 75% del ciclo de operación del reactor.
- 16.** El método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el aporte de la corriente de gas que contiene oxígeno se hace de forma continuada durante un periodo que ocupa el 75% del ciclo de operación.
- 10 **17.** El método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el flujo de las aguas residuales se lamina, y se decantan y retiran los sólidos presentes en dicho flujo mediante un tanque de homogeneización, antes de entrar al reactor.
- 15 **18.** El método según la reivindicación anterior, donde en el reactor se controlan los siguientes parámetros mediante sondas, equipos de medición y caudalímetros: concentración de oxígeno disuelto, alcalinidad, conductividad, caudal de agua residual, nivel, temperatura y caudal de aire/oxígeno aportado.
- 20 **19.** El método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde al principio del proceso se elimina de forma heterótrofa parte del nitrato producido por las bacterias annamox al llevar a cabo una alimentación en condiciones anóxicas, mediante la materia orgánica biodegradable disponible en el flujo de aguas residuales.
- 25 **20.** El método según la reivindicación anterior, donde la medición de los parámetros es registrada mediante un sistema de control automatizado, que actúa sobre el tiempo de residencia hidráulico, el aporte de aire/oxígeno al reactor y la alcalinidad a la entrada del reactor.
- 21.** El método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el flujo de aguas residuales es una corriente proveniente de un digestor anaerobio.
- 30 **22.** El método según la reivindicación anterior, donde el flujo de aguas residuales corresponde a una corriente de escurrido de fangos de la línea de retorno de una planta de depuración EDAR.
- 23.** El método según la reivindicación 21, donde el flujo de aguas residuales corresponde al efluente de un digestor anaerobio aplicado a aguas industriales del sector conservero.

35

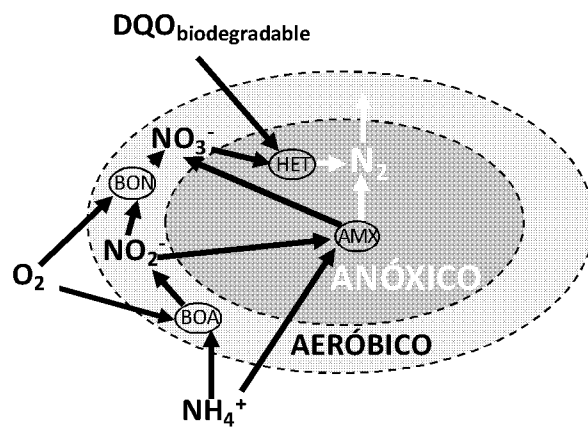


FIG. 1

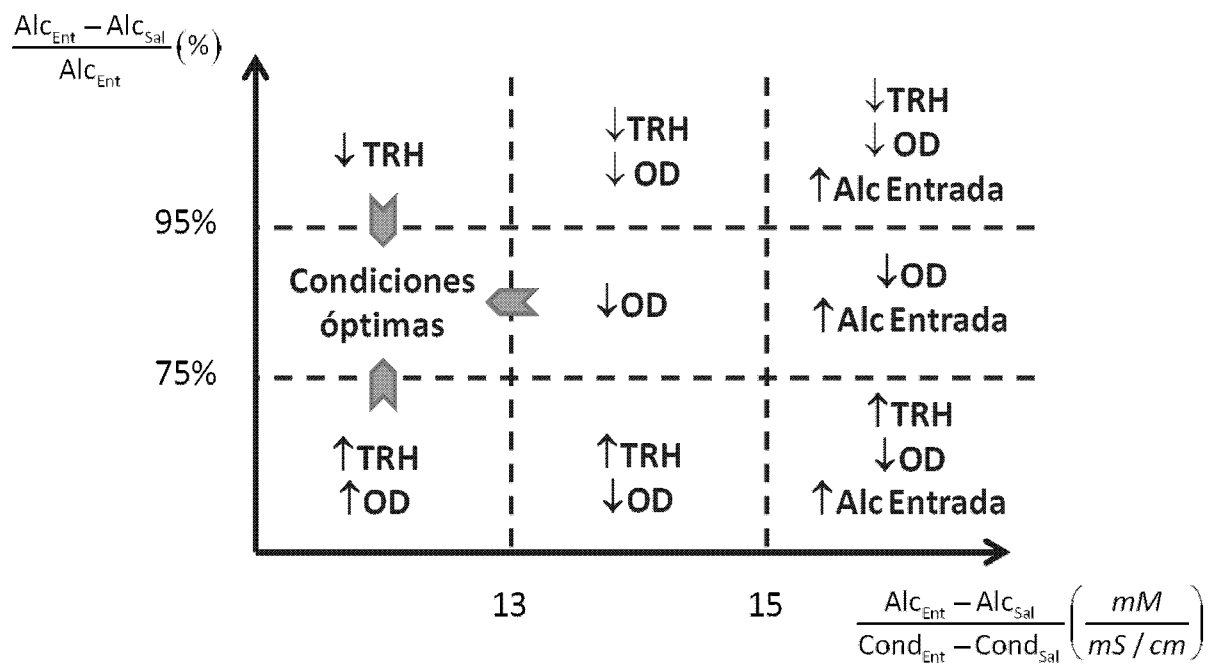


FIG. 2

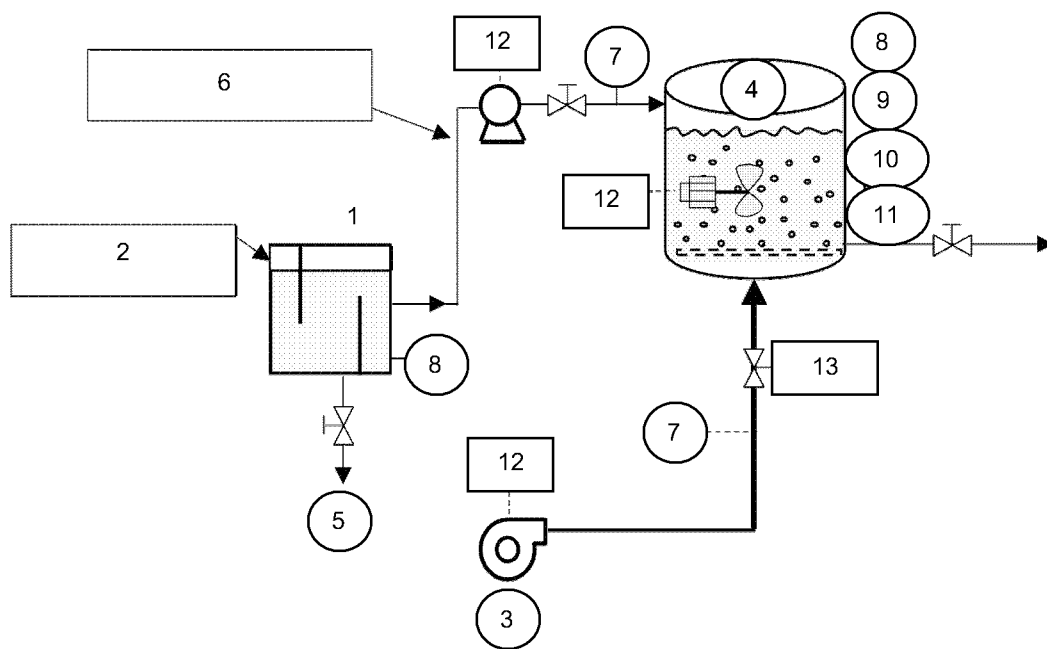


FIG. 3

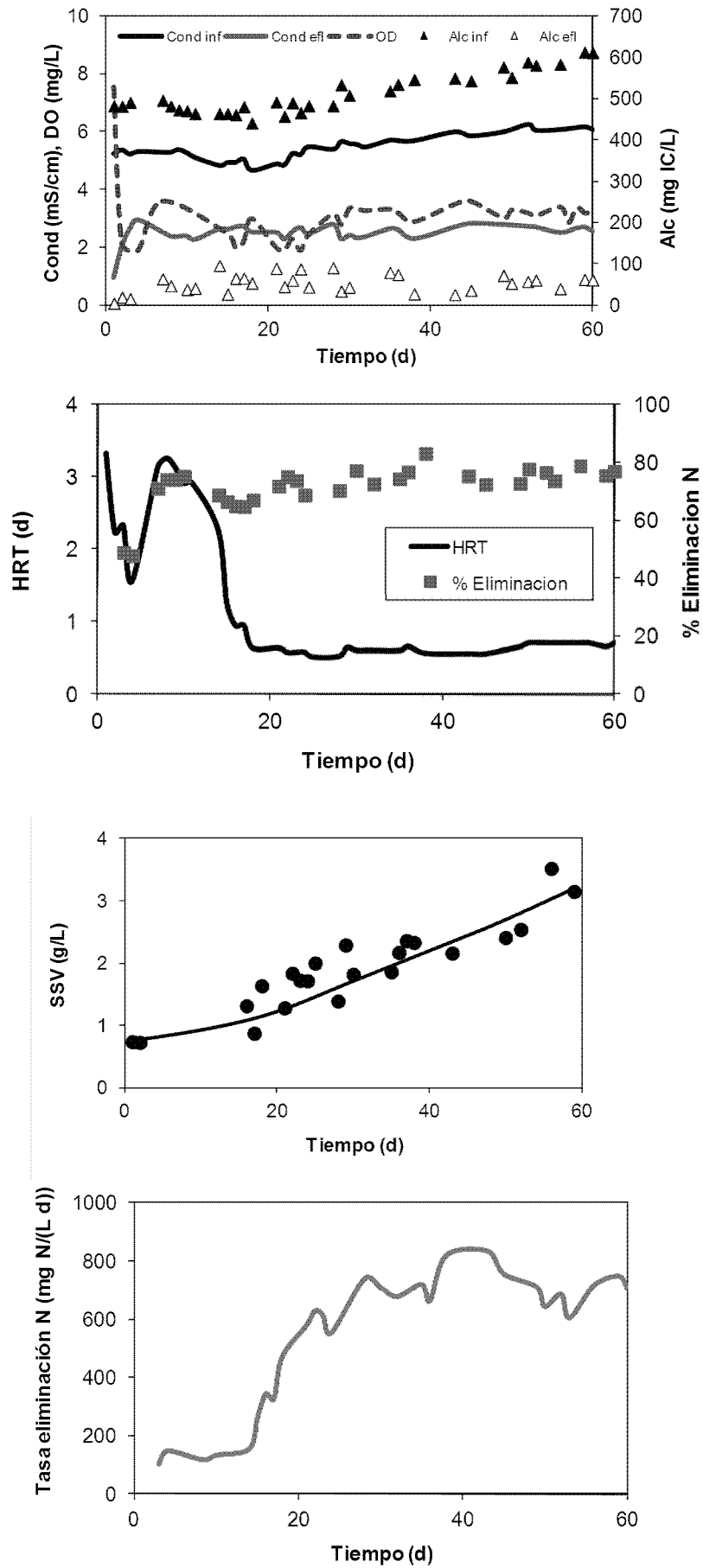


FIG. 4



- ②① N.º solicitud: 201231912
②② Fecha de presentación de la solicitud: 07.12.2012
③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	CHO, S. et al. Development of a simultaneous partial nitrification and anaerobic ammonia oxidation process in a single reactor. Bioresource Technology. 10.08.2010. Vol: 102 No: 2 Páginas: 652-659 ISSN 0960-8524 Doi: 10.1016/j.biortech.2010.08.031.	1-23
A	JOSS, A. et al. Full-Scale Nitrogen Removal from Digester Liquid with Partial Nitritation and Anammox in One SBR. Environmental Science & Technology. Julio 2009. VOL: 43 No: 14 Páginas: 5301-5306. ISSN 0013-936X Doi: .10.1021/es900107w.	1-23
A	AHN et al. Sustainable nitrogen elimination biotechnologies: A review. Process Biochemistry. Agosto 2006. VOL: 41 No: 8. Páginas: 1709-1721. ISSN 1359-5113.	1-23
A	LAN, C-J. et al. Development of simultaneous partial nitrification, anammox and denitrification (SNAD) process in a sequential batch reactor. Bioresource Technology. 04.11.2010. VOL: 102 No: 9 Páginas: 5514-5519. ISSN 0960-8524 Doi: 10.1016/j.biortech.2010.11.024.	1-23
A	LI, Z. et al. High-rate partial nitrification treatment of reject water as a pretreatment for anaerobic ammonium oxidation (anammox). Bioresource Technology. Febrero 2011. VOL: 102 No: 4 Páginas: 3761-3767. ISSN 0960-8524(print) ISSN 1873-2976(electronic) Doi: 10.1016/j.biortech.2010.12.008. Resumen recuperado de la base de datos BIOSIS. Recuperado de EPOQUE. Número de acceso: PREV201100154409.	1-23
A	LI, H. et al. Fast start-up of ANAMMOX reactor: Operational strategy and some characteristics as indicators of reactor performance. Desalination. 01.02.2012. VOL: 286. Páginas: 436-441. ISSN 0011-9164 (print). Doi:10.1016/j.desal.2011.11.038.	1-23

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 nº:

Fecha de realización del informe
20.11.2013

Examinador
E. M. Ulloa Calvo

Página
1/5

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C02F3/30 (2006.01)**C02F3/02** (2006.01)**C02F101/16** (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C02F

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, NPL, BIOSIS, INSPEC, COMPDX, XPESP, XPESP2, XPOAC, XPT

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 20.11.2013

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-23	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 1-23	SI
	Reivindicaciones	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	CHO, S. et al.	10.08.2010
D02	JOSS, A. et al.	07.2009
D03	AHN et al.	08.2006
D04	LAN, C-J. et al.	04.11.2010
D05	LI, Z. et al.	02.2011
D06	LI, H. et al.	02.2012

La solicitud describe un método de puesta en marcha y control de un proceso biológico para eliminar nitrógeno en aguas residuales mediante la combinación en un mismo reactor de nitrificación parcial y el proceso ANAMMOX.

El documento D01 se refiere a un proceso de tratamiento de aguas residuales en un único reactor.

El documento D02 relata el tratamiento conjunto nitrificación parcial/proceso Anammox en un reactor secuencial discontinuo tomando como medidas de control, entre otros, la conductividad.

El documento D03 recopila distintos métodos empleados hasta el momento para eliminar nitrógeno de aguas residuales.

El documento D04 determina una nueva fórmula de tratamiento de aguas residuales contaminadas con nitrógeno y materia orgánica mediante un proceso de nitrificación parcial/Anammox/desnitrificación (proceso SNAD) realizado en un reactor secuencial discontinuo (SBR).

El documento D05 anticipa la medición del oxígeno disuelto y del ratio alcalinidad/NH₄⁺ en reactores de nitrificación parcial previo al paso a un reactor Anammox.

El documento D06 establece qué factores influyen para conseguir una rápida puesta en marcha de reactores Anammox para el tratamiento de aguas residuales, entre los que está la medición de la conductividad así como del oxígeno disuelto.

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración**NOVEDAD Y ACTIVIDAD INVENTIVA (ART. 6.1 Y 8.1 L.P.)**

La solicitud describe un método de puesta en marcha y control de un proceso biológico para eliminar nitrógeno en aguas residuales mediante la combinación en un mismo reactor de nitrificación parcial y el proceso ANAMMOX, estando las bacterias implicadas en forma de biopelícula, las oxidantes en el exterior y las anóxicas autótrofas hacia el interior. La puesta en marcha consiste en la inyección de una corriente de gas que contiene oxígeno, manteniendo la concentración de oxígeno en el reactor por encima de 0.6 mg/l, así como el control de TRH, la alcalinidad y la conductividad, de forma que se controle la disminución de alcalinidad dentro de unos límites (alcalinidad a la salida entre un 5-25% respecto a la entrada) así como un ratio $\Delta\text{alcalinidad}/\Delta\text{conductividad}$ por debajo de 13mM/(mS/cm25°C).

La eficiente puesta en marcha de este tipo de reactores en un hito a solventar en el actual estado de la técnica, de cara a su empleo más eficiente en la industria.

Varios documentos hablan del empleo de reactores en los que se dan estos mismos procesos, algunos de ellos manteniendo una concentración de oxígeno disuelto por encima de 0.6 mg/l, así como controlando el TRH.

El documento D01 se refiere a un proceso de tratamiento de aguas residuales en un único reactor, combinando la nitrificación parcial así como el proceso ANAMMOX y controlando la aportación de oxígeno, el pH y el TRH así como los valores de amonio, nitrito y nitrato a la entrada y salida del reactor, de cara a establecer la cantidad de nitrógeno eliminado. Utiliza dos reactores, uno para cada tipo de prueba, y la puesta en marcha en un caso se inicia mediante la nitrificación parcial, en un proceso aireado (estableciéndose primero bacterias oxidantes) al que se va reduciendo el oxígeno disuelto para favorecer el crecimiento de bacterias Anammox (reactor I), en cuyo caso se forman gránulos con las bacterias Anammox en el interior y las oxidantes en la superficie, y en otro caso se inicia con un proceso anóxico en el que se desarrollan bacterias Anammox para gradualmente inyectar oxígeno y favorecer la aparición de las oxidantes (reactor II), en cuyo caso los gránulos se establecen sin esa configuración en capas. Ambos reactores mantienen una concentración de OD de alrededor de 2 mg/l. Apunta la dificultad que tiene la puesta en marcha y control de este tipo de procesos para mantenerlos de forma estable.

El documento D02 habla del mismo proceso conjunto realizado en un reactor secuencial discontinuo (SBR) manteniendo una concentración de oxígeno disuelto menor a 1mg/l y midiendo de forma continua la cantidad de amonio así como la conductividad, todo ello encaminado a una puesta en marcha y control del proceso adecuada. Introduce de forma novedosa nuevas formas de control del proceso alternativas, utilizando sensores online que miden el amonio, pH, oxígeno disuelto, flujo de aire a suministrar a la unidad de aireación, temperatura y conductividad, así como realizando otras mediciones de nitrato y nitrito. Y concretamente habla de medidas en las que interviene la conductividad como estrategia novedosa de control del proceso conjunto (ver página 5304), medidas que por otro lado requieren de experimentaciones posteriores para confirmar su posible uso.

Ninguno de los documentos citados realiza una puesta en marcha y control del proceso tomando en consideración la medida de parámetros como la alcalinidad y la conductividad de forma conjunta.

Esta forma tan específica de control del proceso, no empleada hasta la fecha, supone un avance respecto al estado de la técnica, al conseguir hacer el proceso más eficiente así como un mayor control del mismo.

Por tanto, y a la vista del estado de la técnica, la reivindicación independiente 1 y sus dependientes 2-23 cumplen con los requisitos de novedad y actividad inventiva.