

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 400 787**

51 Int. Cl.:

**B01D 61/04** (2006.01)

**B01D 61/16** (2006.01)

**B01D 61/58** (2006.01)

**B01J 39/04** (2006.01)

**C02F 1/42** (2006.01)

**C02F 1/44** (2006.01)

**C02F 9/02** (2006.01)

**C02F 9/10** (2006.01)

**C02F 101/16** (2006.01)

**C02F 103/20** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.07.2010 E 10169074 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.12.2012 EP 2404662**

54 Título: **Método para eliminar nitrógeno amónico de aguas residuales orgánicas que comprenden estiercol líquido**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**12.04.2013**

73 Titular/es:

**RE-N TECHNOLOGY (100.0%)**  
**Rungsted Strandvej 51**  
**2960 Rungsted Kyst, DK**

72 Inventor/es:

**WENNERGREEN, BO y**  
**CHRISTENSEN, JENS TRADSBORG**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

ES 2 400 787 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

Método para eliminar nitrógeno amónico de aguas residuales orgánicas que comprenden estiércol líquido

La presente invención se refiere a un método para eliminar nitrógeno amónico de aguas residuales orgánicas que comprenden estiércol líquido.

5 En cualquier lugar en el que se agrupen animales de orden superior en concentraciones sustanciales, tal como en granjas porcinas, la liberación de diferentes formas de nitrógeno debido a la micción y la defecación puede plantear problemas medioambientales de escala variable. Cuando sale de los animales, una proporción considerable de nitrógeno en el estiércol está presente en forma de urea. Poco después, sin embargo, la urea se convierte en amonio y dióxido de carbono en una mezcla de pH neutro. En el periodo siguiente, a continuación, se desprende dióxido de carbono, el pH aumenta y el amoniaco comenzará a evaporarse.

El amoniaco es irritante para los ojos, la nariz y los pulmones y en altas concentraciones puede causar enfermedades o incluso la muerte. Cuando es liberado en grandes cantidades en la atmósfera y depositado por el aire y la lluvia en ecosistemas oligotróficos, tales como pantanos, páramos y brezales, las especies que componen la vegetación original son desplazadas por especies nitrófilas.

15 La deposición de estiércol habitualmente tiene lugar por debajo del suelo de un establo o pocilga con reubicación periódica a un tanque o laguna de estiércol. Habitualmente, las heces y la orina se mezclan de modo que el estiércol asume la forma de una suspensión. Después del almacenamiento, a menudo durante varios meses, el contenido del tanque o laguna se esparce normalmente sobre tierra agrícola como fertilizante. Parte del nitrógeno presente se evaporará como amoniaco, lo cual da como resultado un olor desagradable, y otra parte, en forma de nitrato, posiblemente se filtrará hasta el agua del subsuelo o se desplazará por escorrentía hasta cursos de agua, masas de agua dulce y el mar, lo cual da origen a problemas adicionales de contaminación y eutrofización.

20 Para paliar los efectos adversos del exceso de nitrógeno en el medioambiente, muchos países que cuentan con una industria de cría intensiva de animales, principalmente grandes granjas porcinas, han implementado disposiciones a efecto de que no se esparza más de una cantidad especificada de estiércol por unidad de área del campo. Sin embargo, dado que las explotaciones de cría intensiva de animales a gran escala en una región dada a menudo dependen de concentrados importados para la alimentación, la reserva de nitrógeno regional habitualmente aumenta muy por encima de lo que puede utilizarse y dar cabida en la tierra agrícola disponible en la región en cuestión.

25 Por lo tanto, en las últimas décadas se ha prestado una atención considerable al desarrollo de procedimientos, con los cuales el nitrógeno en el estiércol pueda eliminarse de forma selectiva y retenerse en una forma adecuada para el transporte a regiones con una menor carga de nitrógeno para su utilización como fertilizante.

30 Cuando se va a recuperar nitrógeno del estiércol, normalmente se realiza un fraccionamiento inicial en una fracción seca y una líquida mediante diversos medios, dado que una proporción pronunciada de nitrógeno está presente en la fracción líquida de estiércol. La fracción seca de estiércol que surge como resultado de dicho fraccionamiento puede usarse, por ejemplo, como acondicionador del suelo rico en fósforo, como combustible de biomasa o como materia prima para una planta de biogás.

35 Según métodos conocidos, el nitrógeno se ha eliminado tradicionalmente de la fracción de estiércol líquido mediante separación del amoniaco y/o precipitación de sales de amoniaco para utilización directa como fertilizante realizadas mediante adición de una gama de productos químicos extrínsecos.

40 Para eliminar el nitrógeno amónico del estiércol líquido con el menor gasto de energía y sin depender de un complejo equipo industrial, se ha sugerido la utilización de intercambiadores de iones naturales para captar iones de amonio mediante adsorción. De este modo, la solicitud de patente internacional WO 92/12944 da a conocer la utilización de un intercambiador de cationes natural, principalmente el mineral glauconita, para eliminar nitrógeno amónico de una fase acuosa de estiércol líquido. Después de las etapas de filtración, floculación y sedimentación, una fase acuosa que presenta un contenido de nitrógeno moderado se aplica al intercambiador de iones. El intercambiador de iones puede regenerarse, preferentemente con una solución acuosa de  $\text{CaCl}_2$  y el eluato se almacena como un producto separado o unido con una suspensión espesa que se origina a partir de una separación inicial de estiércol en diferentes fases.

45 Los métodos de la técnica anterior que utilizan intercambiadores de iones naturales para la eliminación de nitrógeno amónico de líquidos que contienen estiércol abrigan grandes esperanzas. Desgraciadamente, no alcanzaron las grandes expectativas y no se han utilizado a escala comercial. Algunos problemas fundamentales frustraron los intentos de obtener un funcionamiento operativo de intercambiadores de iones naturales en la depuración de amonio del estiércol líquido.

50 Cuando se utilizan para el propósito en cuestión, los lechos de intercambiador de iones natural son obstruidos por el fino material que surge de su propia disgregación así como por partículas de materia seca, de naturaleza parcialmente orgánica, del estiércol líquido. La percolación del líquido que se ha de depurar se ve impedida seriamente, de modo que el caudal a través de la masa de intercambiador de iones y, por lo tanto, su eficacia se reduce a un nivel insatisfactorio, en general a menos de 3 mm/min. Para cada retrolavado y tratamiento de los lechos de intercambiador de iones natural

con solución regenerante, el deterioro del material del intercambiador de iones aumenta para agravar así el problema de oclusión de la planta, lo cual produce un patrón de flujo inhibido y no uniforme a través de diferentes partes de los lechos de intercambiador de iones.

5 Otra desventaja de los intercambiadores de iones naturales aplicados en la eliminación de nitrógeno amónico de estiércol líquido reside en su capacidad de intercambio catiónico inherentemente baja, que a menudo es menor de 1 equivalente molar por litro. Es imposible conseguir un factor de concentración de amonio satisfactorio durante los procesos de intercambio iónico; en la práctica éste casi nunca supera un valor de 3 y generalmente no es mucho mayor de 1. Después de la liberación del amonio adsorbido desde el intercambiador de iones en una solución regenerante, el volumen final de este líquido habitualmente no es sustancialmente inferior al volumen del líquido que se ha de tratar al comienzo del proceso.

10 Debido al considerable interés medioambiental y comercial implicado, se han realizado muchos experimentos para remediar los fallos de procesos que emplean intercambiadores de iones naturales para la eliminación de nitrógeno amónico de estiércol líquido, pero esto ha resultado ser difícil de conseguir. Realmente, cuando se trata del tratamiento de líquidos con un contenido de moderado a elevado de amoniaco, tal como en el estiércol líquido, el propio principio del intercambio iónico ha sido abandonado en gran medida, entre otros, a favor de la precipitación directa de sales de amonio mediante la adición de compuestos adecuados para el líquido que se ha de tratar. De este modo, también la utilización de intercambiadores de iones sintéticos para la eliminación de amonio mediante adsorción a partir de aguas residuales orgánicas ha estado limitada a finalizar tratamientos que depuran amonio diluido residual de líquidos, que se han sometido a etapas precedentes de otra naturaleza, con lo cual la mayor parte del nitrógeno amónico ya ha sido desechada; véase a este respecto la solicitud internacional WO 2004/089833 A2, y la solicitud estadounidense US 2008/053909 A1.

15 La postura general asumida en la técnica se ilustra mediante la solicitud europea EP 0114038A. Dicha solicitud da a conocer que la utilización de intercambio iónico solamente es apropiada en concentraciones de amonio menores de 15 mM, que también es menor que la detectada en la mayoría de estiércoles líquidos. En concentraciones más elevadas, se recomienda la precipitación directa de sales de amonio mediante la adición de productos químicos.

20 En vista de lo anterior, el objetivo de la presente invención es proporcionar un procedimiento ecológico para eliminar nitrógeno amónico de estiércol líquido, procedimiento que es eficiente y duradero y requiere solamente un modesto consumo de energía y productos químicos industriales extrínsecos.

25 Para cumplir este objetivo, se proporciona un método para eliminar nitrógeno amónico de aguas residuales orgánicas que comprenden estiércol líquido, método que comprende las etapas de proporcionar aguas residuales orgánicas que comprenden estiércol líquido con un contenido de nitrógeno amónico; aplicar dichas aguas residuales a un intercambiador de iones sintético, orgánico que adsorbe más de 1,2 eq/l (equivalentes molares por litro), preferentemente 2,0 eq/l o más, durante la utilización; y permitir que el nitrógeno amónico procedente de dichas aguas residuales se adsorba a dicho intercambiador de iones, donde la concentración de nitrógeno amónico en dichas aguas residuales supera 3 g/l en el momento de la aplicación de dichas aguas residuales a dicho intercambiador de iones.

30 Se ha descubierto, sorprendentemente, que la utilización de un intercambiador de iones sintético, orgánico hace posible eliminar nitrógeno amónico en un caudal y factor de concentración elevados de aguas residuales orgánicas ricas en amonio que contienen estiércol líquido, y de una manera tal que estas propiedades favorables del intercambiador de iones persistan incluso cuando se ha regenerado y expuesto repetidamente al líquido que se ha de tratar durante un periodo de tiempo prolongado. En vista de los problemas encontrados hasta ahora cuando se trata con intercambiadores de iones naturales para el propósito en cuestión, la increíble durabilidad y eficacia descubiertas con perlas de intercambiador de iones sintético, orgánico es mucho mayor de lo que podría esperarse.

35 Las aguas residuales orgánicas tienen un contenido de materia orgánica del 0,5-8% (p/p), preferentemente del 1-3% (p/p), en el momento de la aplicación de dichas aguas residuales al intercambiador de iones, estando dicha materia orgánica disuelta o en partículas de una extensión máxima de 25 µm. Sorprendentemente, dicho contenido considerable de materia orgánica es compatible con el funcionamiento sostenido del lecho de intercambiador de iones sintético, orgánico para un caudal y una capacidad de intercambio iónico elevados, a pesar del hecho de que los intercambiadores de iones sintéticos, orgánicos se fabrican y se utilizan normalmente para el tratamiento en la industria y la investigación de líquidos, que están sustancialmente desprovistos de partículas y materia orgánica.

40 Por la presente, se proporciona un método robusto y eficaz para eliminar nitrógeno amónico de estiércol líquido, de modo que los efectos adversos relacionados con la descarga de diversos compuestos de nitrógeno vinculada a la descomposición orgánica de estiércol puedan controlarse.

45 El estiércol líquido presente en las aguas residuales orgánicas que se han de tratar según la invención puede provenir de cualquier animal, pero de la forma más habitual proviene de ganado, por ejemplo, cerdos, vacas o aves de corral. Antes de su aplicación al intercambiador de iones, dicho estiércol puede estar mezclado con otros tipos de residuos orgánicos, tales como aguas residuales municipales.

50 El intercambiador de iones sintético, orgánico puede instalarse en una planta central que recibe aguas residuales que contienen estiércol procedentes de varias fuentes externas o puede construirse en un entorno agrícola para asociarse

con un establo, estar en un sistema de estabulación tradicional o libre, o una pocilga, estar en interior o en exterior. Mediante esta última asociación, se garantiza la posibilidad de un suministro predecible y estable de estiércol fresco.

Preferentemente, el estiércol líquido resulta de un fraccionamiento de estiércol, tal como para restringir la aparición de materia sólida gruesa. Opcionalmente, el estiércol se almacena brevemente en un depósito antes del fraccionamiento.

- 5 El fraccionamiento puede conseguirse por medio de cualquier tipo de separador, opcionalmente un separador/agitador de tamiz. El estiércol también puede separarse en un decantador, opcionalmente después del tratamiento en una prensa de tornillo. En una realización preferente, el estiércol líquido se pasteuriza después del fraccionamiento y antes de ser aplicado al intercambiador de iones. Esto se realiza para inhibir el crecimiento microbiológico y, por lo tanto, la formación de biopelículas y colonias particuladas en el lecho de intercambiador de iones.
- 10 Ventajosamente, el estiércol líquido se fracciona y, después de haber residido brevemente en uno o más tanques de compensación, se pasteuriza y se aplica al intercambiador de iones dentro de un periodo de 2 días a 5 semanas después de que se produjera la defecación y micción causantes y subyacentes para limitar la emisión de amoníaco y garantizar que el estiércol siga siendo relativamente fresco y se preste al fraccionamiento. El procesamiento del estiércol en una etapa tan temprana presenta la ventaja adicional de que la emisión de metano y gas hilarante (óxido
- 15 nitroso), que son gases de efecto invernadero 21 y 289 veces más potentes que el dióxido de carbono, respectivamente, está limitada en gran parte.

El tamaño promedio de sustancialmente todas las partículas sólidas en el estiércol líquido que se aplique al intercambiador de iones preferentemente es igual a o menor de 25  $\mu\text{m}$ , de la forma más preferente menor de 10  $\mu\text{m}$ , para no restringir el flujo de líquido a través del lecho de intercambiador de iones ni su capacidad de intercambio iónico.

- 20 El intercambiador de iones sintético, orgánico es un intercambiador de cationes preferentemente hecho de una resina en gel, tal como estireno reticulado mediante la adición de divinilbenceno en el proceso de polimerización y con grupos funcionales fuertemente ácidos, pero también puede ser de un tipo macroporoso. Además, uno o más intercambiadores de aniones también pueden estar presentes en la planta que alberga al intercambiador de cationes.

- Según una realización preferente de la invención, el intercambiador de iones es transformado en forma de  $\text{Na}^+$  antes de la aplicación de las aguas residuales al intercambiador de iones. Por ejemplo, si se ha cargado previamente con iones  $\text{H}^+$  o es enteramente virgen puede tratarse con una solución de cloruro sódico, nitrato sódico o sulfato sódico. Otros cationes fácilmente solubles, por ejemplo, potasio, que en combinación con la resina intercambiadora de iones aplicada son adecuados para el intercambio selectivo de iones amonio a partir del líquido que se ha de tratar, también pueden ser tenidos en cuenta para el precargado del intercambiador de iones. Además, aguas residuales orgánicas más antiguas ricas en amoníaco podrían aplicarse a un lecho diferente del intercambiador de iones sintético, orgánico en forma de  $\text{H}^+$ .
- 25
- 30

- En una realización ventajosa, el intercambiador de iones se regenera, después de la adsorción de iones amonio sobre él, con una solución de  $\text{NaNO}_3$  de una molaridad de 2-8 M, y/o con una solución de  $\text{NaCl}$  de una molaridad de 2-4 M, y/o con una solución de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de una molaridad de 1-2,5 M. Sorprendentemente, los inventores se han dado cuenta de que el intercambiador de iones sintético, orgánico en la presente aplicación realmente tolera dichas soluciones regenerantes muy fuertes, a pesar de exhortaciones expresas en las instrucciones de utilización dadas por los fabricantes de intercambiadores de iones sintéticos de que este último solamente se regenera con soluciones mucho más débiles para no destruir el intercambiador de iones como resultado de un choque osmótico excesivo. La posibilidad de utilizar soluciones regenerantes fuertes es un factor que contribuye fuertemente a conseguir un elevado factor de concentración. Además, las soluciones salinas fuertes inhiben eficazmente el establecimiento de la mayoría de los tipos de cultivos microbiológicos en el lecho de intercambiador de iones, de modo que la etapa precedente de pasteurizar las aguas residuales que se hayan de tratar realmente a menudo puede obviarse.
- 35
- 40

- La utilización de  $\text{NaNO}_3$  como regenerante es particularmente preferente ya que se obtiene nitrato de amonio como producto. Éste es muy demandado como fertilizante rico en nitrógeno y como explosivo para la minería de carbón y de acero, excavaciones y trabajos de construcción.
- 45

- Según una realización favorable, la etapa de aplicar aguas residuales al intercambiador de iones y la etapa de regenerar el intercambiador de iones se realizan por turnos en una serie que comprende más de 10, preferentemente más de 25, de la forma más preferente más de 50 repeticiones de dichas etapas, en la que el intercambiador de iones no es sustituido durante la duración de dicha serie. Los inventores han descubierto inesperadamente que el intercambiador de iones soporta dicho tratamiento sin ninguna alteración significativa de su rendimiento.
- 50

- De manera preferente, la concentración de nitrógeno amónico en las aguas residuales orgánicas que comprenden estiércol líquido supera los 4 g/l, preferentemente 5 g/l. Dichas concentraciones son mucho más elevadas que las de aguas residuales orgánicas tratadas normalmente en estaciones depuradoras. La utilización de un intercambiador de iones duradero con una elevada capacidad de intercambio, es decir, 1,2 equivalentes molares por litro, preferentemente 2,0 equivalentes molares por litro, hace posible tratar de forma propicia líquidos con elevadas concentraciones de amonio por medio de intercambio iónico, lo que, en caso contrario, no habría sido práctico ni rentable.
- 55

En una realización preferente, las aguas residuales orgánicas muestran un pH en el intervalo de 6,5-8,0 en el momento de la aplicación de dichas aguas residuales al intercambiador de iones. Para garantizar que las aguas residuales

orgánicas que comprenden estiércol líquido son tratadas en una fase, donde la parte predominante del nitrógeno contenido en su interior está presente en forma de amonio, no debe dejarse que se vuelvan alcalinas. En el caso en el que se haya dejado que una parte sustancial del amonio presente se convierta en amoniaco, será ineficaz aplicar las aguas residuales orgánicas al intercambiador de iones en forma de  $\text{Na}^+$ . En su lugar, las aguas residuales orgánicas que contienen estiércol líquido rico en amoniaco como resultado de almacenamiento prolongado podrían, tal como se ha mencionado anteriormente, aplicarse a un lecho diferente de intercambiador de iones sintético, orgánico en forma de  $\text{H}^+$ . Por otro lado, las aguas residuales orgánicas que contienen estiércol neutro, fresco, en las que el nitrógeno está presente principalmente en forma de amonio, no deben aplicarse a un intercambiador de iones en forma de  $\text{H}^+$ , incluso aunque ésta es la carga por defecto de muchos intercambiadores de iones comerciales. Dichas aplicaciones darán como resultado una efervescencia de dióxido de carbono de carácter explosivo.

Según una realización preferente de la invención, las perlas del intercambiador de iones tiene un tamaño de partícula promedio de 0,4-1,0 mm, preferentemente 0,6-0,7 mm, y un coeficiente de uniformidad de 1,2 o menor, preferentemente 1,1 o menor. El coeficiente de uniformidad se define como la relación entre el tamaño de partícula correspondiente a la malla para la cual el 60% de las partículas pasan por un tamiz, y el tamaño de partícula correspondiente a la malla para la cual el 10% de las partículas pasan por un tamiz. Si las perlas son demasiado grandes, el área superficial accesible de las perlas y, por lo tanto, la capacidad de intercambio total del lecho de intercambiador de iones será insuficiente, mientras que las perlas que son demasiado pequeñas flotarán encima del líquido que se ha de tratar en lugar de ser impregnadas por éste. Además, un bajo coeficiente de uniformidad garantiza que las partículas del intercambiador de iones sintético, orgánico no se compacten demasiado y sean menos propensas a formar obstrucciones, especialmente en comparación con intercambiadores de iones naturales. Un caudal mucho mayor se hace posible cuando se emplea un intercambiador de iones sintético, orgánico. Mientras que la canalización en un caudal bajo, y turbulencias y la eliminación de partículas constituyentes secundarias en un caudal elevado tienden a producirse en un lecho de intercambiador de iones natural, los inventores han descubierto que estos fenómenos son un problema mucho menor con intercambiadores de iones sintéticos, orgánicos. Además, en una realización favorable, las perlas de resina intercambiadora de iones pueden descompactarse con intervalos regulares de soplado de aire comprimido a su través desde debajo del lecho de intercambiador de iones.

A continuación, se ilustrará una realización preferente de la invención haciendo referencia a la figura no limitante. La figura muestra una vista esquemática de una realización de una planta para llevar a cabo el método según la invención.

Haciendo referencia ahora a la figura, los principales elementos de la planta ilustrada se indican mediante números de la siguiente manera:

1 es un sitio para la recepción de estiércol líquido y otros materiales que entran en las aguas residuales orgánicas que se han de tratar; 2 es un tanque de compensación; 3 es un decantador para la separación de una fase sólida de una fase líquida que se ha de tratar adicionalmente; 4 es un tanque de compensación; 5 es una unidad de pasteurización; 6 y 7 son contenedores, cada uno con un lecho de intercambiador de iones sintético, orgánico, en el que 6 puede representar una serie de múltiples contenedores de intercambiador de iones dispuestos en serie o en paralelo; 8 es un tanque de compensación; 9 es una unidad de ultrafiltración; 10 es una unidad de ósmosis inversa; 11 es un tanque de compensación; 12 es un recipiente que contiene una solución para la regeneración del intercambiador de iones; 13 es un tanque de compensación; 14 es un tanque de mezclado; 15 es un recipiente que contiene una solución de una formulación de nitrógeno; 16 es un recipiente que contiene una solución de una formulación de fósforo; 17 es un recipiente que contiene una solución de una formulación de potasio. Además de los flujos direccionales ilustrados, existen flujos adicionales, que no se han mostrado en aras de la claridad, de 12 a 6 y de 6 a 13.

A continuación se proporcionará una descripción de una realización preferente del proceso según la invención tal como se lleva a cabo en la planta de la figura.

El estiércol líquido es recibido en el sitio 1 junto con otros materiales residuales orgánicos, desde donde se bombea o se carga según se requiera al tanque de compensación 2. Éste es transportado en un camión desde fuentes que son externas a la planta. Cuando llega, el estiércol tiene una antigüedad de 1 a 15 días y se presenta como una suspensión fina, relativamente fresca, en la que una mayoría pronunciada de nitrógeno está presente como amonio, el pH es neutro y el contenido de ácido carbónico es alto. Después de permanecer en el tanque de compensación 2 durante no más de unos pocos días, partes de la mezcla de materiales residuales orgánicos son transportadas en intervalos regulares al decantador 3 para separarse en dos fracciones. Una fracción es una fracción sólida y la otra fracción es una fracción líquida que no tiene sustancialmente partículas mayores de 25  $\mu\text{m}$ . La fracción líquida se almacena en el tanque de compensación 4 solamente durante el periodo suficiente para garantizar que sustancialmente toda la urea del estiércol se haya convertido en amonio y dióxido de carbono. La fracción sólida es transportada a un almacén externo y no desempeña ningún papel en el consiguiente proceso de la presente invención.

Desde el tanque de compensación 4, la fracción líquida es bombeada a la unidad de pasteurización 5 para calentarla, como mínimo, a 72 °C durante no menos de 15 segundos, de modo que los microorganismos presentes en el líquido sean destruidos o su número se reduzca sustancialmente. De esta manera, el establecimiento de colonias bacterianas y fúngicas en el lecho de intercambiador de iones se evita o, como mínimo, se retrasa.

Después de la pasteurización, la fracción líquida, que contiene nitrógeno amónico en una concentración de 4 g/l y el 2% (p/p) de materia orgánica en esta fase, es bombeada a los contenedores 6 y 7, que en la presente realización están dispuestos en paralelo y tienen un lecho de intercambiador de iones sintético, orgánico dentro de ellos. En el caso en el que fueran a tratarse grandes cantidades de aguas residuales orgánicas, podrían haber estado presentes contenedores adicionales conectados en paralelo. El intercambiador de iones está hecho de una resina en gel en forma de  $\text{Na}^+$ , que tiene como matriz estireno reticulado mediante la adición de divinilbenceno y que tiene como grupo funcional ácido sulfónico. La capacidad de intercambio total del intercambiador de iones asciende a aproximadamente 2 equivalentes molares por litro, y el tamaño de perla promedio es de aproximadamente 0,65 mm con un coeficiente de uniformidad de aproximadamente 1,1. Un volumen de aproximadamente 1,6 m<sup>3</sup> de intercambiador de iones está presente en cada contenedor, y el área de sección transversal interna de cada contenedor en el nivel superior del lecho de intercambiador de iones es de aproximadamente 1,8 m<sup>2</sup>.

El líquido que se ha de tratar es bombeado a la parte superior de cada contenedor para percolarlo a través del lecho de intercambiador de iones orgánico sintético por la fuerza de la gravedad en un caudal de 3-10 cm/min, que es de 6 a 10 veces mayor que el caudal alcanzable con intercambiadores de iones naturales. La operación tiene lugar a presión atmosférica; sin embargo, en intervalos regulares, se sopla aire a través del lecho de intercambiador de iones comprimido a un máximo de 2,0 bares desde la parte inferior del contenedor para mantener una estructura global homogénea porosa del lecho.

El permeado, del cual se eliminan aproximadamente el 85% de nitrógeno amónico y aproximadamente el 95% de potasio total, es conducido al tanque de compensación 8; en caso contrario, su utilización como fertilizante diluido podría haber sido deseable. Como alternativa, también podría discurrir a través de un lecho de intercambiador de aniones para eliminar iones fosfato. Posteriormente, el permeado se ajusta a una cantidad de agua prescrita en la unidad de ultrafiltración 9 y la unidad de ósmosis inversa 10 para llegar finalmente al tanque de compensación 11, a partir del cual se desecha o se le da una utilización adecuada según las necesidades locales.

En el caso en el que la planta para la eliminación de nitrógeno amónico de residuos orgánicos que comprenden estiércol líquido hubiera estado asociada con una granja, el permeado podría haberse utilizado ventajosamente en el lavado continuo o intermitente de estiércol desde debajo del suelo de un establo o pocilga con vistas a la restricción de la conversión de nitrógeno en el estiércol de amonio en amoniaco. Preferentemente, el estiércol lavado que incluye el permeado utilizado para el lavado formaría la base de las aguas residuales orgánicas que se han de aplicar al intercambiador de iones, posiblemente después de una breve estancia en un depósito con fraccionamiento posterior. Adecuadamente, el flujo de estiércol líquido, proporcionado por dicho lavado utilizando el permeado procedente del intercambiador de iones, se habría temporizado para verificar la conversión de urea contenida en el estiércol en amonio y dióxido de carbono, mientras se sigue restringiendo la conversión de amonio en amoniaco.

De esta manera, el permeado podría haberse convertido para contribuir de la manera más propicia, a medida que el flujo de estiércol de aquí en adelante se integrara inherentemente en el proceso para la eliminación de nitrógeno amónico. Por consiguiente, el estiércol entraría en un flujo regular y seguiría estando fresco cuando se aplica al intercambiador de iones. Por la presente, la emisión de amoniaco al aire del establo o pocilga podría reducirse en hasta el 60% o más, y la relación de amonio con respecto a amoniaco en el estiércol líquido que se ha de tratar sería lo suficientemente elevada para garantizar que una parte sustancial del nitrógeno presente podría retirarse como iones amonio en el intercambiador de iones. A la inversa, si el estiércol almacenado de manera tradicional durante un periodo más largo en un tanque o laguna de estiércol fuera a depurarse de nitrógeno mediante la utilización de un intercambiador de iones, el amoniaco sería más prevalente y sería necesario incluir una etapa que comprende el pretratamiento con un ácido o una etapa que comprende el tratamiento por separado en un lecho de intercambiador de iones cargado con  $\text{H}^+$  que se ha de regenerar con una solución de ácido fosfórico o ácido sulfúrico si tuviera que alcanzarse una eficacia similar.

Además, al reciclar el permeado en lugar de lavarlo con agua, podrían obtenerse ahorros sustanciales y además el lavado con permeado no se añadiría al volumen global de estiércol, dado que el fluido utilizado en el propio lavado se origina a partir del estiércol.

En la presente realización, el suministro de aguas residuales a un lecho de intercambiador de iones se interrumpe cuando amonio en una concentración especificada previamente, según lo determinado mediante mediciones en línea, comienza a filtrarse desde su parte inferior. La regeneración del contenedor saturado con amonio comienza mientras un nuevo contenedor se conecta para sustituirlo en el tratamiento por intercambio iónico de aguas residuales. De esta manera, se consigue un funcionamiento continuo de la planta.

Antes de la regeneración, sin embargo, el respectivo lecho de intercambiador de iones se lava con un volumen de lecho de agua para eliminar mediante aclarado materia particulada y material orgánico del intercambiador de iones.

La regeneración se realiza con  $\text{NaNO}_3$  en una concentración de aproximadamente 4 M, correspondiente a una saturación salina de aproximadamente el 50%, que se introduce en la parte inferior del contenedor del intercambiador de iones desde el recipiente 12. En dicha concentración, las bacterias y los hongos que podrían haber estado presentes en el lecho de intercambiador de iones son destruidos en una medida tal que la etapa precedente de pasteurización de aguas residuales en este caso podría haberse omitido. Los iones de sodio aplicados actúan para sustituir a iones de

5 potasio adsorbidos y posteriormente iones de amonio así como algunos aminoácidos del intercambiador de iones. El suministro de solución salina se mantiene hasta que se alcanza un nivel bajo especificado previamente de amonio en el eluato que sale del lecho de intercambiador de iones, con lo cual este último se aclara de nuevo con agua para eliminar el nitrato sódico. A continuación, el intercambiador de iones está listo de nuevo para el tratamiento de las aguas residuales orgánicas.

10 Dicha agua de aclarado y el eluato son conducidos al tanque de compensación 13 como una solución de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  y  $\text{KNO}_3$  en una concentración del 6-8%. Posteriormente, ésta se lleva al tanque de mezclado 14, en el que se produce un fertilizante de alta calidad ajustando las proporciones en dicha solución de los macronutrientes más prevalentes. Se suministran formulaciones adecuadas de nitrógeno, fósforo y potasio desde los recipientes 15, 16 y 17, respectivamente, y también podrían haberse añadido otros nutrientes.

15 Cuando se opera según el procedimiento descrito anteriormente, una proporción muy elevada de los iones de amonio contenidos en seis volúmenes de lecho de aguas residuales orgánicas que comprenden estiércol líquido pueden adsorberse a un único lecho de intercambiador de iones sintético, orgánico y liberarse en un volumen de lecho o menos de solución regenerante. De esta manera, puede obtenerse un factor de concentración, que es mucho mayor que el alcanzable con intercambiadores de iones naturales.

La invención se ilustrará a continuación por medio de los siguientes ejemplos no limitantes.

Ejemplos

Eficacia de separación de nutrientes seleccionados

20 Una planta para llevar a cabo el método según la invención se estableció en el Swine Research Centre de la Universidad de Wageningen, Sterksel, Países Bajos. El estiércol de cerdo entrante de una semana de antigüedad se separó en una fracción sólida y una líquida con ayuda de un decantador. La fracción líquida se almacenó brevemente en un tanque de compensación, a partir del cual se bombeó a un intercambiador de iones sintético, orgánico.

25 El intercambiador de iones estaba constituido por perlas de una resina en gel en forma de  $\text{Na}^+$ , que tenía como matriz estireno reticulado mediante la adición de divinilbenceno y que presentaba como grupo funcional ácido sulfónico. La capacidad de intercambio total del intercambiador de iones ascendía a aproximadamente 2 equivalentes molares por litro, mientras que el tamaño de perla promedio era de aproximadamente 0,65 mm. El coeficiente de uniformidad de la masa de perlas de intercambiador de iones era de aproximadamente 1,1. Un volumen de aproximadamente  $1,6 \text{ m}^3$  de intercambiador de iones estaba presente en cada contenedor en una fila de contenedores, y el área de sección transversal interna de cada contenedor en el nivel superior del lecho de intercambiador de iones era de aproximadamente  $1,8 \text{ m}^2$ .

30 El líquido que se deseaba tratar se bombeó a la parte superior de cada contenedor para percolarlo a través de los lechos de intercambiador de iones orgánico sintético por la fuerza de la gravedad en un caudal de aproximadamente 7 cm/min. Después de la saturación de los respectivos lechos de intercambiador de iones, estos se regeneraron con una solución de  $\text{NaNO}_3$  en una concentración de aproximadamente 4 M para obtener un eluato con nutrientes, que habían sido adsorbidos por el intercambiador de iones.

35 La eficacia de separación es una medida de la proporción de la masa de entrada por nutriente que termina en el eluato después de haber sido tratado según el procedimiento anterior. La eficacia de separación se calculó dividiendo la masa de nutriente en el eluato por la masa de entrada del nutriente.

40 Prueba 1: Se trató un total de 7304 kg de fracción líquida con un contenido de materia orgánica del 1,6% (p/p) y un contenido de nitrógeno amónico de 4,3 g/l.

| Nutriente                  | N total | K total | $\text{NH}_4\text{-N}$ |
|----------------------------|---------|---------|------------------------|
| Eficacia de separación (%) | 64      | 97      | 87                     |

Prueba 2: Se trató un total de 6476 kg de fracción líquida que presentaba un contenido de materia orgánica del 1,0% (p/p) y un contenido de nitrógeno amónico de 1,9 g/l.

| Nutriente                  | N total | K total | $\text{NH}_4\text{-N}$ |
|----------------------------|---------|---------|------------------------|
| Eficacia de separación (%) | 60      | 93      | 89                     |

Tal como se observa, se descubrieron eficacias de separación muy elevadas para el potasio así como para el nitrógeno amónico.

Resistencia del intercambiador de iones contra choques osmóticos

5 Se realizó una prueba para descubrir cómo afectarían choques osmóticos repetidos al intercambiador de iones sintético, orgánico. Se aplicaron soluciones de  $\text{NaNO}_3$  4 M y el 1% (p/p) de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  por turnos cada 10 minutos a un lecho de intercambiador de iones sintético, orgánico. Se realizaron 50 ciclos, lo que significa que el intercambiador de iones se sometió a 100 cambios de solución, que pueden considerarse, cada uno, un choque osmótico. Posteriormente, una muestra aleatoria de perlas del intercambiador de iones se envió al fabricante para su análisis. Se descubrió que aproximadamente el 5% de las perlas estaban agrietadas. Sin embargo, el contenido original de perlas sin agrietar en el intercambiador de iones virgen estaba garantizado solamente a una proporción mínima del 95%. Por consiguiente, no se descubrió ningún efecto de deterioro significativo del tratamiento de choque osmótico.

Persistencia de capacidad y flujo

15 Incluso después de 12 meses de procesamiento a gran escala de forma continua de estiércol líquido en una planta que funcionaba según el método de la invención y sin ninguna sustitución de material intercambiador de iones de la planta, no surgieron problemas relacionados con una menor capacidad de intercambio iónico, un caudal reducido o crecimiento bacteriano.

**REIVINDICACIONES**

1. Un método para eliminar nitrógeno amónico de aguas residuales orgánicas que comprenden estiércol líquido, método que comprende las etapas de
- 5 (i) proporcionar aguas residuales orgánicas que comprenden estiércol líquido con un contenido de nitrógeno amónico;
- (ii) aplicar dichas aguas residuales a un intercambiador de iones sintético, orgánico que adsorbe, durante su utilización, más de 1,2 eq/l, preferentemente más de 2,0 eq/l; y
- (iii) permitir que el nitrógeno amónico de dichas aguas residuales se adsorba a dicho intercambiador de iones,
- 10 en el que la concentración de nitrógeno amónico en dichas aguas residuales supera los 3 g/l en el momento de la aplicación de dichas aguas residuales a dicho intercambiador de iones, y en el que las aguas residuales orgánicas tienen un contenido de materia orgánica del 0,5-8% (p/p), preferentemente del 1-3% (p/p), en el momento de la aplicación de dichas aguas residuales al intercambiador de iones, estando dicha materia orgánica disuelta o en forma de partículas de una extensión máxima de 25 µm.
2. El método, según la reivindicación 1, que comprende, además, la etapa de convertir intercambiador de iones en la forma de Na<sup>+</sup> antes de la aplicación de dichas aguas residuales al intercambiador de iones.
- 15 3. El método, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que, después de la etapa (iii), el intercambiador de iones se regenera con una solución de NaNO<sub>3</sub> de una molaridad de 2-8 M, y/o con una solución de NaCl de una molaridad de 2-4 M, y/o con una solución de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de una molaridad de 1-2,5 M.
4. El método, según la reivindicación 3, en el que la etapa (iii) y dicha etapa de regenerar el intercambiador de iones se realizan por turnos en una serie que comprende más de 10, preferentemente más de 25, de la forma más preferente más de 50 repeticiones de dichas etapas y en el que el intercambiador de iones no se sustituye mientras dura dicha serie.
- 20 5. El método, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la concentración de nitrógeno amónico en las aguas residuales orgánicas supera 4 g/l, preferentemente 5 g/l.
6. El método, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que las aguas residuales orgánicas presentan un pH en el intervalo de 6,5-8,0 en el momento de la aplicación de dichas aguas residuales al intercambiador de iones.
- 25 7. El método, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que las perlas del intercambiador de iones tienen un tamaño de partícula promedio de 0,4-1,0 mm, preferentemente 0,6-0,7 mm, y un coeficiente de uniformidad de 1,2 o menor, preferentemente 1,1 o menor.
- 30

