

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 605 617**

51 Int. Cl.:

**C02F 1/04** (2006.01)

**C02F 3/00** (2006.01)

**C02F 3/28** (2006.01)

**C12P 5/02** (2006.01)

**C05F 17/00** (2006.01)

**C02F 103/32** (2006.01)

**C02F 101/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.07.2010 PCT/IB2010/053277**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.01.2011 WO11010275**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.07.2010 E 10740382 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.09.2016 EP 2456724**

54 Título: **Procedimiento de metanización que comprende una separación de los metabolitos que inhiben dicha metanización**

30 Prioridad:

**21.07.2009 FR 0903582**

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

**15.03.2017**

73 Titular/es:

**ONDEO INDUSTRIAL SOLUTIONS (100.0%)  
Tour CB 21 -16 Place de l'Iris  
92040 Paris La Defense, FR**

72 Inventor/es:

**DELPORTE, CLAUDE y  
MAILLARD, SARAH**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 605 617 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

Procedimiento de metanización que comprende una separación de los metabolitos que inhiben dicha metanización

- 5 La invención se refiere a un procedimiento de metanización, a partir de efluentes industriales o urbanos, líquidos o sólidos, en particular vinazas de melazas procedentes de la producción de alcoholes o de levaduras, que contienen unos elementos o unos compuestos tales como potasio y sulfatos que inhiben la metanización.

10 1. ESTADO DE LA TÉCNICA

10 1.1 Recordatorio de los procedimientos elementales de la ingeniería biológica del tratamiento de agua

1.1.1 Bioquímica y microbiología de la metanogénesis

- 15 La fermentación anaeróbica se realiza mediante poblaciones bacterianas complejas que, en condiciones de entornos bien precisas (potencial redox alrededor de -250 mV, pH próximo a la neutralidad), forman unas asociaciones estables. Es estrictamente anaeróbica y conduce a la formación de metano.

20 Partiendo de un simple caso como la glucosa, el balance general de la digestión anaeróbica puede escribirse de la siguiente manera:



25 La metanización de la materia orgánica tiene lugar en los ecosistemas "fríos" (10-15°C), mesófilos (30-40°C) e incluso termófilos (>45°C).

30 Las diferentes vías de degradación de la materia orgánica compleja en anaerobiosis pueden ser esquematizadas de la manera ilustrada en la figura 1 de los dibujos anexos. Las materias orgánicas complejas (azúcares, proteínas, lípidos) sometidas a una hidrólisis dan unas materias orgánicas simples (ósidos, pectidos, aminoácidos) que pueden dar, por un lado, directamente hidrógeno H<sub>2</sub> y dióxido de carbono CO<sub>2</sub> y, por otro lado, acidogénesis de los ácidos grasos volátiles (propionato, butirato, valerato, etc.). Los ácidos grasos volátiles, por acetogénesis dan el hidrógeno H<sub>2</sub> y el dióxido de carbono CO<sub>2</sub>, así como acetatos.

35 La etapa de metanogénesis da metano CH<sub>4</sub> y dióxido de carbono CO<sub>2</sub>.

Etapa de hidrólisis y de acidogénesis:

40 Se realiza mediante microorganismos de especies extremadamente diversas: mesófilas o termófilas, anaeróbicas estrictas o facultativas.

Esta primera etapa conduce a una mezcla de ácidos grasos volátiles (AGV): acético, láctico, propiónico, butírico, etc., de compuestos neutros (etanol), de productos gaseosos (CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>) y eventualmente de amonio y de ortofosfato.

45 Estos microorganismos acidógenos tienen frecuentemente unos tiempos de generación más cortos que los que realizan las etapas siguientes de metanogénesis.

La degradación de las osas:

50 Se efectúa según la vía de Embden y MeyerHoff que conduce al ácido pirúvico.

Los diversos tipos de fermentaciones posibles del piruvato (alcohólico, homoláctico, butírico, propiónico, etc.) pueden teóricamente conducir a la formación de gas carbónico, de hidrógeno, de etanol, y de ácidos fórmico, acético, propiónico, butírico y láctico.

55 En los digestores, muy frecuentemente, el ácido acético es claramente preponderante y está acompañado sólo de ácidos propiónico y butírico en cantidades menores. La aparición de ácidos grasos de cadenas más largas traduce un desequilibrio en el funcionamiento del digestor (Couplet *et al.*, 1978).

60 Los compuestos nitrogenados:

Los aminoácidos procedentes de las proteínas pueden dar, por sus mecanismos de degradación habituales (transaminación, desaminación, decarboxilación), unos ácidos grasos volátiles, así como gas carbónico y amonio. Como los glúcidos, los aminoácidos son susceptibles de conducir al piruvato y por lo tanto a los mismos productos que las osas degradadas por la glicólisis.

65

Los lípidos

Los mecanismos de formación de ácidos grasos de cadena corta a partir de ácidos grasos de cadena más larga, hacen intervenir el proceso de la beta oxidación.

5 Los grandes rasgos de las vías metabólicas de las bacterias que producen unos ácidos se agrupan en la figura 2 de los dibujos anexos.

10 Las bacterias hidrolíticas y acidogénicas son anaeróbicas estrictas o facultativas y tienen un pH óptimo de crecimiento próximo a 5,5 y 7 (*Henze et al.* 1983).

## 2. LÍMITE DEL PROCEDIMIENTO

15 Después de la etapa de hidrólisis/acidogénesis, los efluentes se dirigen habitualmente hacia la etapa de metanización tras sufrir una etapa de separación y de reciclaje de la biomasa (véase en particular la patente Degrémont FR n°2714667/9315928 depositada el 30.12.93) que permite la concentración de la biomasa activa en la acidogénesis, o directamente hacia la etapa de metanización.

20 El documento US2004/182779 describe un método de tratamiento de materia orgánica que comprende una etapa de tratamiento de acidogénesis en el reactor 20 y una etapa de metanización en el reactor 30 (figura 1 del documento US2004/182779). Un elemento de separación de ácido (elemento 22) permite separar las materias en suspensión con agua y el ácido volátil. Sin embargo, este documento no describe que la separación se realiza por evapoconcentración.

25 El documento US 5 670 047 describe únicamente un modo de separación por flotación de gas anóxico.

En todos los casos, la composición de los efluentes que alimenta la etapa de metanización fuera del reciclaje eventual se caracteriza por:

30 → Los metabolitos producidos, procedentes de la hidrólisis/acidogénesis,

→ El resto de los compuestos de los efluentes brutos no transformados o transformados parcialmente como, por ejemplo, los ácidos grasos volátiles, alcoholes, etc. presentes inicialmente, por ejemplo los compuestos nitrogenados, fosforados y azufrados, los aniones y cationes, y unos elementos como, por ejemplo: aceites, hidrocarburos, taninos, ligninos, disolventes, sales metálicas, etc.

40 Algunos de estos elementos, en función de su concentración como, por ejemplo, los sulfatos o formas azufradas que conducen a H<sub>2</sub>S y HS<sup>-</sup>, por ejemplo el potasio, el sodio, el nitrógeno amoniacal presente inicialmente en los efluentes brutos o que resultan de la amonificación del nitrógeno orgánico, por ejemplo los taninos, los disolventes, etc. pueden ser tóxicos para la metanización e inhibir los procesos biológicos.

45 Esta inhibición se traduce por ejemplo por una fuerte limitación de los rendimientos de eliminación de DCO y DBO<sub>5</sub>, una reducción importante de la producción de biogas valorizable, la generación de compuestos H<sub>2</sub>S tóxicos para los seres humanos y corrosivos para los equipos, y unos volúmenes importantes de tratamiento a realizar debido a cinéticas limitadas por los tóxicos.

50 La toxicidad del efluente a tratar, debido a estos diferentes compuestos, puede también llevar a la inadecuación de la metanización para el tratamiento, y por lo tanto impedir la utilización de una tecnología eficaz y, económica, y desde el punto de vista del medioambiente, muy rentable para los fabricantes.

Las consecuencias son también muy importantes en términos de sobre costes de inversión para la realización de la metanización, pero también debido a unos tratamientos complementarios de DCO, DBO<sub>5</sub>, nitrógeno, fósforo, etc. residuales y de los tratamientos para la eliminación de H<sub>2</sub>S.

55 Por otro lado, el beneficio perdido relacionado con una producción de biogas menor, una valorización limitada y el consumo energético necesario para los tratamientos complementarios por vías aeróbicas, impactan muy fuertemente los costes de funcionamiento y de explotación de las instalaciones de tratamiento de los efluentes.

60 La invención tiene como objetivo, sobretodo, proporcionar un procedimiento de tratamiento biológico de metanización de efluentes industriales o urbanos que no presentan más, o en menor grado, los inconvenientes expuestos anteriormente. La invención tiene como objetivo en particular proporcionar una metanización de alto rendimiento, con supresión o fuerte limitación de productos tóxicos en particular H<sub>2</sub>S a pesar de la presencia de compuestos azufrados, en particular de sulfatos, en los efluentes.

65 3. DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

Según la invención, el procedimiento de metanización, a partir de efluentes industriales o urbanos, líquidos o sólidos, en particular vinazas procedentes de la producción de alcoholes o de levaduras, que contienen unos elementos o unos compuestos que inhiben la metanización, comprende:

- 5 - la etapa de hidrólisis y de acidogénesis, o de acidogénesis sola, de los efluentes antes de la metanización, siendo dicha etapa controlada en cuanto al potencial de oxidorreducción, para que las reacciones se desarrollen en medio reducido o ligeramente oxidante, y para producir unos metabolitos, en particular ácidos grasos, alcoholes, mezclados con otros compuestos,
- 10 - los metabolitos son sometidos a una etapa de separación de los otros componentes,
- y los metabolitos así preparados son sometidos al tratamiento de metanización,
- 15 consistiendo la etapa de separación de los metabolitos mezclados en una evapo-concentración, de la cual los condensados son sometidos a la metanización.
- Preferentemente, el potencial de oxidorreducción durante la etapa de hidrólisis/acidogénesis se mantiene entre -100 mV u 0 mV (potencial expresado con respecto al electrodo de referencia con hidrógeno).
- 20 Los concentrados se utilizan para diversas aplicaciones, en particular las enmiendas agrícolas.
- Se conoce por la técnica anterior que la etapa de separación de los metabolitos mezclados se puede efectuar por una nanofiltración cuyo filtrado está sometido a la metanización.
- 25 El potencial de oxidorreducción en el reactor biológico para el tratamiento de hidrólisis/acidogénesis puede ser controlado y regulado por inyección de aire y/o de oxígenos y/o de agua saturada en oxígeno, de manera continua o discontinua.
- El potencial de oxidorreducción en el reactor biológico puede también ser controlado y regulado por inyección de reactivos seleccionados entre:
- 30 - el cloro y/o el hipoclorito y/o el bromo y/o el agua oxigenada,
- los nitratos y/o los nitritos
- 35 - y/o unos desinfectantes que comprenden los amonios cuaternarios.
- Los metabolitos separados son tratados por metanización, por ejemplo en reactor de lechos fluidizados o expandidos de lodos fijados o granulados, o en reactor UASB (reactor anaeróbico de lecho de lodos con flujo ascendente), o en reactor de lecho fijado o en reactor infinitamente mezclado del tipo contacto anaeróbico.
- 40 El tratamiento de metanización se puede realizar en unos reactores agitados de cultivos libres, por ejemplo por el procedimiento Analift, descrito en particular en el Memento Técnico del Agua de Degrémont, 9ª edición, páginas 748-749, o cultivos fijos móviles, por ejemplo mediante el procedimiento Anaflux, descrito en particular en el Memento Técnico del Agua Degrémont, 9ª edición, páginas 755-756 o inmóviles, por ejemplo mediante el procedimiento Anafiz, descrito en particular en el Memento Técnico del Agua de Degrémont, 9ª edición, páginas 753-754, o en un reactor de lecho de lodos granulados, por ejemplo mediante el procedimiento Anapulse, descrito en particular en el Memento Técnico del Agua de Degrémont, 9ª edición, páginas 750-752.
- 45 El procedimiento se puede realizar en una o varias etapas de tratamiento: el pH, el potencial de oxidorreducción, la temperatura, la concentración en biomasa pueden ser diferentes de una etapa a otra.
- La etapa de hidrólisis y/o de acidogénesis puede ser seguida de una etapa de separación del agua tratada y de los lodos por decantación y/o flotación y/o centrifugación y/o filtración por membrana de micro, de nano- o de ultrafiltración y de reciclaje de la biomasa hacia el reactor de hidrólisis y/o de acidogénesis a fin de mantener unas concentraciones elevadas en biomasa entre 2 y 200 g/l.
- 50 La etapa de hidrólisis y/o de acidogénesis se puede realizar en unos reactores que permiten un tiempo de estancia hidráulica de los efluentes de 6h a 10 días, ventajosamente de 1 a 3 días.
- 60 La etapa de hidrólisis y/o de acidogénesis se puede realizar en condiciones mesófilas y/o termófilas y/o en un intervalo de temperatura comprendido entre 15°C y 70°C.
- 65 La etapa de hidrólisis y/o de acidogénesis puede ser asistida por adición de enzimas específicas, en particular las lipasas, las proteasas, las ureasas, las transferasas, las hidrolasas, etc. y/o por adición de cócteles de bacterias y/o de levaduras y/o de hongos.

Los metabolitos producidos y separados pueden ser recuperados en el co-producto 1 (condensados) (véase la figura 3 de los dibujos anexos) y/o atrapados en unas soluciones de suspensión adecuadas, como por ejemplo una solución alcalina para los ácidos.

5 Según la invención, el procedimiento se aplica directamente a los efluentes, en particular a las vinazas, sin tratamiento previo de coagulación.

10 La invención descrita más en detalle a continuación permite la separación de los metabolitos específicos de la metanización del resto de los compuestos presentes en los efluentes a fin de superar todos los problemas de toxicidad frente a la metanización. La degradación de los metabolitos por metanización es entonces óptima (con unos rendimientos de eliminación de DCO y DBO<sub>5</sub> de hasta el 98%), en obras de bajo volumen y con una producción de biogas valorizable máxima. La baja cantidad de lodos producidos por la metanización y las características de los efluentes tratados en términos de: DCO – DBO<sub>5</sub> – H<sub>2</sub>S – N – P, etc. no implican necesariamente unos tratamientos de acabado complementarios y, en el caso en el que fuesen a pesar de todo indispensables, serían muy limitados.

15 El procedimiento de la invención consiste así en un procedimiento de tratamiento biológico de los efluentes industriales o urbanos, líquidos o sólidos, por ejemplo los:

20 - de la agro-alimentaria: fábricas de levaduras, cervecerías, quesería, salazones, matadero, fábricas de conservas, producción de aromas alimenticios, charcutería, destilerías, lechería, producción de alimentos para animales, producción de hielos, bodegas, producción de alcoholes, de ácido cítrico, de ácido ascórbico, gelatina, etc.

25 - de las biotecnologías: producción de medios de cultivo, de vitaminas, de antibióticos, de aminoácidos, de anti-inflamatorios como la cortisona, etc.,

- de los biocarburantes: producción de bioetanol y de alcoholes, producción de diésteres, etc.,

30 - de planta de reciclaje como por ejemplo: los residuos verdes, las grasas y los lodos de estación de depuración de aguas urbanas e industriales,

- de la papelería: pasta de papel, papel reciclado, etc.,

35 - de la química, de la petroquímica; de la farmacia,

- de las materias de vaciado como por ejemplo: fosas sépticas, purín de cerdo, etc.,

- etc.

40 conteniendo estos efluentes industriales o urbanos, por ejemplo:

- aniones, por ejemplo: sulfatos, nitratos, nitritos, cloruros, bromuros, fosfatos, etc.,

45 - y/o unos cationes, por ejemplo: potasio, sodio, calcio, magnesio, amonio, etc.,

- y/o nitrógeno orgánico en forma NTK,

- y/o unas grasas y/o una materias en suspensión,

50 - y/o unos aceites y/o unos hidrocarburos,

- y/o unos ácidos brómicos,

55 - y/o unos taninos,

- y/o unos ligninos,

- y/o unos disolventes,

60 - y/o unos sulfitos,

- y/o unos tiosulfatos, etc.,

- y/o unas sales metálicas,

65 - y/o unos hidratos de carbono (almidón, fécula, gluten, etc.),

- y/o unos lípidos,

- y/o unos azúcares,

- y/o unas proteínas,

- y/o unos aminoácidos,

- y/o celulosa

- etc.

El procedimiento de la invención consiste también en un procedimiento de tratamiento biológico de los efluentes concentrados en COT, DBO<sub>5</sub>, DCO y cuya DCO está comprendida entre 5 y 3600 g/l (gramos por litro).

El procedimiento de la invención consiste también en un procedimiento de tratamiento biológico que conduce a la producción de metabolitos de la metanización como los alcoholes (metanol, etanol, etc.), como los ácidos grasos volátiles como el ácido acético, butírico, isobutírico, propiónico, valérico, isovalérico; el ácido láctico; el ácido fórmico, etc., unos aldehídos y cetonas.

El procedimiento de la invención consiste también en un procedimiento de tratamiento biológico acoplado a una o varias etapas de separación que permite separar los metabolitos, producidos por vías biológicas a partir de los compuestos biodegradables contenidos en el efluente, del sustrato residual no hidrolizable, de los efluentes industriales o urbanos.

La separación se realiza a partir del licor que proviene del tratamiento biológico, y que ha sufrido o no una etapa de concentración de los lodos biológicos, por ejemplo por decantación, flotación, centrifugación, filtración por membrana de micro, de ultra o nanofiltración que permite el reciclaje de los lodos biológicos hacia la hidrólisis/acidogénesis. Esta separación se realiza ventajosamente por evapo-concentración y/o stripping (es decir arrastre) en caliente o en frío por un gas o una mezcla de gas como, por ejemplo, el CO<sub>2</sub>, el CH<sub>4</sub>, el nitrógeno, el aire, etc., y/o por arrastre con vapor y/o por destilación y eventualmente por nanofiltración.

El procedimiento de tratamiento biológico, según la invención, utiliza una fermentación de tipo hidrólisis + acidogénesis o acidogénesis sola; las reacciones biológicas pueden desarrollarse en medio reducido o ligeramente oxidante entre -350 mV y +300 mV (potencial expresado con respecto al electrodo de referencia con hidrógeno).

El procedimiento de tratamiento biológico puede ir seguido de una etapa de separación por decantación y/o flotación y/o centrifugación y/o filtración por membrana de micro, nano- o de ultrafiltración y de reciclaje de la biomasa hacia el reactor de hidrólisis y/o de acidogénesis a fin de mantener unas concentraciones elevadas en biomasa entre 2 y 200 g/l.

#### 4. BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS DE LOS DIBUJOS

Otras características y ventajas de la invención aparecerán a partir de la lectura de la descripción siguiente, dada a título de ejemplos no limitativos, para la comprensión de la cual se referirá a los dibujos anexos, en los que:

La figura 1 es un esquema de las etapas de un procedimiento clásico de metanización de materias orgánicas complejas;

La figura 2 es un esquema que ilustra las vías metabólicas principales de las bacterias que producen unos ácidos.

La figura 3 es una tabla que ilustra el procedimiento según la invención, y

La figura 4 es un diagrama que ilustra la evolución de la concentración en AGV, en gramos/litro, llevada en las ordenadas, en función del tiempo, en días, llevada en las abscisas.

La figura 3 es una representación esquematizada de los grandes grupos principales de operaciones que comprende generalmente un ejemplo de procedimiento según la invención, con producción de un co-producto 2 (concentrado) y de un co-producto 1 (condensado) apto para ser metanizado, interviniendo la separación de los co-productos antes de la metanización.

El efluente a tratar procedente de un procedimiento de fabricación industrial, o un efluente urbano, es introducido durante una etapa A1 en un tanque cubierto de acidificación (hidrólisis), generalmente mezclado, que trabaja en anoxia para una producción de metabolitos por hidrólisis/acidogénesis controlada. La acidificación, por tratamiento biológico, se realiza normalmente con unos cultivos libres, pero es posible utilizar unos cultivos fijados.

Generalmente, está prevista una etapa siguiente A2 de concentración de los lodos biológicos con reciclaje de una fracción de los lodos hacia la etapa A1.

5 La hidrólisis/acidogénesis, según la invención, está controlada para limitar la disminución del potencial redox y evitar el inicio de una sulfato-reducción que produciría  $\text{SH}_2$ . El potencial redox se mantiene preferentemente entre -100 mV y 0 mV. El pH puede eventualmente subir de 5 a 6 durante la hidrólisis.

10 El diagrama de la figura 4 de la concentración del efluente en AGV después de la hidrólisis/acidogénesis, sigue prácticamente constante después de 3 días, habiendo alcanzado 40 g/l la concentración en AGV expresada en g  $\text{CH}_3\text{COOH/l}$ .

15 El potencial de oxidorreducción en el tanque que forma el reactor biológico para el tratamiento de hidrólisis/acidogénesis puede ser controlado y regulado por inyección de aire y/o de oxígeno y/o de agua saturada en oxígeno, de manera continua o discontinua.

El potencial de oxidorreducción en el reactor biológico puede también ser controlado y regulado por inyección de reactivos seleccionados entre:

20 - el cloro y/o el hipoclorito y/o el bromo y/o el agua oxigenada,

- el nitrato y/o los nitritos,

25 - y/o unos desinfectantes que comprenden los amonios cuaternarios.

El licor y la fracción de lodos no reciclada se somete, según la invención, a una etapa A3 de separación de los metabolitos que da un co-producto 1 y un co-producto 2.

30 La etapa de separación A3 consiste ventajosamente en una etapa de evapo-concentración que da como co-producto 1 un condensado que contiene unos metabolitos y agua, y como co-producto 2 un concentrado con los compuestos que molestan para la metanización.

La separación podría ser efectuada por nanofiltración, en cuyo caso ya no sería necesaria una evapo-concentración.

35 La separación del co-producto 2 (concentrado) y del co-producto 1 (condensado) se efectúa ventajosamente en unas condiciones tales que el contenido másico en materias en suspensión (MES) en la fase líquida (co-producto a) antes de la metanización, es inferior al 0,1%, y más particularmente al 0,01%. Esta etapa permite concentrar los metabolitos específicos de la metanización por un lado y librarse por otro lado de las MES y de los compuestos indeseables.

40 El co-producto 1 está sometido durante una etapa A4 a un tratamiento de metanización en un reactor cerrado:

45 - o bien a través de un lecho de lodos granulados, fluidizados, recirculados o expandidos, en una o varias etapas o de lodos floculados, según un flujo ascendente de la fase líquida del co-producto 1.

- o bien mediante un reactor de lecho fluidizado de biomasa (cultivos fijados sobre un soporte libre móvil),

- o bien mediante un reactor de lecho fijado de biomasa (cultivos fijados sobre un soporte inmóvil),

50 - o bien mediante un reactor de UASB o infinitamente mezclado de tipo contacto anaeróbico (cultivos libres).

Un ejemplo de reactor para el tratamiento de metanización a través de un lecho de lodos granulados se conoce bajo el nombre de "Anapulse", y está descrito en particular en el Memento Técnico del Agua de Degrémont, 9ª edición, páginas 750-752.

55 Un ejemplo de reactor de cultivos fijos sobre un soporte libre móvil se conoce bajo el nombre de "Anaflux" y está descrito en particular en el Memento Técnico del Agua de Degrémont, 9ª edición, páginas 750-756.

60 La metanización se puede realizar también en un reactor de tipo "Anafiz" que es un reactor de cultivo unido sobre un relleno (por ejemplo de plástico, de polipropileno, polietileno), ordenado o a granel. Un reactor de este tipo está descrito en particular en el Memento Técnico del Agua de Degrémont, 9ª edición, páginas 753-754.

65 El metano producido se utiliza como combustible y/o en cogeneración para la producción de electricidad y/o vapor. Los lodos que provienen de la metanización se destinan a la valorización: enmienda agrícola, o a la incineración. Un tratamiento de acabado puede ser previsto aguas abajo de la metanización para la descarga líquida.

El co-producto 2 está destinado a la valorización: enmienda agrícola, incineración, o vertido.

5. NORMAS ANALÍTICAS AFNOR

- 5 AGV: Ácidos Grasos Volátiles (análisis cromatográfico)
- Ca: Calcio (NF EN ISO 11885)
- DBO<sub>5</sub>: Demanda Bioquímica en Oxígeno durante cinco días (NF EN 1899-1, NF EN 1899-2)
- 10 DCO: Demanda Química en Oxígeno (NFT 90-101, ISO 6060: 1989)
- K<sup>+</sup>: Potasio (NF EN ISO 11885, NF EN ISO 14911)
- 15 MES: Materias En Suspensión, Materias En Suspensión Totales (NF EN 872, NFT 90-105-2)
- Mg<sup>2+</sup>: Magnesio (NF EN ISO 11885)
- MS: Materias Secas (NF U 44-171)
- 20 MVS: Materias Volátiles en Suspensión (NF U 44-171)
- Na<sup>+</sup>: Sodio (NF EN ISO 11885, NFT 90-019, NF EN ISO 14911)
- 25 NGL: Nitrógeno global (NF EN ISO 11905-1)
- NH<sub>4</sub><sup>+</sup>: Amonio (NF T 90-015-1 NF T90-015-2)
- NO<sub>2</sub><sup>-</sup>: Nitrito (NF EN ISO 13 395, NF EN 26777)
- 30 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>: Nitrato (NF EN ISO 13 395, NF EN ISO 10304-1)
- P orto: Ortofosfato (NF EN 1189, NF EN ISO 6878)
- 35 P total: Fósforo total (NF EN 1189, NF EN ISO 6878)
- pH: potencial de Hidrógeno (NFT 90-008)
- SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>: Sulfato (Norma NF EN ISO 10304-1)
- 40 TH: Título Hidrométrico (NFT 90-003)
- TA: Título Alcalimétrico (NF EN ISO 9963-)
- 45 TAC: Título Alcalimétrico Completo (NF EN ISO 9963-)

6. RESULTADOS OBTENIDOS

- 50 6.1 Espectro de composición aceptable para el efluente bruto aguas arriba del procedimiento
- La tabla 1 describe la composición del efluente bruto a tratar.

Tabla 1:

Parámetros	EFLUENTE BRUTO
PH	1 a 14
TH (°F)	0 a 2500
TA (°F)	0 a 2500
TAC (°F)	0 a 2500
Ca (g/l)	0 a 10
Mg <sup>2+</sup> (g/l)	0 a 10
DCO (g/l)	5 a 3600
DBO <sub>5</sub> (g/l)	2 a 2800
AGV (g/l)	0 a 15
MES (g/l)	0,1 a 150

NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (g/l)	0 a 25
NGL (g/l)	0 a 50
Ptotal (g/l)	0 a 15
Porto (g/l)	0 a 15
NO <sub>2</sub> (mg/l)	0 a 5000
NO <sub>3</sub> (mg/l)	0 a 10000
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (g/l)	0,5 a 200
K <sup>+</sup> (g/l)	0,5 a 30
Cloruro (g/l)	0,1 a 100

6.2 Características del efluente industrial ensayado según el procedimiento a título de ejemplo

Tabla 2: Características del efluente industrial ensayado según el procedimiento a título de ejemplo.

5

Parámetros	EFLUENTE INDUSTRIAL ENSAYADO
PH	3 a 5
TH (°F)	600
TA (°F)	1000 a 1600
TAC (°F)	1000 a 1600
Ca (g/l)	8 a 12
Mg <sup>2+</sup> (g/l)	8 a 12
DCO (g/l)	50 a 60
DBO <sub>5</sub> (g/l)	33 a 42
AGV (g/l)	4 a 5
MES (g/l)	1,6 a 2
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (g/l)	100 a 300
NGL (g/l)	3 a 5
P total (g/l)	200 a 400
P orto (g/l)	160 a 250
NO <sub>2</sub> (mg/l)	160 a 250
NO <sub>3</sub> (mg/l)	160 a 250
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (g/l)	12 a 16
K <sup>+</sup> (g/l)	16 a 24
Cloruro (g/l)	4 a 10

Los ensayos se han realizado a diferentes escalas:

\* laboratorio

10

\* piloto

\* semi-industrial

15 6.3 Resultados obtenidos después del tratamiento por hidrólisis/acidogénesis controlada

6.3.1 Producción de AGV por hidrólisis/acidogénesis controlada

20 Las concentraciones del efluente en ácidos grasos volátiles después de la hidrólisis/acidogénesis controlada se presentan en la tabla siguiente. La concentración en AGV expresada en g CH<sub>3</sub>COOH/l alcanza 40 g/l después de 3 días.

6.3.2 Composición de los ácidos grasos volátiles producidos

25 Los porcentajes de ácidos grasos volátiles producidos se presentan como ejemplo en la tabla 3. La columna de la derecha da el porcentaje en masa de ácido de la columna de la izquierda en los AGV:

Tabla 3:

	Fórmula química	Porcentaje de los AGV producidos
Ácido acético	CH <sub>3</sub> COOH	20 a 40%
Ácido propiónico	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COOH	15 a 30%
Ácido butírico e isobutírico	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH	15 a 35%
Ácido valérico	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH	0,1 a 5%
Ácido iso-valérico	CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> CHCH <sub>2</sub> COOH	2 a 10%

6.3.3 Concentraciones en DCO relacionado con los AGV producidos

5 Las concentraciones en DCO relacionadas con los AGV producidos después del tratamiento por hidrólisis/acidogénesis controlada se presentan como ejemplo en la tabla 4. Se generan también otros tipos de metabolitos: por ejemplo unos alcoholes, unos ésteres, unos éteres, otros. La columna de la derecha da el porcentaje de DCO aportado por el ácido mencionado en la columna de la izquierda.

Tabla 4:

10

parámetros	Fórmula química	Porcentaje de DCO
Ácido acético	CH <sub>3</sub> COOH	30 a 50%
Ácido propiónico	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COOH	25 a 35%
Ácido butírico e isobutírico	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH	5 a 15%
Diversos (alcoholes, otros)		5%
Ácido iso-valérico	CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> CHCH <sub>2</sub> COOH	2 a 10%

La concentración en DCO biodegradable relacionada con los AGV producidos durante la etapa de hidrólisis/acidogénesis controlada es del orden del 80% de la DCO inicialmente presente en el efluente bruto.

15 6.3.4 Separación de los metabolitos producidos durante la etapa de hidrólisis/acidogénesis controlada

La tabla 5 presenta las condiciones de realización para la realización de la etapa de separación de los metabolitos producidos. Los metabolitos producidos y separados son recuperados en el co-producto 1 (condensados) y/o atrapados en soluciones de suspensión adecuadas como, por ejemplo, una solución alcalina para los ácidos.

20

Tabla 5:

Parámetros	Separación de los metabolitos
pH	3-9
t (°C)	Punto de ebullición del efluente según las condiciones de realización
Factor de concentración	30 a 80%

25 La etapa de separación de los metabolitos que puede efectuarse por ejemplo por evapo-concentración, conduce a la producción de condensados (co-producto 1) y de concentrado (co-producto 2). Estos condensados (co-producto 1) son después tratados por metanización.

Tabla 6: Composición de los condensados procedentes de la etapa de separación

Parámetros	Condensados obtenidos después de la separación
pH	2 a 9
DCO (g/l)	50
DBO <sub>5</sub> (g/l)	33
TH (°F)	< 5°F
TA (°F)	< 5°F
TAC (°F)	< 5°F
NGL x	< 150 mg/l
NH <sub>4</sub> x	< 120 mg/l
P orto x	< 20 mg/l
P total x	< 20 mg/l
MES x	< 50 mg/l
Sulfatos x	< 10 mg/l
Potasio x	< 10 mg/l
Calcio	< 20 mg/l
Sodio	< 20 mg/l
Magnesio	< 20 mg/l
Salinidad	< 1 g/l
Nitrato	< 20 mg/l
Nitrito	< 5 mg/l

30

Además de los condensados (co-producto 1), la evapo-concentración produce unos residuos (co-producto 2). Estos residuos podrán ser valorizados (por ejemplo para la enmienda de suelos agrícolas, reutilización para otros procedimientos eventualmente para la alimentación del ganado, o destruidos por incineración).

Después de la producción de metabolitos y de la separación por ejemplo por evapo-concentración, el co-producto 1 (condensados) contiene unas materias muy fácilmente biodegradables, por ejemplo unos ácidos grasos volátiles, alcoholes, ésteres, éteres, u otros, que permiten utilizar unos reactores de metanización de altas cargas (hasta 60 kg DCO/m<sup>3</sup>/j), por ejemplo de tipo Anaflux, con rendimientos elevados: hasta un 98%.

5 La separación de los metabolitos producida por la hidrólisis/acidogénesis permite un tratamiento por metanización de rendimiento muy alto, así como una reducción importante del tiempo de estancia y de la superficie del suelo ocupada.

10 La metanización del efluente tal como según los procedimientos convencionales necesitaría una dilución importante del efluente bruto con el agua no contaminada y conllevaría la realización de obras de volúmenes claramente más importantes (de cuatro a diez veces en función de la dilución) a fin de reducir los niveles de toxicidad de los compuestos. Este tratamiento por metanización de rendimiento muy alto del co-producto 1 (condensados) permite así reducir la superficie al suelo de manera muy importante.

15 La etapa de separación de los metabolitos que puede efectuarse por ejemplo por evapo-concentración permite separar el co-producto 1 (condensados fácilmente biodegradables), del co-producto 2 (concentrado) ricos en sulfatos y otros compuestos tóxicos para las bacterias, como por ejemplo el potasio, el sodio, el calcio, el magnesio, la salinidad, el NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, etc.

20 Esto conduce al control de las formas H<sub>2</sub>S habitualmente producidas durante la etapa de metanización a partir de los sulfatos contenidos en el efluente a tratar y permite reducir fuertemente los costes de investigaciones relacionados con los equipos suplementarios a utilizar en la solución clásica como, por ejemplo, el lavado del biogas, la utilización de materiales adaptados a la corrosión, el tratamiento de los olores.

25 Una ventaja importante del procedimiento se refiere a la optimización de las condiciones de Higiene Seguridad Medioambiente y la reducción del tiempo de explotación de la instalación y los gastos asociados.

30 La invención permite unas condiciones muy optimizadas para la metanización, en particular:

\* un contenido másico en materias en suspensión en el co-producto 1 (condensados) antes de la metanización inferior al 0,1% y más particularmente al 0,01% (análisis según la norma NF EN 872),

35 \* una cantidad en sulfatos, potasio, calcio, sodio, magnesio y otras sales en el co-producto 1 (condensados) inferior al 0,01% y más particularmente inferior al 0,005%.

La fase líquida que proviene de la separación se somete a un tratamiento por metanización,

40 \* o bien a través de un lecho de lodos granulados, fluidizados, reticulados o expandidos en una o varias etapas o de lodos floculados, según un flujo ascendente de la fase líquida, en particular la del co-producto 1,

\* o bien mediante un reactor de lecho fluidizado de biomasa (cultivos fijados sobre un soporte libre móvil),

45 \* o bien mediante un reactor de lecho fijado de biomasa (cultivos fijados sobre un soporte inmóvil),

\* o bien mediante un reactor de UASB o infinitamente mezclado de tipo contacto anaeróbico (cultivos libres).

50 Un ejemplo de reactor para el tratamiento de metanización a través de un lecho de lodos granulados se conoce bajo el nombre de "Anapulse", y se describe en particular en el Memento Técnico del Agua de Degrémont, 9ª edición, páginas 750-752.

Un ejemplo de reactor de cultivos unidos sobre un soporte móvil se conoce bajo el nombre de "Anaflux" y se describe en particular en el Memento Técnico del Agua de Degrémont, 9ª edición, páginas 755-756.

55 La metanización se puede realizar también en un reactor de tipo "Anafiz" que es un reactor de cultivo unido sobre un relleno (por ejemplo de plástico, polipropileno, polietileno), clasificado o a granel. Un reactor de este tipo se describe en particular en el Memento Técnico del Agua de Degrémont 9ª edición, páginas 753-754.

60 En conclusión, la invención se refiere a la producción y a la separación de metabolitos específicos de la metanización. La producción de los metabolitos se realiza en un reactor de hidrólisis/acidogénesis mesófilo o termófilo optimizado con regulación del potencial de oxidorreducción.

La separación de los metabolitos por evapo-concentración permite recuperar los metabolitos en el co-producto 1 (condensados) y/o solución de captura.

65

## ES 2 605 617 T3

El co-producto 1 (condensados) y/o soluciones de captura son después tratados por metanización para producir un biogas valorizable.

5 Según el procedimiento de la invención, los metabolitos de la metanización son separados de todo lo demás. La fase de separación de los metabolitos es primordial. La etapa de acidogénesis separada de la etapa de metanogénesis y controlada por el potencial de oxidorreducción aguas arriba de la metanización para producir unos metabolitos específicos es obligatoria antes de la etapa de separación y de metanización.

10 La invención lleva a una optimización de los rendimientos de eliminación de la DCO, DBO5 y de la producción de biogas, a una reducción de la producción de lodos, de los volúmenes de tratamiento a realizar, y de los costes de inversión. Permite también superar los contratiempos relacionados con las molestias olfativas, de toxicidad para el hombre y de corrosión de los equipos.

15 La metanización proporciona biogas, principalmente metano, que puede ser utilizado en particular para producir energía eléctrica y/o vapor.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Procedimiento de metanización, a partir de efluentes industriales o urbanos, líquidos o sólidos, en particular vinazas procedentes de la producción de alcoholes o de levaduras, que contiene unos elementos o unos compuestos que inhiben la metanización, que comprende:
- 10 - la etapa de hidrólisis y de acidogénesis, o de acidogénesis sola, de los efluentes antes de la metanización, siendo dicha etapa controlada en cuanto al potencial de oxidorreducción, para que las reacciones biológicas se desarrollen en medio reducido o ligeramente oxidante, y para producir unos metabolitos, en particular ácidos grasos, alcoholes, mezclados a otros compuestos,
  - 15 - los metabolitos se someten a una etapa de separación de los otros compuestos,
  - y los metabolitos así separados se someten al tratamiento de metanización,
- 15 caracterizado por que la etapa de separación de los metabolitos mezclados consiste en una evapo-concentración, cuyos condensados se someten a la metanización.
- 20 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que el potencial de oxidorreducción durante la etapa de hidrólisis y de acidogénesis o de acidogénesis se mantiene entre -100mV y 0 mV (potencial expresado con respecto al electrodo de referencia con hidrógeno).
- 25 3. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el potencial de oxidorreducción en el reactor biológico está controlado y regulado por inyección de aire y/o de oxígeno y/o de agua saturada en oxígeno de manera continua o discontinua,
- 30 4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el potencial de oxidorreducción en el reactor biológico está controlado y regulado por inyección de reactivos seleccionados entre:
- 35 - el cloro y/o el hipoclorito y/o el bromo y/o el agua oxigenada,
  - los nitratos y/o los nitritos,
  - y/o unos desinfectantes que comprenden los amonios cuaternarios.
- 40 5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el tratamiento de hidrólisis/acidogénesis o acidogénesis sola se realiza en un reactor agitado de cultivos libres, o de cultivos unidos móviles, o inmóviles, o en un reactor a lecho de lodos granulados.
- 45 6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que se realiza en varias etapas de tratamiento, pudiendo el pH, el potencial de oxidorreducción, la temperatura, la concentración en biomasa ser diferentes de una etapa a otra.
- 50 7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la etapa de hidrólisis y de acidogénesis o acidogénesis sola está seguida de una etapa de separación por decantación y/o flotación y/o centrifugación y/o filtración por membrana de micro, de nano- o de ultrafiltración y de reciclado de la biomasa hacia el reactor a fin de mantener unas concentraciones elevadas en biomasa de entre 2 y 200 g/l.
- 55 8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que se realiza en unos reactores que permiten un tiempo de estancia hidráulico de los efluentes de 6h a 10 días.
9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la etapa de hidrólisis y de acidogénesis o de acidogénesis sola se realiza en condiciones mesófilas y/o termófilas y/o en un intervalo de temperatura comprendido entre 15°C y 70°C.
- 60 10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la etapa de hidrólisis y de acidogénesis o de acidogénesis sola es asistida por la adición de enzimas específicas como, por ejemplo, las lipasas, las proteasas, las ureasas, las transferasas y las hidrólisis y/o por adición de cócteles de bacterias y/o de levaduras y/o de hongos

FIG.1

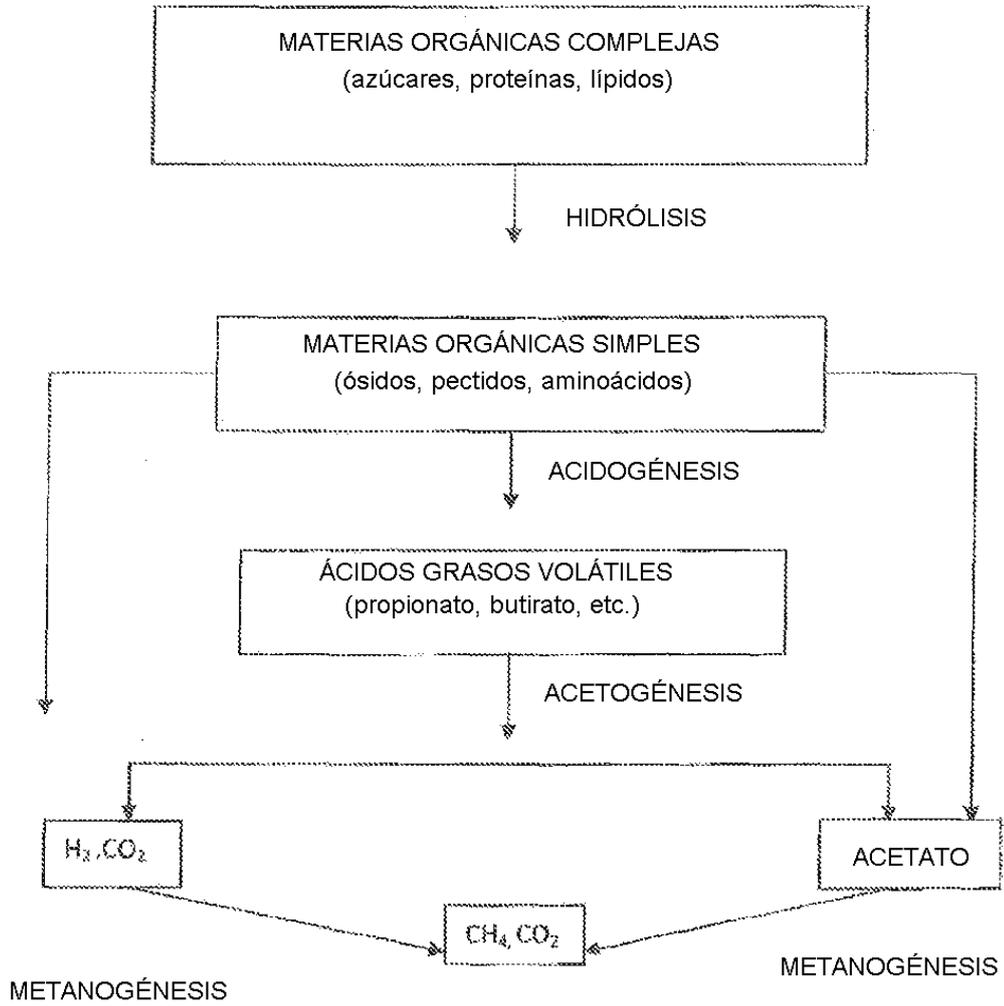
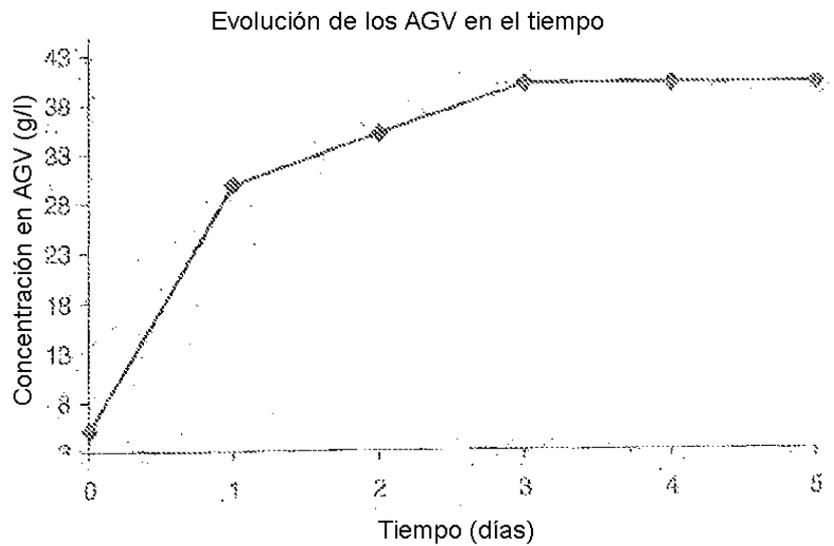
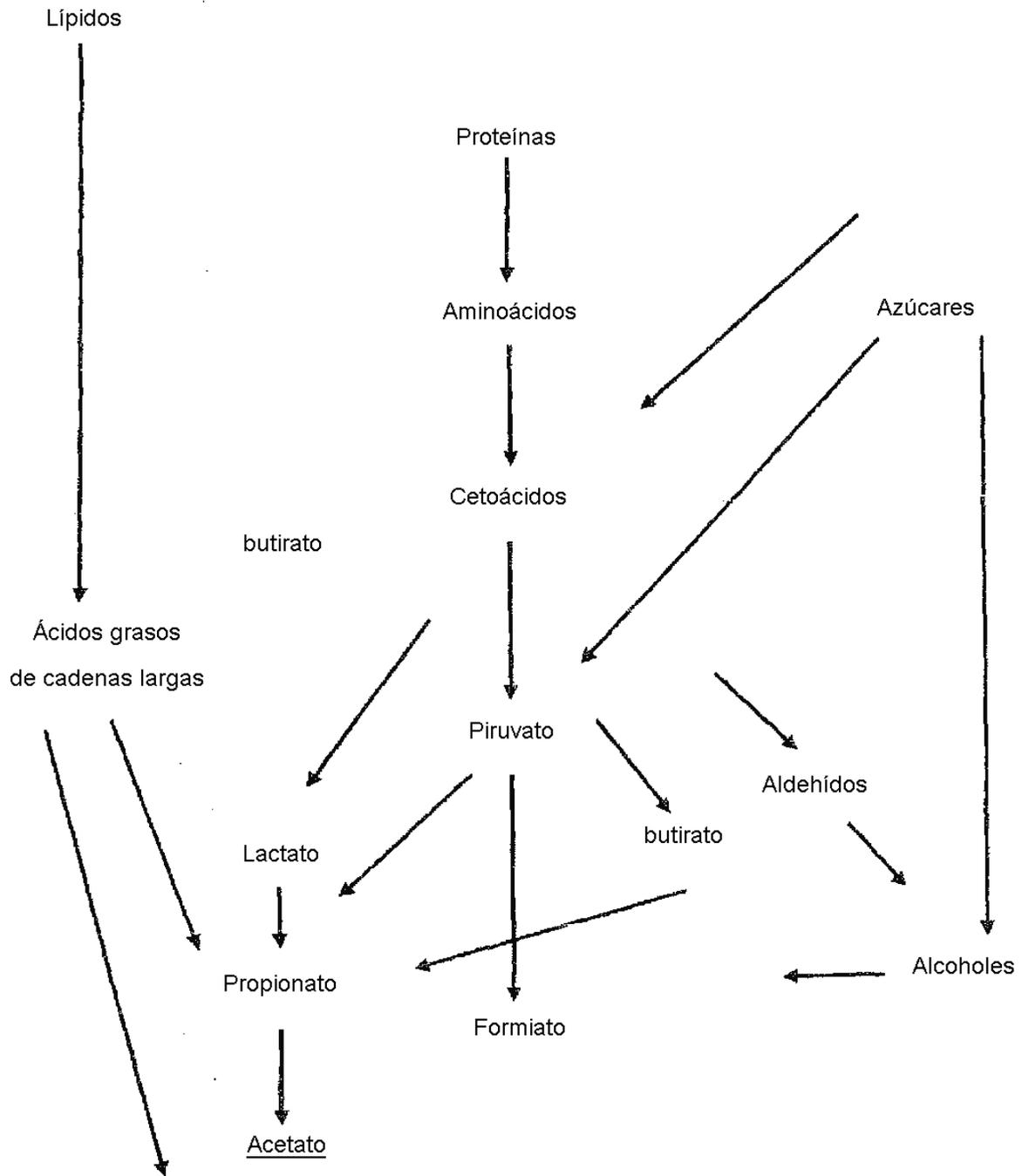


FIG.4



**FIG. 2**



Vías metanólicas principales de las bacterias que producen unos ácidos (Henze *et al.* 1983)

FIG. 3

