

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 634 097**

51 Int. Cl.:

B01J 39/04 (2007.01)

B09B 3/00 (2006.01)

C02F 1/42 (2006.01)

C02F 11/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.01.2013 PCT/DK2013/050008**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.07.2013 WO13104367**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.01.2013 E 13700448 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.04.2017 EP 2802414**

54 Título: **Un procedimiento de eliminación de nitrógeno amoniacal del agua residual orgánica**

30 Prioridad:

10.01.2012 EP 12150611

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
26.09.2017

73 Titular/es:

**RE-N TECHNOLOGY APS (100.0%)
Åholmvej 6, Osted
4320 Lejre, DK**

72 Inventor/es:

**WENNERGREN, BO y
CHRISTENSEN, JENS TRADSBORG**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 634 097 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

Un procedimiento de eliminación de nitrógeno amoniacal del agua residual orgánica.

La presente invención se refiere a un procedimiento para eliminar nitrógeno amoniacal del agua residual orgánica.

5 En muchas partes del mundo, los ciclos de nutrientes, que prevalecieron antes de la revolución industrial, han sido ampliamente alterados. En particular, se ha acumulado un enorme excedente de nitrógeno en el medio ambiente, ya que el procedimiento de fijación de nitrógeno de Haber-Bosch durante el último siglo se ha convertido en un lugar común para la producción de fertilizantes y otros productos químicos. En realidad, se estima que la mitad del nitrógeno que entra en la proteína dentro de seres humanos ahora procede de dicho procedimiento antropogénico, mientras que el resto proviene de la fijación natural de nitrógeno por bacterias y arqueas.

10 El suministro creciente de nitrógeno disponible ha hecho posible un aumento sin precedentes de la producción agrícola e industrial, pero al mismo tiempo ha dado lugar a un considerable vertido no deseado de nitrógeno al medio ambiente, principalmente en forma de amoniaco, amonio y nitrato.

15 En el agua residual municipal, industrial y agrícola, una parte sustancial del nitrógeno se presenta a menudo como amonio, gran parte del cual procede del metabolismo de animales. Al partir los mamíferos, una proporción considerable de nitrógeno en los desechos metabólicos 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 siguiente período, entonces, el dióxido de carbono sale, el pH aumenta y el amoniaco comenzará a evaporarse.

20 El amoniaco es un irritante de ojos, nariz y pulmones y en altas concentraciones puede causar enfermedad o incluso la muerte. Cuando se liberan en grandes cantidades a la atmósfera y se depositan por el aire y la lluvia en ecosistemas oligotróficos tales como pantanos, páramos y brezales, las especies que constituyen la vegetación original son desplazadas por las nitrofilicas. Una parte del nitrógeno presente se lixiviará en forma de nitrato al agua subterránea o fluirá hacia cauces, cuerpos de agua dulce y el mar, dando lugar a problemas adicionales de contaminación y eutrofización.

25 Por lo tanto, en las últimas décadas se ha dirigido una atención considerable al desarrollo de procedimientos, mediante los cuales el nitrógeno en el agua residual orgánica se puede eliminar y retener selectivamente en una forma adecuada para el transporte a regiones con una carga de nitrógeno más pequeña para su uso como fertilizante o para otros usos prácticos.

30 Cuando se va a recuperar nitrógeno a partir de agua residual orgánica, se efectúa normalmente un fraccionamiento inicial en una fracción seca y una fracción líquida por diversos medios, ya que está presente una proporción pronunciada de nitrógeno en la fracción líquida del residuo. La fracción de residuos secos que surge como resultado de dicho fraccionamiento se puede usar, p.ej., como un acondicionador de terrenos rico en fósforo, como combustible de biomasa o como materia prima para una planta de biogás.

35 De acuerdo con procedimientos conocidos, el nitrógeno se ha eliminado tradicionalmente de la fracción de residuo líquido por separación con amoniaco y/o precipitación de sales de amonio para su uso directo como fertilizante efectuado mediante la adición de una gama de productos químicos externos.

40 Con el fin de eliminar nitrógeno amoniacal del agua residual orgánica con el gasto de menos energía y sin depender de equipos industriales complejos, se ha sugerido el uso de intercambiadores de iones naturales para la eliminación de iones de amonio por adsorción. Por tanto, la solicitud de patente internacional WO 92/12944 desvela el uso de un intercambiador de cationes natural, en particular la glauconita mineral, para eliminar nitrógeno amoniacal de una fase acuosa de estiércol líquido. Después de los pasos de filtración, floculación y sedimentación, se aplica una fase acuosa que presenta un contenido moderado de nitrógeno al intercambiador de iones. El intercambiador de iones se puede regenerar, preferentemente con una solución acuosa de CaCl_2 y el eluado se almacena como un producto separado o se une con una suspensión espesa que procede de una separación inicial de estiércol en diferentes fases.

45 Los procedimientos de la técnica anterior que hacían uso de intercambiadores de iones naturales para la eliminación de nitrógeno amoniacal del agua residual orgánica albergaban grandes esperanzas. Desafortunadamente, no llegaron a las grandes expectativas y rara vez se han usado en una escala comercial. Varios problemas graves frustraron los intentos de obtener una operación funcional y sostenida a gran escala de intercambiadores de iones naturales en la eliminación de amonio del agua residual orgánica.

50 Cuando se usan para el fin en cuestión, los lechos del intercambiador de iones naturales se obstruyen por material fino procedente de su propia desintegración, así como por partículas de materia seca, en parte de naturaleza orgánica, del agua residual orgánica. La percolación del líquido a limpiar se ve gravemente obstaculizada, de modo que el caudal a través de la masa del intercambiador de iones y, por tanto, su eficiencia se reduce hasta un nivel insatisfactorio, en general a menos de 3 mm/min. Para cada lavado abundante a contracorriente y tratamiento de los lechos de los intercambiadores iónicos naturales con solución regenerante, el desgaste del material del
55 intercambiador de iones progresa de tal manera que agrava el problema de oclusión de la planta, produciendo un

patrón de flujo inhibido y quebrado a través de diferentes partes de los lechos de los intercambiadores de iones.

Otro inconveniente de los intercambiadores de iones naturales aplicados en la eliminación de nitrógeno amoniacal del agua residual orgánica reside en su capacidad de intercambio catiónico inherentemente baja, que no alcanza a menudo 1 equivalente molar por litro. Es imposible alcanzar un factor de concentración satisfactorio de amonio durante el procedimiento de intercambio iónico. Después de la liberación del amonio adsorbido desde el intercambiador de iones a una solución regenerante, el volumen final de este líquido típicamente no es sustancialmente menor que el volumen del líquido a tratar al comienzo del procedimiento.

Debido al considerable interés medioambiental y comercial implicado, se han realizado muchos experimentos con el fin de remediar los errores de los procedimientos que emplean intercambiadores de iones naturales para la eliminación de nitrógeno amoniacal del agua residual orgánica. Por tanto, el uso de intercambiadores de iones sintéticos se ha recogido como se describe, por ejemplo, en la solicitud internacional WO 2004/089833 A2 y la solicitud de los EE.UU US 2008/053909 A1. Sin embargo, persiste una parte decisiva de las deficiencias enumeradas anteriormente para intercambiadores de iones naturales, en la medida en que no se han presentado factores de concentración persuasivamente remunerativos.

En general, parece que el principio de intercambio iónico para la eliminación selectiva de amonio del agua residual orgánica se ha abandonado ampliamente a favor de la precipitación directa de sales de amonio mediante la adición de compuestos adecuados al líquido a tratar.

En vista de lo anterior, el objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento respetuoso con el medio ambiente para eliminar nitrógeno amoniacal del agua residual orgánica, procedimiento que es eficiente, simple y duradero y que solo requiere un modesto consumo de energía y productos químicos externos e industriales.

Para cumplir este objetivo, se proporciona un procedimiento para eliminar nitrógeno amoniacal del agua residual orgánica, procedimiento que comprende las etapas de proporcionar agua residual orgánica con un contenido de nitrógeno amoniacal de menos de 2 g/l; aplicar dicha agua residual a un intercambiador de iones orgánico sintético que absorbe más de 1,2 eq/l (equivalentes molares por litro), preferentemente más de 2 eq/l, en el uso y permitir que el nitrógeno amoniacal de dicha agua residual se adsorba a dicho intercambiador de iones, en el que el intercambiador de iones se regenera posteriormente con una solución de NaNO_3 de una molalidad de 3 mol/kg a saturación completa y de una temperatura de 5 a 40 °C y/o con una solución de Na_2CO_3 de una molalidad de 1 mol/kg a saturación completa y de una temperatura de 5 a 40 °C y/o con una solución de NaCl de una molalidad de 3 mol/kg a saturación completa y de una temperatura de 5 a 40 °C y/o con una solución de Na_2SO_4 de una molalidad de 1 mol/kg a saturación completa y de una temperatura de 30 a 40 °C y/o con una solución de K_2CO_3 de una molalidad de 4 mol/kg a saturación completa y de una temperatura de 5 a 40 °C y/o con una solución de K_2HPO_4 de una molalidad de 4 mol/kg a saturación completa y de una temperatura de 5 a 40 °C en el que el agua residual orgánica tiene un contenido de materia orgánica de menos de un 8 % (p/p) en el momento de la aplicación de dicha agua residual al intercambiador de iones, estando dicha materia orgánica disuelta o estando en partículas de una extensión máxima de 25 μm .

Se ha descubierto de manera sorprendente que el uso de un intercambiador de iones orgánico sintético en combinación con dichas soluciones regenerantes altamente concentradas posibilita eliminar nitrógeno amoniacal a un caudal elevado y un factor de concentración directamente del agua residual orgánica y de tal modo que estas propiedades favorables del intercambiador de iones persisten incluso cuando se regeneran repetidamente y se exponen al líquido a tratar durante un periodo de tiempo prolongado. En vista de los problemas hasta ahora encontrados cuando se trata de intercambiadores de iones naturales para el fin en cuestión, la asombrosa durabilidad y efectividad descubierta con perlas de un intercambiador de iones orgánico sintético es mucho más de lo que se podría esperar. De manera sorprendente, los inventores se han dado cuenta de que el intercambiador de iones orgánico sintético en la presente solicitud realmente tolera tales fortísimas soluciones regenerantes a pesar de exhortaciones expresas en las instrucciones de uso dadas por los productores de intercambiadores de iones sintéticos, los cuales estos últimos solo se regeneran con soluciones mucho más débiles con el fin de no destruir el intercambiador de iones como resultado de un choque osmótico excesivo. La posibilidad de usar soluciones regenerantes fuertes es un factor fuertemente contribuyente para conseguir un factor de concentración elevado. Además, las soluciones salinas fuertes inhiben eficazmente el establecimiento de la mayoría de tipos de cultivos microbiológicos en el lecho del intercambiador de iones, de modo que a menudo se puede prescindir de una etapa previa de pasteurización del agua residual a tratar.

De este modo, se proporciona un procedimiento robusto, simple y eficaz para eliminar nitrógeno amoniacal del estiércol líquido, de modo que se pueden controlar efectos adversos relacionados con el vertido de diversos compuestos de nitrógeno en el agua residual orgánica.

El intercambiador de iones orgánico sintético es un intercambiador de cationes fabricado a partir de una resina, tal como estireno reticulado mediante la adición de divinilbenceno en el procedimiento de polimerización y con grupos funcionales fuertemente ácidos. Puede ser de tipo gel o de tipo macroporoso.

Además, también pueden estar presentes uno o más intercambiadores de aniones en la planta que aloja el

intercambiador de cationes.

El disolvente preferente para las soluciones aplicadas para la regeneración es agua, aunque también pueden cuestionarse otros disolventes adecuados. Las soluciones regenerantes de las respectivas sales se pueden emplear singularmente o combinadas. Cada ión de amonio (NH_4^+) se intercambiará con uno de los iones de sodio análogamente monovalentes (Na^+) o potasio (K^+), respectivamente, en las soluciones regenerantes. En este sentido, se debe entender que cualquiera de las sales enumeradas en las que entran dos átomos de sodio o potasio por molécula ofrecerán para el intercambio de amonio el doble de equivalentes molares/kg que la molalidad molecular citada para la solución.

De acuerdo con una realización preferente de la invención, el intercambiador de iones se lleva a una forma de Na^+ o K^+ antes de la aplicación de agua residual al intercambiador de iones. Por ejemplo, si se ha pre-cargado con iones H^+ o es totalmente virgen, se puede tratar con una solución de cloruro de sodio, nitrato de sodio o sulfato de sodio. Otros cationes fácilmente solubles, que en combinación con la resina del intercambiador de iones aplicada son adecuados para el intercambio selectivo de iones de amonio del líquido a tratar, también pueden considerarse para la pre-carga del intercambiador de iones. Además, el agua residual orgánica más vieja, rica en amoníaco, se podría aplicar a un lecho separado del intercambiador de iones orgánico sintético en forma de H^+ .

En una realización, el intercambiador de iones se regenera con una solución de K_2CO_3 que tiene una temperatura de 5 °C y una molalidad de más de 5 mol/kg, más de 6 mol/kg, preferentemente 7 mol/kg. Lo más preferente, el intercambiador de iones se regenera con una solución de K_2CO_3 de una molalidad de 8 mol/kg y una temperatura de 20 °C.

El intercambiador de iones también se puede regenerar con una solución de NaNO_3 que tiene una temperatura de 5 °C y una molalidad de más de 6 mol/kg, más de 7 mol/kg, ventajosamente 8 mol/kg. Además, se puede regenerar con una solución de NaNO_3 que tiene una temperatura de 10 °C y una molalidad de 9 mol/kg, o, lo más preferente, con una solución de NaNO_3 que tiene una temperatura de 20 °C y una molalidad de 10 mol/kg. El uso de NaNO_3 como regenerante es favorable en la medida en que el nitrato de amonio da como resultado un producto. Esto es muy solicitado como fertilizante con alto contenido de nitrógeno y como explosivo para la minería de carbón y de acero, canteras y obras de construcción.

Análogamente, el intercambiador de iones se puede regenerar con una solución de Na_2CO_3 que muestra una temperatura de 20 °C y una molalidad de 2 mol/kg, una temperatura de 30 °C y una molalidad de 3 mol/kg o, preferentemente, una temperatura de 40 °C y una molalidad de 4,5 mol/kg. Hidrogenocarbonato sódico que es un fertilizante muy solicitado en China, se puede preparar ventajosamente usando Na_2CO_3 como regenerante con el consiguiente paso de burbujas finas de dióxido de carbono a través del eluado y enfriamiento del mismo.

La regeneración del intercambiador de iones también se puede realizar con una solución de Na_2SO_4 que presenta una temperatura de 30 °C y una molalidad de 2,5 mol/kg, o, favorablemente, que presenta una temperatura de 32 °C y una molalidad de 3,5 mol/kg. El producto resultante, sulfato de amonio, está solicitado como fertilizante para suelos alcalinos y además se emplea en vacunas, como aditivo alimentario y para purificar proteínas mediante precipitación selectiva.

El intercambiador de iones también se puede regenerar con una solución de NaCl de una molalidad de 6 mol/kg y una temperatura de 5 °C, 10 °C, o preferentemente, 20 °C. De este modo se proporciona un procedimiento, mediante el cual el nitrógeno amoniacal del agua residual orgánica se puede recuperar en una forma que tiene aplicaciones evidentes y versátiles. El cloruro de amonio es adecuado para su uso como suplemento alimenticio para ganado bovino y se puede convertir en un número de productos fertilizantes según los procedimientos establecidos, pero también encuentra muchos usos no agrícolas por derecho propio. Se emplea, p. ej., en impresión textil, pegamento para madera contrachapada, champú para el cabello, productos de limpieza, en medios nutritivos para levaduras, como medicamentos para la tos, para retardar el derretimiento de la nieve en las pistas de esquí a temperaturas por encima de 0 °C y como aditivo saborizante para regaliz y vodka.

Además, el intercambiador de iones se puede regenerar con una solución de K_2HPO_4 de una molalidad de 5, 6, 7 o, preferentemente, 8 mol/kg y una temperatura de 20 °C.

En general, las sales de amonio (y potasio) producidas cuando se regenera el intercambiador de iones se pueden separar de la corriente de eluado del intercambiador de iones mediante la adición de la sal regenerante a una temperatura especificada a la cual la solubilidad del regenerante difiere de la solubilidad de las sales de amonio y potasio. Si las sales del producto presentan la solubilidad más baja, se pueden recuperar como cristales. Si tienen la solubilidad mayor, se pueden recuperar de la solución y el regenerante se puede recuperar como cristales.

De acuerdo con una realización preferente, la etapa de aplicar agua residual 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, preferentemente más de 50, más preferente más de 500, más preferente más de 3000 repeticiones de dichas etapas, en las que el intercambiador de iones no se sustituye durante la duración de dicha serie. Los inventores han descubierto inesperadamente que el intercambiador de iones resiste a tal tratamiento sin ningún deterioro significativo de su rendimiento.

Preferentemente, la concentración de nitrógeno amoniacal en el agua residual orgánica supera 1 g/l, preferentemente 1,5 g/l. Dichas concentraciones son mayores que las del agua residual orgánica normalmente tratadas en obras de alcantarillado. El uso de un intercambiador de iones duradero con una elevada capacidad de intercambio, es decir, 1,2 equivalentes molares por litro, preferentemente 2 equivalentes molares por litro, hace posible tratar favorablemente líquidos con elevadas concentraciones de amonio mediante intercambio iónico sin la necesidad de ningún pre- tratamiento para reducir el contenido de amonio del líquido a tratar, que de otro manera no habría sido práctico y rentable.

En una realización de la invención, la concentración de nitrógeno amoniacal en el agua residual orgánica a tratar es de 1,9 g/l o menos.

De acuerdo con una realización, el agua residual orgánica tiene un contenido de materia orgánica de más de 1, más de 2, más de 3 o más de 5 % (p/p) en el momento de la aplicación de dicha agua residual al intercambiador de iones, estando dicha materia orgánica disuelta o en partículas de una extensión máxima de 25 µm. De manera sorprendente, un contenido tan considerable de materia orgánica es reconciliable con el funcionamiento sostenido del lecho del intercambiador de iones orgánico sintético a un caudal elevado y con la capacidad de intercambio iónico, a pesar de que se fabrican y normalmente se usan intercambiadores de iones orgánicos sintéticos para el tratamiento en la industria y la investigación de líquidos, que están sustancialmente desprovistos de partículas y materia orgánica.

En una realización específica, el agua residual orgánica a tratar comprende estiércol líquido. El estiércol líquido presente en el agua residual orgánica a tratar de acuerdo con dicha realización de la invención puede proceder de cualquier animal, pero más a menudo proviene del ganado, p. ej., cerdos, vacas o aves de corral. Antes de su aplicación al intercambiador de iones, dicho estiércol se puede mezclar con otros tipos de residuos orgánicos, tales como aguas residuales municipales.

El intercambiador de iones orgánico sintético se puede instalar en una planta central que recibe agua residual que contiene estiércol de varias fuentes externas o se puede colocar en un entorno agrícola para asociarse con un sistema estable, ya sea tradicional o de estabulación libre o una pocilga, ya sea en interiores o al aire libre. Por 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 y gruesa. Opcionalmente, el estiércol se almacena brevemente en un depósito antes del fraccionamiento. El fraccionamiento se puede conseguir por medio de cualquier tipo de separador, opcionalmente un separador de criba oscilante. El estiércol también se puede separar en un decantador o en una prensa de tornillo. En una realización preferente, el estiércol líquido se pasteuriza después del fraccionamiento y antes de aplicarse al intercambiador de iones. Esto se hace con el fin de inhibir el crecimiento microbiológico y, por tanto, la formación de biopelículas y colonias de partículas en el lecho del intercambiador de iones.

Ventajosamente, el estiércol líquido es fraccionado y después de residir brevemente en uno o más tanques reguladores, se pasteuriza y se aplica al intercambiador de iones dentro de un periodo de 2 días a 5 semanas después de la aparición de la defecación subyacente y causante y la micción para limitar la emisión de amoniaco y garantizar que el estiércol es todavía relativamente fresco y se presta a fraccionamiento. El procesamiento del estiércol en una etapa tan temprana presenta la ventaja adicional de que la emisión de metano y gas hilarante, que son gases de efecto invernadero 21 y 289 veces tan potentes como el dióxido de carbono, respectivamente, está ampliamente limitada. Si el líquido a tratar no procedía de estiércol, los criterios de frescura citados serían diferentes o no se aplicarían.

El tamaño máximo de las partículas sólidas en el estiércol líquido a aplicar al intercambiador de iones es preferentemente igual o menos de 25 µm, más preferente menos de 10 µm, con el fin de no restringir el flujo de líquido a través del lecho del intercambiador de iones y su capacidad de intercambio iónico.

En una realización preferente, el agua residual orgánica muestra un pH en el intervalo de 6,5-8 en el momento de la aplicación de dicha agua residual al intercambiador de iones. Para garantizar que el agua residual orgánica se trata en una fase, en la que la parte predominante del nitrógeno contenido en la misma está presente en forma de amonio, no se debe dejar que se vuelva alcalina. En el caso de que una parte sustancial del amonio presente se haya dejado convertir en amoniaco, será ineficaz aplicar el agua residual orgánica al intercambiador de iones en forma de Na⁺ o en forma de K⁺. En su lugar, el agua residual orgánica rica en amoniaco como resultado de un almacenamiento prolongado se podría aplicar, como se ha mencionado anteriormente, a un lecho separado del intercambiador de iones orgánico sintético en forma de H⁺. Por otro lado, el agua residual orgánica fresca, en la que el nitrógeno está predominantemente presente en forma de amonio, no se debe aplicar a un intercambiador en forma de H⁺, aunque esta sea la carga por defecto de muchos intercambiadores de iones comerciales. Tales aplicaciones darán como resultado una efervescencia de dióxido de carbono de carácter explosivo.

De acuerdo con una realización preferente de la invención, las perlas del intercambiador de iones tienen un tamaño medio de partícula de 0,4-1 mm, preferentemente 0,6-0,7 mm y un coeficiente de uniformidad de 1,2 o menos, preferentemente de 1,1 o menos. El coeficiente de uniformidad se define como la relación entre el tamaño de

partícula correspondiente a la malla en la que el 60 % de las partículas pasan por un tamiz, y el tamaño de partícula correspondiente a la malla en la que el 10 % de las partículas pasa por un tamiz. Si las perlas son demasiado grandes, el área superficial accesible de las perlas y, por tanto, la capacidad de intercambio total del lecho del intercambiador de iones será insuficiente, mientras que las perlas, que son demasiado pequeñas, flotarán encima del líquido a tratar en lugar de ser impregnadas por él. Además, un bajo coeficiente de uniformidad garantiza que las partículas del intercambiador de iones orgánico sintético no estén demasiado apretadas y son menos propensas a la obstrucción, especialmente cuando se comparan con intercambiadores de iones naturales. Se permite un caudal mucho mayor cuando se emplea un intercambiador de iones orgánico sintético. Mientras que la canalización a un caudal bajo y la turbulencia y el lavado abundante de partículas constituyentes menores a un caudal elevado tienden a ocurrir en un lecho de intercambiador de iones natural, los inventores han descubierto que estos fenómenos son mucho menos un problema con intercambiadores de iones orgánicos sintéticos. Además, en una realización favorable, las perlas de resina del intercambiador de iones se pueden desembalar con intervalos regulares soplando a través de aire comprimido desde debajo del lecho del intercambiador de iones.

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

Con referencia ahora a la figura, las características principales de la planta ilustrada se hacen referencia por números como sigue:

1 es un sitio para la recepción de estiércol líquido y otros materiales que entran en el agua residual orgánica a tratar; 2 es un tanque regulador; 3 es un decantador para la separación de una fase sólida de una fase líquida a tratar adicionalmente; 4 es un tanque regulador; 5 es una unidad de pasteurización; 6 y 7 son recipientes, cada uno con un lecho de intercambiador de iones orgánico sintético, en el que 6 puede representar una agrupación de múltiples recipientes intercambiadores de iones dispuestos en serie o en paralelo; 8 es un tanque regulador; 9 es una unidad de ultrafiltración; 10 es una unidad de ósmosis inversa; 11 es un tanque regulador; 12 es un vaso que contiene una solución para la regeneración del intercambiador de iones; 13 es un tanque regulador; 14 es un tanque de mezcla; 15 es un vaso que contiene una solución de una formulación de nitrógeno; 16 es un vaso que contiene una solución de una formulación de fósforo; 17 es un vaso 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.

Se dará a continuación una descripción de una realización preferente del procedimiento de acuerdo con la invención tal como se lleva a cabo en la planta de la figura.

El estiércol líquido se recibe junto con otros materiales de residuos orgánicos en el sitio 1, desde donde se bombea o se carga según se requiera al tanque regulador 2. Se entrega por camión desde fuentes que son externas a la planta. Al llegar, el estiércol tiene una edad de 1 a 30 días y se presenta como una suspensión fina, relativamente fresca, en la que una pronunciada mayoría de nitrógeno está presente como amonio, el pH es neutro y el contenido de ácido carbónico es elevado. Después de residir en el tanque regulador 2 durante no más de unos pocos días, las porciones de la mezcla de materiales de residuos orgánicos se transportan con 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 partículas sustancialmente mayores de 25 μm . La fracción líquida se almacena en el tanque regulador 4 solo durante el tiempo suficiente para garantizar que sustancialmente toda la urea del estiércol se convierte en amonio y dióxido de carbono. La fracción sólida se transporta a un almacenamiento externo y no desempeña ningún papel en el procedimiento subsiguiente de la presente invención.

Desde el tanque regulador 4 la fracción líquida se bombea a la unidad de pasteurización 5 para calentarse a por lo menos 72 °C durante no menos de 2 horas, de modo que los microorganismos presentes en el líquido se eliminen o se reduzcan sustancialmente. De este modo se evita o por lo menos se retarda el establecimiento de colonias bacterianas y fúngicas en el lecho del intercambiador de iones.

Después de la pasteurización, la fracción líquida, que contiene nitrógeno amoniacal en una concentración de 1 g/l y 2 % (p/p) de materia orgánica en esta fase, se bombea a los recipientes 6 y 7, que en la presente realización están dispuestos paralelamente y tienen un lecho de intercambiador de iones orgánico sintético dentro de ellos. En el caso de que se fueran a tratar grandes cantidades de agua residual orgánica, podrían estar presentes recipientes adicionales conectados en paralelo. El intercambiador de iones está fabricado a partir de una resina de gel en forma de 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 representa una cantidad de aproximadamente 2 equivalentes molares por litro y el tamaño medio de la perla es de aproximadamente 0,65 mm, que muestra un coeficiente de uniformidad de aproximadamente 1,1. Un volumen de aproximadamente 1,6 m³ de intercambiador de iones está presente en cada recipiente y el área transversal interior de cada recipiente en el nivel superior del lecho del intercambiador de iones es de aproximadamente 1,8 m².

El líquido a tratar se bombea a la parte superior de cada recipiente tal como para percolarse a través del lecho del intercambiador de iones sintético orgánico por la fuerza de la gravedad a 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 transcurre a presión atmosférica; sin embargo, a intervalos regulares, el lecho del intercambiador de iones se sopla a través de aire comprimido a un máximo de 2 bares desde el fondo del recipiente con el fin de mantener una estructura global porosa y homogénea del lecho.

5 El permeado se conduce al tanque regulador 8; De otra manera, su uso como fertilizante diluido podría haber sido deseable. Como alternativa, también podría pasar a través de un lecho de intercambiador de aniones para eliminar los iones fosfato. Posteriormente, el permeado se ajusta a una calidad de agua prescrita en la unidad de ultrafiltración 9 y en la unidad de ósmosis inversa 10 para finalmente llegar al tanque regulador 11, del que se descarta o se pone a un uso adecuado de acuerdo con las demandas locales.

10 En el caso de que la planta para la eliminación de nitrógeno amoniacal del agua residual orgánica estuviera asociada con una granja, el permeado se podría haber usado ventajosamente en el lavado abundante continuo o intermitente de estiércol desde debajo del suelo de un establo o una pocilga con vistas a restringir la conversión de nitrógeno en el estiércol de amonio en amoniaco. Preferentemente, el estiércol lavado abundantemente que incluye el permeado usado para el lavado abundante formaría la base del agua residual orgánica a aplicar al intercambiador de iones, posiblemente después de una breve estancia en un depósito con fraccionamiento posterior. Convenientemente, el flujo de estiércol líquido, proporcionado por dicho lavado abundante que usa permeado del intercambiador de iones, se habría programado de tal manera que se determine la conversión de urea contenida en el estiércol en amonio y dióxido de carbono, mientras se sigue restringiendo la conversión de amonio en amoniaco.

20 De este modo, el permeado se podría haber aprovechado de una manera más propicia, ya que el flujo de estiércol sería en adelante inherentemente integrado en el procedimiento de eliminación de nitrógeno amoniacal. Por consiguiente, el estiércol entraría en un flujo regular y seguiría siendo fresco cuando se aplica al intercambiador de iones. De este modo, la emisión de amoniaco al aire del establo o de la pocilga se podría reducir hasta en un 60 % o más y la relación de amonio a amoniaco en el estiércol líquido a tratar sería suficientemente elevada para garantizar que una parte sustancial del nitrógeno presente se podría eliminar como iones de amonio en el intercambiador de iones. A la inversa, si el estiércol almacenado de modo tradicional durante un periodo más largo en un tanque o laguna de estiércol se debía limpiar de nitrógeno mediante el uso de un intercambiador de iones, el amoniaco sería más frecuente y sería necesario incluir una etapa que comprende pre-tratamiento con un ácido o una etapa que comprende un tratamiento separado en un lecho de intercambiador de iones cargado con H^+ a regenerar con una solución de ácido fosfórico o ácido sulfúrico si se debía alcanzar una efectividad similar.

30 Además, reciclando el permeado en lugar de limpiar abundantemente con agua, se podrían obtener ahorros sustanciales y, además, el lavado abundante con permeado no se añadiría al volumen global de estiércol, ya que el fluido usado en el lavado abundante procede del estiércol.

35 En la presente realización, el suministro de agua residual a un lecho de intercambiador de iones se interrumpe cuando el amonio en una concentración pre-especificada según se ha determinado por mediciones en línea empieza a filtrarse desde su fondo. La regeneración del recipiente saturado con amonio se inicia mientras se conecta un recipiente fresco para sustituirlo en el tratamiento de intercambio iónico de agua residual. De este modo se efectúa una operación continua de la planta.

40 Sin embargo, antes de la regeneración, el lecho respectivo del intercambiador de iones se lava abundantemente con un volumen de lecho de agua tal como para enjuagar la materia en partículas y el material orgánico del intercambiador de iones.

45 La regeneración se realiza con $NaNO_3$ en una concentración de aproximadamente 10 mol/kg de agua, que corresponde a una saturación de solución salina casi completa, que se introduce a una temperatura de aproximadamente 20 °C al fondo del recipiente intercambiador de iones del vaso 12. A dicha concentración, las bacterias y los hongos que podrían haber estado presentes en el lecho del intercambiador de iones se eliminan hasta tal punto que la etapa anterior de pasteurización de agua residual en este caso podría haber sido omitida. Los iones de sodio aplicados actúan de tal manera que sustituyen los iones adsorbidos de potasio 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 bajo nivel de amonio pre-especificado en el eluado que sale del lecho del intercambiador de iones, después de lo cual este último se enjuaga de nuevo con agua para eliminarlo del nitrato de sodio. Entonces, el intercambiador de iones está listo de nuevo para el tratamiento del agua residual orgánica.

50 Dicho agua de aclarado y el eluado se conducen al tanque regulador 13 como una solución de NH_4NO_3 y KNO_3 . Posteriormente, se lleva al tanque de mezcla 14, en el que se produce un fertilizante de alto grado ajustando las proporciones en dicha solución de los macronutrientes más frecuentes. Formulaciones adecuadas de nitrógeno, fósforo y potasio se suministran a partir de los vasos 15, 16 y 17, respectivamente y se podrían haber añadido otros nutrientes también.

55 Cuando se opera de acuerdo con el procedimiento descrito anteriormente, se puede adsorber una proporción muy elevada de los iones de amonio contenidos en aproximadamente veinte volúmenes de lecho de agua residual orgánica a un solo lecho del intercambiador de iones orgánico sintético y liberarse en un volumen de lecho o menos

de solución regenerante. De este modo se puede obtener un factor de concentración, que es muchas veces mayor que el alcanzable con intercambiadores de iones naturales y con las soluciones regenerantes menos fuertes tradicionalmente aplicadas.

5 En general, el factor de concentración depende de una gama de factores, en particular, 1) La concentración de iones de amonio en el líquido a tratar; 2) la capacidad de intercambio iónico de la resina de intercambio iónico; 3) la concentración de la solución regenerante (equivalentes molares de cargas positivas) y 4) el patrón de flujo de la solución regenerante en el lecho de resina de intercambio iónico

10 Debido a la gran diferencia de concentración entre los líquidos aplicados en 1) y 3), respectivamente, de acuerdo con el procedimiento de la invención, es posible reutilizar la última parte del eluado (la "cola") del procedimiento de regeneración para la preparación de un nuevo lote de solución regenerante, aumentando adicionalmente de este modo el factor de concentración. Una concentración proporcionalmente modesta de amonio en la solución regenerante no reduce significativamente el rendimiento del procedimiento de regeneración y por lo tanto puede aceptarse.

15 Con respecto al patrón de flujo de la solución regenerante, se ha descubierto que una regeneración pulsada que comprende ciclos repetidos de una fase de alto flujo seguida de una pausa permite un factor de concentración significativamente mayor debido a una concentración máxima de amonio más alta en el eluado y colas más cortas. Un ejemplo de un ciclo de flujo regenerante pulsado podría ser de 15 volúmenes de lecho/h durante 6 segundos seguido de flujo cero durante 54 segundos, que dan como resultado un caudal medio de 1,5 volúmenes de lecho/h. Durante la fase de alto flujo, se optimiza la mezcla radial en el lecho de intercambio iónico, mientras que la difusión en las perlas del intercambiador de iones se optimiza durante la pausa. El flujo pistón resultante presenta una elevada concentración en el frente del flujo regenerante y colas cortas.

20

A continuación se ilustrará la invención mediante los siguientes ejemplos no limitantes.

Ejemplos

Ejemplo 1: Ensayo de diferentes tipos de intercambiadores de iones orgánicos sintéticos

25 Dos intercambiadores de cationes fuertemente ácidos, orgánicos sintéticos que eran del tipo de resina de gel y del tipo macroporoso, respectivamente, se llevaron en forma de Na y se compararon con respecto a su capacidad de retención de amonio a un caudal de 3 volúmenes de lecho por hora.

Volúmenes de lecho aplicados de solución de NH ₄ ⁺ -N (1.1 g/l) - Suspensión pasteurizada filtrada a 25 µm	Intercambiador de cationes de resina de gel Dowex G-26 con grupos funcionales fuertemente ácidos, en forma de Na % de retención de amonio	Intercambiador de cationes macroporoso Dowex M-31 con grupos funcionales fuertemente ácidos, en forma de Na % de retención de amonio
0,5	100	100
1,0	100	100
1,5	100	100
2,0	100	100
2,5	100	100
3,0	100	100
3,5	100	100
4,0	100	100
5,0	100	99
6,0	100	99
7,0	100	97
8,0	100	95
10,0	100	88
12,0	99	79
14,0	98	70
16,0	98	-

(continuación)

Volúmenes de lecho aplicados de solución de NH ₄ ⁺ -N (1.1 g/l) - Suspensión pasteurizada filtrada a 25 µm	Intercambiador de cationes de resina de gel Dowex G-26 con grupos funcionales fuertemente ácidos, en forma de Na % de retención de amonio	Intercambiador de cationes macroporoso Dowex M-31 con grupos funcionales fuertemente ácidos, en forma de Na % de retención de amonio
18,0	97	-
20,0	97	-

Aunque el intercambiador de iones del tipo de resina de gel mostró las mejores propiedades de purificación, también se encontró que el intercambiador de iones macroporoso era totalmente aplicable para el fin de acuerdo con la invención.

5 Del mismo modo, se ensayaron dos intercambiadores de iones débilmente ácidos.

Volúmenes de lecho aplicados de solución de NH ₄ -N (1 g/l)	Intercambiador de cationes macroporoso Dowex MAC-3 con grupos funcionales débilmente ácidos % de retención de amonio	Intercambiador de cationes de resina de gel Amberlite IRC86 con grupos funcionales débilmente ácidos % de retención de amonio
2,5	100	99
5	97	95
7,5	93	86
10	90	76
12,5	80	66
15	68	50
17,5	53	36

En el presente documento, el intercambiador de cationes macroporoso mostró los mejores resultados y se encontró que era aplicable para el fin de la invención.

Ejemplo 2: Eficiencia de separación de nutrientes seleccionados

10 Se estableció una planta a gran escala para llevar a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención en Wageningen University, Swine Research Center Sterksel, Países Bajos. El estiércol de cerdo entrante de una semana de edad se separó en una fracción sólida y líquida con la ayuda de un decantador. La fracción líquida se almacenó brevemente en un tanque regulador, del que se bombeó a un intercambiador de iones orgánico sintético.

15 El intercambiador de iones estaba constituido por perlas de una resina de gel en forma de 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 representaba una cantidad de aproximadamente 2 equivalentes molares por litro, mientras que el tamaño medio de las perlas fue de aproximadamente 0,65 mm. El coeficiente de uniformidad de la masa de las perlas del intercambiador de iones fue de aproximadamente 1,1. Un volumen de aproximadamente 1,6 m³ del intercambiador de iones estaba presente en cada recipiente en una fila de recipientes y el área transversal interior de cada recipiente en el nivel superior del
20 lecho del intercambiador de iones fue de aproximadamente 1,8 m².

El líquido a tratar se bombeó a la parte superior de cada recipiente tal como para percolarse a través del lecho del intercambiador de iones sintético orgánico por la fuerza de la gravedad a un caudal de aproximadamente 7 cm/min. Tras la saturación de los lechos respectivos del intercambiador de iones, como se ha definido por un umbral de fuga de amonio pre-especificado, se regeneraron con una solución de NaNO₃ a una temperatura de 20 °C y una
25 concentración de 10 mol/kg, produciendo un eluado con nutrientes, que había sido absorbido por el intercambiador de calor. La regeneración se continuó hasta que se alcanzó un bajo nivel pre-especificado de amonio en el eluado.

La eficiencia de separación es una medida de la proporción de la entrada de masa por nutriente que termina en el eluado después de tratarse de acuerdo con el procedimiento anterior. La eficiencia de separación se calculó dividiendo la masa de nutriente en el eluado con la entrada de masa del nutriente.

30 Se trató un total de 6.476 kg de fracción líquida que presentaba un contenido de materia orgánica del 1 % (p/p) y un contenido de nitrógeno amoniacal de 1,9 g/l.

Nutriente	N total	K total	NH ₄ -N
Eficiencia de separación (%)	60	93	89

Como se deduce, se encontraron eficiencias muy elevadas de separación para potasio así como para nitrógeno amoniacal. Sin embargo, ya que las operaciones de saturación y regeneración del intercambiador de iones se realizaron con referencia a los umbrales de amonio pre-especificado como se ha mencionado en lo anterior, las eficiencias de separación bien pueden aumentarse adicionalmente a un valor cercano al 100 %, si se desea, mediante el ajuste de dichos umbrales.

Ejemplo 3: Persistencia de la eficiencia de separación de amonio para diferentes tipos de intercambiadores de iones durante múltiples ciclos de adsorción y regeneración

Dos intercambiadores de cationes orgánicos sintéticos del tipo de resina de gel y del tipo macroporoso, respectivamente, se llevaron en forma de Na⁺ y se compararon con respecto a su capacidad de retención de amonio sostenido a un caudal de 3 volúmenes de lecho por hora. Después de la adsorción de amonio al intercambiador de iones, este último se regeneró cada vez con una solución de NaNO₃ a una molalidad de 10 mol/kg de agua y una temperatura de 20 °C. Se realizaron un total de 10 ejecuciones para los dos intercambiadores de iones ensayados.

Volúmenes de lecho aplicados de solución de NH ₄ -N (1 g/l)	Intercambiador de cationes de resina de gel Dowex G-26 con grupos funcionales fuertemente ácidos, en forma de Na Retención de amonio (%) N.º de ejecución 10	Intercambiador de cationes macroporoso Dowex M-31 con grupos funcionales fuertemente ácidos, en forma de Na Retención de amonio (%) N.º de ejecución 1	Dowex M-31 N.º de ejecución 5	Dowex M-31 N.º de ejecución 10
2,5	100	100	100	100
5	100	99	99	100
7,5	100	95	99	97
10	100	91	92	91
12,5	100	87	86	86
15	98	84	84	81
17,5	95	65	63	65

Aunque las mejores propiedades de purificación de amonio sostenido se encontraron para el intercambiador de iones del tipo de resina de gel, también se encontró que el intercambiador de iones macroporoso mantenía un nivel útil de retención.

Los intercambiadores de iones débilmente ácidos ensayados en el Ejemplo 1 también se sometieron a regeneración con regenerantes fuertemente salinos. Dowex MAC-3 se regeneró con una solución de 10 mol/kg de NaNO₃, mientras que Amberlite IRC86 se regeneró con una solución de 5 mol/kg de NaNO₃. Especialmente para esta última, se observó un hinchamiento sustancial del intercambiador de iones durante la etapa de adsorción de amonio, que afectará la persistencia de largo plazo de la eficiencia de separación del amonio. Sin embargo, en cuanto al Dowex MAC-3 macroporoso, se prevé a partir de los hallazgos y observaciones disponibles que se seguirá manteniendo un nivel de retención útil después de 10 ejecuciones de las sucesivas etapas de adsorción y regeneración.

Ejemplo 4: Resistencia del intercambiador de iones a choques osmóticos

Se realizó un ensayo para averiguar como repetidos choques osmóticos afectarían al intercambiador de iones orgánico sintético. Se aplicaron por turnos soluciones de 4 mol/kg de NaNO₃ y 1 % (p/p) de NH₄Cl cada 10 minutos a un lecho de intercambiador de iones orgánico sintético. Se ejecutaron 50 ciclos, lo que significa que el intercambiador de iones se sometió a 100 cambios de solución, cada uno de las cuales se puede considerar un choque osmótico. Posteriormente, se envió una muestra aleatoria de perlas del intercambiador de iones al fabricante para su análisis. Se encontró que aproximadamente un 5 % de las perlas se agrietaron. Sin embargo, el contenido inicial de las perlas no agrietadas en el intercambiador de iones virgen solo se garantizaba para una proporción mínima del 95 %. Por consiguiente, no se encontró ningún efecto de deterioro significativo del tratamiento de choque osmótico.

Ejemplo 5: Persistencia de largo plazo de la capacidad y el flujo

Incluso después de 12 meses de procesamiento continuo a gran escala de estiércol líquido en una planta que opera de acuerdo con el procedimiento de la invención y sin ninguna sustitución de material del intercambiador de iones de la planta, sin problemas relacionados con una reducida capacidad de intercambio iónico, caudal disminuido o

aparición de crecimiento bacteriano.

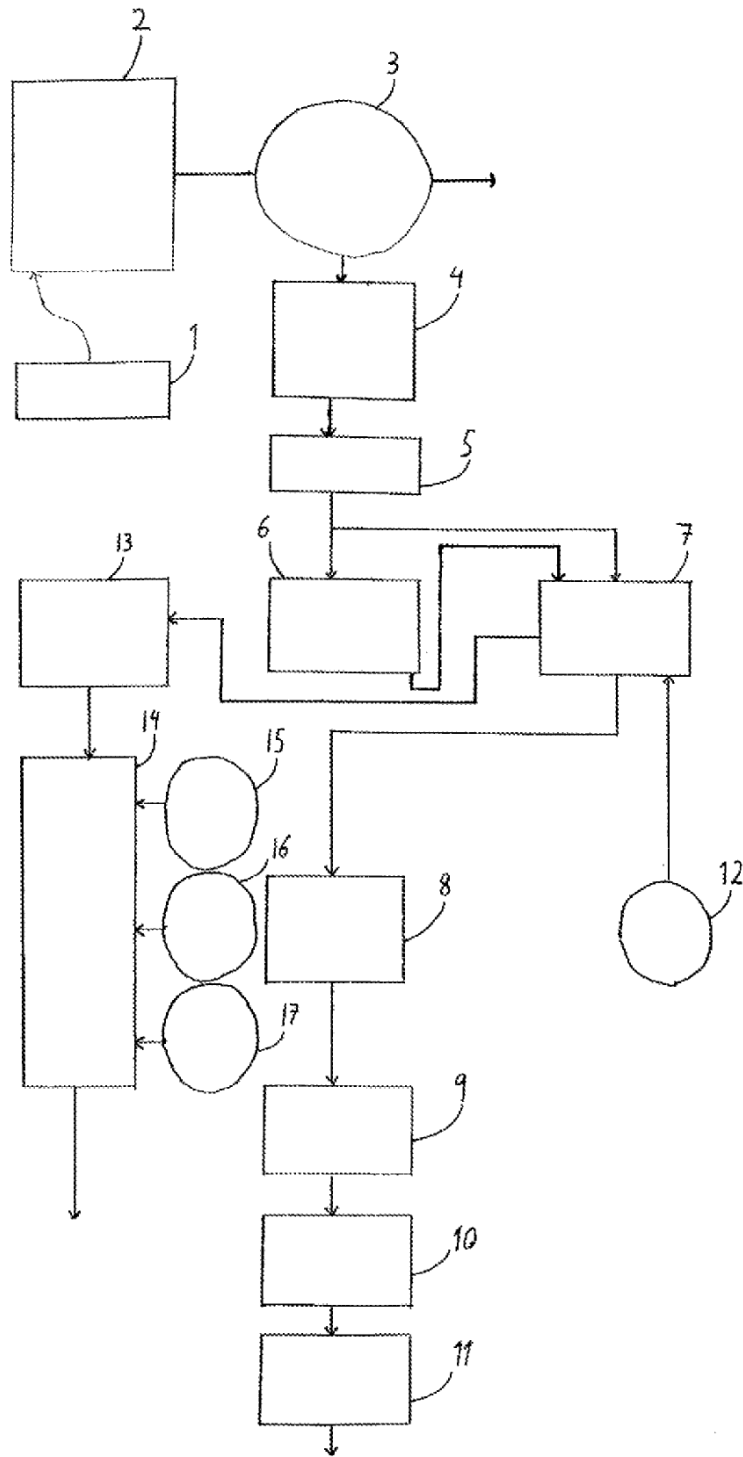
Ejemplo 6: Factor de concentración

5 Uno de los ejemplos más extremos de un elevado factor de concentración se obtuvo al adsorber una solución de amonio de 500 ppm sobre un lecho de un lecho de intercambiador de iones G26. El regenerante fue K_2CO_3 , 16 molal en K^+ y el eluado fue de 50.000 ppm de amonio en 0,5 volúmenes de lecho. El factor de concentración fue de 200 veces y sustancialmente sin ninguna cola de amonio (amoníaco). La ausencia de cola se puede explicar por la conversión química de iones de amonio a amoníaco en la solución regenerante fuertemente alcalina. Esto evita que los iones de amonio compitan con los iones de potasio del regenerante en los sitios catiónicos del intercambiador de iones. El regenerante en este caso sustituye de forma irreversible los sitios activos con sus propios iones. Esta teoría se fundamenta en el hecho de que la regeneración con K_2HPO_4 saturado dará una concentración igual o incluso mayor en el máximo pero dará como resultado una cola pronunciada. En este último caso los iones de amonio compiten supuestamente con iones de potasio para la adsorción.

10

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de eliminación de nitrógeno amoniacal de agua residual orgánica. procedimiento que comprende las etapas de
- 5 (i) proporcionar agua residual orgánica con un contenido de nitrógeno amoniacal de menos de 2 g/l;
(ii) aplicar dicha agua residual a un intercambiador de cationes orgánico sintético con grupos funcionales fuertemente ácidos, adsorbiendo dicho intercambiador de cationes, en el uso, más de 1,2 eq/l, preferentemente más de 2 eq/l y
(iii) permitir que el nitrógeno amoniacal de dicha agua residual se adsorba a dicho intercambiador de iones,
- 10 en el que, después de la etapa (iii), el intercambiador de iones se regenera con una solución de NaNO_3 de una molalidad de 3 mol/kg a saturación completa y de una temperatura de 5 a 40 °C y/o con una solución de Na_2CO_3 de una molalidad de 1 mol/kg a saturación completa y de una temperatura de 5 a 40 °C y/o con una solución de NaCl de una molalidad de 3 mol/kg a saturación completa y de una temperatura de 5 a 40 °C y/o con una solución de Na_2SO_4 de una molalidad de 1 mol/kg a saturación completa y de una temperatura de 30 a 40 °C y/o con una solución de K_2CO_3 de una molalidad de 4 mol/kg a saturación completa y de una temperatura de 5 a 40 °C y/o con una solución de K_2HPO_4 de una molalidad de 4 mol/kg a saturación completa y de una temperatura de 5 a 40 °C en el que el agua residual orgánica tiene un contenido de materia orgánica menor de un 8 % (p/p) en el momento de la aplicación de dicha agua residual al intercambiador de iones, estando dicha materia orgánica disuelta o estando en partículas de una extensión máxima de 25 μm .
- 15 2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, comprendiendo adicionalmente la etapa de llevar el intercambiador de iones a una forma de Na^+ o a una forma de K^+ antes de la aplicación de dicha agua residual al intercambiador de iones.
3. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que el intercambiador de iones se regenera con una solución de K_2CO_3 de una molalidad de 8 mol/kg y una temperatura de 20 °C.
- 25 4. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que el intercambiador de iones se regenera con una solución de NaNO_3 de una molalidad de 10 mol/kg y una temperatura de 20 °C.
5. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que el intercambiador de iones se regenera con una solución de Na_2CO_3 de una molalidad de 4,5 mol/kg y una temperatura de 40 °C.
6. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que el intercambiador de iones se regenera con una solución de Na_2SO_4 de una molalidad de 3,5 mol/kg y una temperatura de 32 °C.
- 30 7. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que el intercambiador de iones se regenera con una solución de NaCl de una molalidad de 6 mol/kg y una temperatura de 20 °C.
8. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que el intercambiador de iones se regenera con una solución de K_2HPO_4 de una molalidad de 8 mol/kg y una temperatura de 20 °C.
- 35 9. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa (iii) y dicha etapa de regeneración del intercambiador de iones se realizan por turnos en una serie que comprende más de 10, preferentemente más de 25, preferentemente más de 50, más preferente más de 500, más preferente más de 3000 repeticiones de dichas etapas y en el que el intercambiador de iones no se sustituye durante la duración de dicha serie.
- 40 10. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la concentración de nitrógeno amoniacal en el agua residual orgánica supera 1 g/l, preferentemente 1,5 g/l.
11. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el agua residual orgánica tiene un contenido de materia orgánica de más de un 1 % (p/p) en el momento de la aplicación de dicha agua residual al intercambiador de iones.
- 45 12. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el agua residual orgánica comprende estíercol líquido.
13. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el agua residual orgánica muestra un pH en el intervalo de 6,5-8 en el momento de la aplicación de dicha agua residual al intercambiador de iones.
- 50 14. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que las perlas del intercambiador de iones tienen un tamaño medio de partícula de 0,4-1 mm, preferentemente 0,6-0,7 mm y un coeficiente de uniformidad de 1,2 o menor, preferentemente de 1,1 o menor.



Figura