

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 642 085**

51 Int. Cl.:

**C02F 3/28** (2006.01)

**C02F 11/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.11.2011** **E 11190681 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.08.2017** **EP 2457878**

54 Título: **Procedimientos anaeróbicos de tratamiento de lodos**

30 Prioridad:

**29.11.2010 NO 20101667**

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

**15.11.2017**

73 Titular/es:

**YARA INTERNATIONAL ASA (100.0%)  
P.O. Box 2464 Solli  
0202 Oslo, NO**

72 Inventor/es:

**GRANLI, TOM;  
BAKKE, RUNE;  
FRANKE, WOLFRAM y  
SAMARAKOON, GAMUNU L.**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 642 085 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

Procedimientos anaeróbicos de tratamiento de lodos

La presente invención se refiere a un proceso de digestión anaeróbica. Más particularmente, la presente invención se refiere al uso de nitrato para la estimulación de la digestión anaeróbica de materia orgánica, tal como lodo de aguas residuales, dando lugar a una mayor producción de metano.

**Antecedentes de la invención**

La cantidad de desechos orgánicos húmedos, como residuos de alimentos, lodos de aguas negras y aguas residuales de industria, agricultura y origen municipal está aumentando. La producción ganadera en Europa y en los países desarrollados en general se está intensificando, dando lugar a una mayor cantidad de residuos animales. Si no se manejan adecuadamente, las cantidades crecientes de desechos animales pueden convertirse en una amenaza contra la salud humana y animal y alimentos. Por lo tanto, son deseables soluciones adecuadas y eficientes para manejar las cantidades crecientes.

La degradación y eliminación de la materia orgánica a través de la mineralización es un objetivo principal para el tratamiento de aguas residuales y lodos, y una solución preferida es la conversión de los orgánicos residuales en energía renovable como metano.

Los procesos anaeróbicos se usan comúnmente para tratar desechos con altas concentraciones de compuestos orgánicos. En lugar de transformar los ingredientes en agua (H<sub>2</sub>O) y dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), que es el objetivo de los procesos aeróbicos de tratamiento, un proceso anaeróbico produce H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> y metano (CH<sub>4</sub>).

En contraste con un proceso de degradación aeróbica, se requiere menos energía en el proceso, ya que no se debe inyectar oxígeno/aire. Además, el CH<sub>4</sub> puede utilizarse posteriormente como una fuente de energía renovable, es decir, mediante la conversión a energía térmica o eléctrica.

Las plantas anaeróbicas de tratamiento son comunes dentro de las plantas más grandes de tratamiento de aguas residuales o lodos, donde se usan para transformar los lodos sobrantes biológicamente activos en lodos estabilizados, que pueden usarse como fertilizante/acondicionador de suelos, vertidos en un vertedero o quemados. Las plantas de tratamiento anaeróbico también se han vuelto muy comunes en la agricultura, donde se utilizan principalmente para producir energía a partir de biomasa y estiércol. Mientras que los lodos tratados de las plantas de biogás agrícolas siempre pueden ser utilizados como fertilizantes, este uso es más limitado para los lodos municipales debido a contaminaciones.

Con los procesos de degradación anaeróbica y aeróbica es deseable que la masa de lodo tratado sea lo más baja posible debido a los costes de transporte posteriores.

Además, el 20 % de la demanda europea de energía se cumplirá con los sistemas de energías renovables para 2010 (Nielsen et al., 2009, "The future of anaerobic digestion and biogas utilization", Bioresource Technology, 100, pp. 5478-5484). La producción de biogás en la Unión Europea ha ido aumentando constantemente en los últimos años y su producción fue de 69 TW en el 2007 (Petersson and Wellinger, 2009, Biogas upgrading technologies-development and innovations, www.ieabiogas.net). Cada año se producen más de 1.500 millones de toneladas de estiércol en la UE 27 solamente (Nielsen et al., 2009, supra). Además de la biogásificación como fuente de energía renovable, reduce la liberación de metano a la atmósfera en comparación con el manejo tradicional de desechos (compostaje, relleno de tierra) y proporciona un producto de digestión de alta calidad como fertilizante.

El tratamiento anaeróbico convencional de aguas residuales y aguas negras involucra tres pasos básicos: 1) hidrólisis, 2) fermentación y 3) metanogénesis. La etapa de hidrólisis implica más que la comprensión química estándar de la hidrólisis, ya que también incluye la desintegración y la transformación mediada por enzimas de material particulado, como lípidos, polisacáridos, proteínas, ácidos nucleicos, grasas, etc. en materiales orgánicos solubles tales como ácido graso, monosacáridos, aminoácidos, aromáticos simples y otros monómeros simples. Estos pueden ser utilizados por las bacterias durante los procesos de fermentación subsiguientes. La etapa de fermentación también puede denominarse acidogénesis, ya que esta etapa da como resultado una degradación adicional de materiales orgánicos solubles principalmente a acetato, hidrógeno, CO<sub>2</sub>, propionato y butirato. El propionato y el butirato se convierten adicionalmente en acetato, hidrógeno y CO<sub>2</sub>. En la etapa de metanogénesis, el acetato, H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> se convierten en metano y dióxido de carbono por arquea metanogénica. El metano es producido por dos grupos principales de arquea; utilizadores de acetatos y metanógenos utilizadores de hidrógeno.

Los procesos anaeróbicos se conducen clásicamente sin la inyección de una fuente de electrones como el oxígeno o el nitrato. Las condiciones completamente anaeróbicas en la digestión anaeróbica son además difíciles de mantener debido a los efectos limitados y no intencionales de la aireación causados durante la alimentación, la eliminación de efluentes y gases, la mezcla, etc. (Botheju et al., 2009, "Oxygen effects in anaerobic digestion", Modeling, Identification and Control, 30(1), pp. 1-11). Se encontró que microorganismos anaeróbicos, como los metanógenos, sobreviven en tales ambientes (Kato et al., 1997, "Anaerobe tolerance to oxygen and the potentials of anaerobic and

aerobic co-cultures for wastewater treatment", Brazilian journal of chemical engineering, vol. 14 No. 4). Además, se ha informado que la microaireación promueve la hidrólisis (Hao et al., 2009, "Regulating the hydrolysis of organic waste by micro-aeration and effluent recirculation". Waste Management, Vol. 29, pp. 2042-2050, Bakke, 2006, (Johansen J.-E. and Bakke R. 2006. Enhancing hydrolysis with microaeration. Wat. Sci. Tech. 53, No. 8: 43-50), Nguyen et al., 2007, "Anaerobic digestion of municipal solid waste as a treatment prior to land fill", Bioresource Technology, Vol. 98, pp. 380-387).

Rathnasiri (2009) ha encontrado en la tesis doctoral " Anaerobic digestion process using membrane integrated micro aeration", Universidad Noruega de Ciencias Naturales y Tecnología, que la inyección de pequeñas cantidades de oxígeno conduce a un aumento de la producción de metano y también redujo los niveles de COD (Demanda Química de Oxígeno) en las mismas alimentaciones de entrada. Sin embargo, la aplicación de oxígeno en un sistema de proceso de digestión anaeróbica está asociada con varios inconvenientes. No es fácil de manejar, ya que exige la difusión a través de una membrana sumergida ya que el gas no debe burbujear hacia afuera y entrar en el área del colector de gas. Además, la adición de oxígeno a sistemas de proceso de digestión anaeróbica está conectada con un riesgo indeseable de afectar el espacio de cabeza del reactor, debido a las posibilidades de que el oxígeno pueda formar mezclas explosivas con el CH<sub>4</sub>.

Debido a los inconvenientes en el uso de adición de oxígeno, es un objeto de la presente invención proporcionar un proceso anaeróbico mejorado de tratamiento de lodo para la producción de metano, resultando en un aumento del rendimiento de metano y no teniendo los inconvenientes del uso de adición de oxígeno como se mencionó anteriormente. Por lo tanto, se intentó encontrar un compuesto alternativo que tuviera el mismo efecto sobre la producción de metano que el oxígeno, es decir, un aceptor de electrones en un proceso de digestión anaeróbica.

El nitrato puede funcionar como aceptor de electrones. El uso de nitratos en entornos anaeróbicos, como los procesos de digestión anaeróbica en las plantas de tratamiento de lodos y aguas residuales para controlar la producción de gas sulfuro de hidrógeno (H<sub>2</sub>S), es bien conocido (Jenneman et al., 1986, Applied and Environmental Microbiology, vol. 51, No. 6, pp. 1205-1211, Bentzen et al., 1995, Controlled dosing of nitrate for prevention of H<sub>2</sub>S in a sewer network and the effects on the subsequent treatment processes. Water Science and Technology, 31(7), pp.293-302; Zhang et al., 2008, Chemical and biological technologies for hydrogen sulphide emission control in sewer systems: A review. Water Research, 42(1-2), pp. 1-11).

La adición de nitrato de calcio en procesos anaeróbicos en plantas de biogás con antecedentes agrícolas se describe adicionalmente en la solicitud de patente PCT WO 2008/090231 A2. En dicha solicitud de patente, se utiliza una solución de nitrato de calcio para minimizar la producción de H<sub>2</sub>S, un producto secundario no deseado de los procesos anaeróbicos.

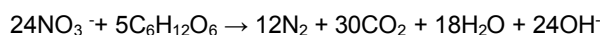
El nitrato de calcio como adición a procesos de digestión anaeróbica con el objetivo de reducir la producción de sulfuro se describe adicionalmente en la patente de Estados Unidos 4,505,819, en la que se describe un procedimiento que utiliza un reactor de lecho sólido en movimiento.

En la patente de Estados Unidos 7,326,340, se describen sistemas y procedimientos que implican la adición de nitrato para reducir la producción de productos de sulfuro de mal olor.

En la patente de Estados Unidos No. 7,285,207, se describe un procedimiento para reducir sulfuro de hidrógeno que implica la adición de nitrato y un compuesto alcalino.

En cuanto a otros efectos del nitrato en los procedimientos de tratamiento de lodos, se informa que la adición de nitrato puede tener un efecto desventajoso sobre la producción de metano. Por ejemplo, se ha informado que las bacterias productoras de metano son inhibidas por la adición de nitrato (Allison and Macfarlane, 1998, "Effect of nitrate on methane production and fermentation by slurries of human faecal bacteria", J. Gen. Microbiol. 134, 1397-1405, Klüber and Conrad 1998, "Inhibitory effects of nitrate, nitrite, NO and N<sub>2</sub>O on methanogenesis by Methanosarcina barkeri and Methanobacterium bryantii", FEMS Microbiology Ecology 25:331-339, Mohanakrishnan et al (2008), Nitrate effectively inhibits sulfide and methane production in a laboratory scale sewer reactor. Water Research, 42, pp. 3961-3971). Esto está de acuerdo con el informe de Bolag y Czlonkowski (1973) (Inhibition of methane formation in soil by various nitrogen-containing compounds. Soil Biology and Biochemistry. 5 (5), pp.673-678), que encontró que la evolución de metano de muestras de suelo bajo condiciones anaeróbicas se suprimió añadiendo productos químicos que contenían nitrógeno.

Otro efecto negativo de la adición de nitrato en el digestor anaeróbico es el consumo de carbono orgánico para la desnitrificación como se muestra en la ecuación



(Kim et al., 2006, supra, Benis et al., 2010, "Effect of adding nitrate on the performance of a multistage biofilter used for anaerobic treatment of high strength waste water", Chemical Engineering Journal, 156, pp. 250-256). La conversión de carbono orgánico de acuerdo con la ecuación anterior da como resultado un rendimiento más bajo de metano y por lo tanto menos recuperación de energía.

Otros han sugerido que el principal mecanismo implicado en la supresión de la producción de CH<sub>4</sub> por nitrato es la inhibición de la metanogénesis por intermediarios de desnitrificación en lugar de la competencia entre los desnitrificadores y los metanógenos por sustratos (Roy and Conrad, 1999, "Effect of methanogenic precursors (acetate, hydrogen, propionate) on the suppression of methane production by nitrate in anoxic rice field soil", FEMS Microbiology Ecology, Vol.28, No.1, pp.49-61).

Singh and Singh (1996), Energy Convers. Mgmt, 37:4, pp 417-419 se refiere a la adición de nitrato cúprico al estiércol de vaca en un intento de acelerar la producción de biogás. La cantidad de nitrato cúprico añadido a 1 kg de estiércol de vaca (es decir, 1 g/kg de estiércol de vaca) en el informe de Singh y Singh, supra, representa una cantidad significativamente menor de nitrato en comparación con las cantidades de nitrato a añadir de acuerdo con la presente invención. Además, el uso de nitrato cúprico en procedimientos de tratamiento de lodos a gran escala representa una desventaja debido, por ejemplo, a consideraciones ambientales.

Los procesos bioquímicos de un proceso de digestión anaeróbica y los diversos factores que afectan, por ejemplo, la producción de producto de descomposición tal como metano y gas H<sub>2</sub>S son complejos. Los muchos informes mencionados anteriormente muestran que, en conjunto, la técnica anterior enseña que la adición de nitrato a procedimientos de digestión anaeróbica generalmente da como resultado una reducción de la producción de metano.

Se ha descubierto sorprendentemente que la adición de pequeñas cantidades de nitrato inorgánico a un procedimiento de tratamiento anaeróbico de lodos facilita de hecho la producción de metano, dando como resultado un aumento en la producción de metano. Por lo tanto, la presente invención proporciona un proceso de digestión anaeróbica mejorado que da como resultado un alto rendimiento de metano mediante la adición de nitrato inorgánico a la planta anaeróbica de tratamiento de lodos o aguas residuales.

#### Sumario de la invención

Debido a la creciente cantidad de aguas residuales y lodos en todo el mundo, y debido a la necesidad de fuentes de energía renovables, existe una necesidad de procesos más eficientes para la digestión de material orgánico en comparación con los procedimientos de la técnica anterior, resultando en mayores rendimientos de producción de metano.

La presente invención proporciona un procedimiento anaeróbico de tratamiento de lodos, en el que se añade una solución de nitrato inorgánico que tiene una concentración de nitratos de acuerdo con la presente invención para estimular la producción de metano. Una solución de nitrato inorgánico aplicado como un líquido tendrá efectos positivos similares a los de la microaireación pero no los inconvenientes de la adición de oxígeno. Por lo tanto, de acuerdo con la presente invención, el nitrato inorgánico se utiliza como aceptor de electrones. Al igual que el oxígeno, el nitrato puede usarse especialmente para mejorar la degradación de la materia orgánica no tan fácilmente accesible, y generalmente mejora las etapas iniciales de degradación de la digestión anaeróbica.

De acuerdo con la invención, un procedimiento anaeróbico de tratamiento de lodos para aumentar la producción de metano, se caracteriza porque se añade sal de nitrato a un proceso de digestión anaeróbica en una cantidad correspondiente al 1-4 % de la COD añadida.

De acuerdo con una realización de la invención, el sistema anaeróbico de tratamiento de lodos se selecciona del grupo que consiste en una planta de tratamiento de lodos municipal, una planta de biogás agrícola y una planta de digestión anaeróbica de lodos industriales.

De acuerdo con otra realización de la invención, la sal de nitrato de la solución de sal de nitrato se selecciona del grupo que consiste en nitrato de sodio, nitrato de potasio, nitrato de calcio o nitrato de magnesio.

De acuerdo con otra realización preferida de la invención, la sal de nitrato añadida a dicho proceso de digestión anaeróbica es nitrato de calcio.

Dicha sal de nitrato puede, de acuerdo con una realización, ser añadida como una sal de nitrato que contiene 10-60 % en peso de dichas sales de nitrato disueltas.

De acuerdo con la invención, se proporciona un procedimiento que comprende las etapas de a) introducir lodos o aguas residuales en un sistema biológico anaeróbico de tratamiento de lodos o aguas residuales; b) medir el nivel de COD del material de lodos o aguas residuales en un punto de control del sistema de tratamiento de lodos o aguas residuales; c) cálculo de la dosificación de nitrato a añadir; y d) añadir nitrato en una cantidad correspondiente al 1-4 % de alimento del COD, en el que se calcula la dosificación de nitrato para la ecuación:  $q(\text{NO}_3)[\text{kg/h}] = Q(\text{flujo de entrada}) [\text{m}^3/\text{h}] \times \text{COD} [\text{kg}/\text{m}^3] \times 1,55 \times \mu$ , en la que  $\mu$  es un valor entre 0,01 y 0,04. De acuerdo con otra realización del presente procedimiento, el nitrato añadido al procedimiento de la invención no es nitrato cúprico.

Aún otra realización del procedimiento de acuerdo con la presente invención proporciona la adición de nitrato al comienzo de cada lote de tratamiento de lodos.

De acuerdo con otra realización del procedimiento de acuerdo con la presente invención, el procedimiento de tratamiento de lodos se lleva a cabo de forma continua y la adición de nitrato se dosifica periódicamente.

5 La presente invención se refiere además al uso de nitrato inorgánico para aumentar la producción de metano en procedimientos anaeróbicos de tratamiento de lodos o de aguas residuales usando una solución de nitrato inorgánico como un aditivo para dicho procedimiento. De acuerdo con este aspecto de la presente invención, la cantidad de nitrato inorgánico añadido de acuerdo con una realización de la invención equivale al 1 %-4 % de COD.

De acuerdo con otra realización del uso de acuerdo con la presente invención, la solución de nitrógeno se añade de forma periódica o continua durante el procedimiento anaeróbico de tratamiento de lodos en el reactor.

10 De acuerdo con otra realización del presente uso, la solución de nitrógeno se añade al primer reactor o a los reactores o en la etapa o etapas de un proceso de digestión anaeróbica de dos etapas o etapas múltiples.

### Breve descripción de los dibujos

A continuación se describirá una realización específica de la invención a modo de ejemplo con referencia a los diagramas adjuntos en los que:

La figura 1 muestra la producción acumulada de biogás obtenida en el ejemplo 1.

15 La figura 2 muestra la COD total restante (TCOD) medida al final del experimento indicado en el ejemplo 1.

La figura 3 muestra la COD soluble restante (SCOD) medida al final del experimento indicado en el ejemplo 1.

La figura 4 es un diagrama esquemático del reactor por lotes usado en el ejemplo 1

### Definiciones

20 Como se usa en la presente memoria, "lodo" o "aguas residuales" significa lodos o aguas residuales procedentes de plantas municipales de eliminación de aguas negras, sistemas de tratamiento de estiércol, productos orgánicos de operaciones industriales (tales como procesamiento químico y bioquímico), industria alimentaria, operaciones de papel y pulpa, etc. Cualquier lodo o agua residual que sea útil como fuente para la producción de metano en un procedimiento anaeróbico puede usarse en el proceso de digestión anaeróbica de acuerdo con la presente invención.

25 Las expresiones "sistema de proceso de digestión anaeróbica", "sistema de tratamiento de lodos" o "sistema de tratamiento de aguas residuales" se refieren a cualquier planta de recolección de lodos o aguas residuales y/o sistemas o instalaciones de tratamiento donde los residuos orgánicos presentes en los lodos o aguas residuales son tratados o procesados para fabricar metano a partir de la materia orgánica que se introduce en dicho sistema de tratamiento.

30 El término "punto de alimentación" tal como se utiliza en la presente memoria se refiere al punto en el que el nitrato inorgánico se añade al procedimiento de tratamiento de lodos o aguas residuales.

35 El término "punto de control" o "punto de prueba" tal como se utiliza en la presente memoria se refiere al punto del sistema de tratamiento de lodos o aguas residuales en el que se realizan mediciones de datos que permiten cálculos de la dosificación de nitrato necesaria para obtener una producción óptima de metano del lodo o aguas residuales tratados.

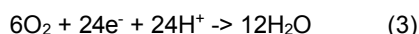
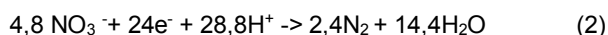
### Definición de la demanda de energía de oxidación

40 La Demanda de Energía de Oxidación (OPD) se define como la cantidad de energía de oxidación necesaria para oxidar completamente uno o más compuestos orgánicos en lodos, mezclas u otros materiales. La OPD se expresa fundamentalmente como la cantidad de electrones que necesitan ser transferidos en el proceso redox para la oxidación completa, pero más generalmente se puede expresar como la cantidad de aceptores de electrones necesarios para recibir estos electrones.

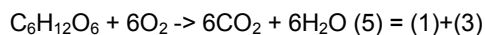
Como ejemplo, 180 mg/l de glucosa = 1 mM transferiría electrones de 24 mM al aceptor de electrones para la oxidación completa a CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O:



45 Esta media reacción debe ser equilibrada con una media reacción que recibe estos electrones, una reducción de un aceptor de electrones. Un aceptor de electrones puede ser numerosas sustancias, pero el oxígeno y el nitrato son relevantes en este contexto:



La reacción completa en cada caso sería:



En este ejemplo, el OPD se expresará como:

$$5 \quad 4,8 \text{ mM NO}_3^- = 297,6 \text{ mg NO}_3^-/\text{l} \quad (6)$$

$$6 \text{ mM O}_2 = 192 \text{ mg O}_2/\text{l} \quad (7)$$

Cuando OPD se expresa como mg/l de O<sub>2</sub>, se denomina comúnmente Demanda Química de Oxígeno (COD).

"Demanda química de oxígeno (COD)", tal como se utiliza en la presente memoria, es una unidad de medida que determina la capacidad del agua para consumir oxígeno al descomponerse la materia orgánica. La persona experimentada conoce bien los diversos procedimientos disponibles para la medición de COD en muestras de lodos o aguas residuales que entran o salen de una planta de tratamiento anaeróbica de lodo o aguas residuales. Se conocen ensayos de laboratorio estandarizados en los que se incubaba una muestra con un oxidante químico fuerte bajo condiciones específicas de temperatura y durante un período de tiempo particular. Por ejemplo, un oxidante de uso común disponible para los ensayos de COD es el dicromato de potasio (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) usado en combinación con ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Un procedimiento para medir COD es el procedimiento dicromato de reflujo ("Standard Methods for examination of Water and Waste water", Eaton AD, Clesceri LS, Greenberg AE, (1995), Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 19th Edition, American Public Health Association, Estados Unidos - Method 5220 D Chemical Oxygen Demand) que proporciona una capacidad oxidante superior de la mayoría de los compuestos orgánicos.

El nivel de COD medido puede usarse para determinar la cantidad de nitrato a añadir para facilitar la producción de metano de acuerdo con la presente invención. En la presente solicitud, la dosificación de nitrato se expresa así como una fracción (%) de COD de las sustancias orgánicas en la alimentación para la digestión anaeróbica.

De acuerdo con la presente invención, se obtiene una mayor formación de biogás al añadir nitrato que corresponde al 1 %-4 % del alimento de COD. De acuerdo con una realización preferida de la invención, se añade una solución de nitrato correspondiente al 2 % de alimento de COD a un procedimiento anaeróbico de tratamiento de lodos o de tratamiento de aguas residuales.

### Descripción detallada de la invención

De acuerdo con la presente invención, se añade nitrato como aceptor de electrones para facilitar la producción de metano en los procedimientos anaeróbicos de tratamiento de lodos y de aguas residuales, teniendo así un efecto similar a la adición de oxígeno como aceptor de electrones. La dosificación de una solución de nitrato apoyará la actividad microbiana en general. Hay una serie de microorganismos que están involucrados en el proceso de digestión anaeróbica incluyendo bacterias que forman ácido acético (acetógenos) y bacterias formadoras de metano (metanógenos), resultando en que los residuos orgánicos se convierten en moléculas intermedias incluyendo azúcares, hidrógeno, ácidos orgánicos tales como ácido acético y ácido propiónico, y finalmente al biogás. El nitrato añadido a las etapas iniciales de degradación conduce a más biomasa en formas de especies anóxicas que posteriormente pueden degradarse anaeróbicamente. Además, la materia orgánica en sí será más fácilmente degradable debido a la mejora de estos procesos iniciales.

Los procedimientos anaeróbicos de tratamiento de lodos y de aguas residuales pueden diseñarse y construirse para operar usando una serie de diferentes configuraciones de procedimiento, por ejemplo, con respecto a los sistemas de proceso por lotes discontinuos o sistemas continuos. Un sistema de proceso por lotes es la forma más sencilla de sistema, en el que la biomasa a digerir se añade a un reactor en un lote y luego se sella durante la duración del proceso. En los sistemas de digestión continua, la biomasa a digerir se añade al reactor de forma continua en etapas, y los productos finales, es decir, el biogás y otros productos de degradación se eliminan continuamente, dando como resultado una producción continua y relativamente constante de biogás. Se usan comúnmente reactores de digestores individuales y múltiples colocados en secuencia. Ejemplos de sistemas bien conocidos para el tratamiento continuo de lodos y aguas residuales incluyen reactores de tanque agitado continuo (CSTRs), mantas de lodos anaeróbicos de flujo ascendente (UASB), lechos de lodos granulados expandidos (EGSB) y reactores de circulación interna (IC).

Los procedimientos anaeróbicos de tratamiento de lodos y de aguas residuales también pueden construirse de manera diferente con respecto a que involucren un proceso de una fase o de etapa única o un proceso de dos etapas o de etapas múltiples. En este respecto, un proceso de etapa única representa un proceso en el que todas las reacciones biológicas ocurren dentro de un único reactor sellado. Un proceso de dos etapas o etapas múltiples implica el uso de más de un reactor, y en el que cada reactor se optimiza con respecto a proporcionar condiciones óptimas para que los procesos biológicos se lleven a cabo dentro de cada reactor. Por ejemplo, los primeros procesos de digestión, la hidrólisis y las etapas de acidogénesis, pueden ocurrir en un reactor, mientras que el

siguiente paso, la metanogénesis, se produce en otro reactor. El procedimiento de acuerdo con la presente invención es aplicable en los diversos sistemas de tratamiento de lodos y aguas residuales conocidos por la persona experimentada en la técnica para la producción biológica de metano, es decir, en procesos por lotes y continuos y en procesos de una y múltiples etapas.

- 5 Para reactores por lote, una pequeña dosificación de un nitrato inorgánico, por ejemplo, tal como nitrato de calcio se añade al inicio de un lote.

La presente invención es aplicable a todos los diversos procedimientos anaeróbicos de tratamiento de lodos y aguas residuales antes discutidos.

- 10 Para reactores de trabajo de flujo continuo se utiliza una dosificación periódica o constante de nitrato inorgánico. El control de los procesos de trabajo continuo puede exigir un sistema de control con parámetros de control del proceso que permita la estimación de la dosis de nitrato que se añade. Por lo tanto, de acuerdo con la presente invención, se realizan mediciones de datos durante el flujo continuo de tratamiento de lodos y aguas residuales que permiten la determinación y adición del nitrato necesario.

- 15 Independientemente del tipo de lodo o proceso de aguas residuales utilizado, la dosificación de nitrato a añadir puede estimarse como se indica a continuación.

El nitrato a añadir puede estimarse a partir de la Demanda de Energía de Oxidación (OPD) de diversos procedimientos para la determinación del contenido de carbono orgánico oxidable del lodo o aguas residuales a tratar. Tres procedimientos opcionales son, por ejemplo:

1) OPD de COD

- 20 La recomendación de dosis de nitrato se puede hacer con referencia al OPD. Un factor de conversión es necesario para calcular el COD de la OPD. A partir de (6) y (7) anteriores, la persona experimentada reconocerá que el índice entre el nivel de COD (o OPD expresado en mg O<sub>2</sub>/l) y OPD expresada en mg NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/l es 1,55.

- 25 En un sistema con un valor de alimentación de COD de 50.000 mg de O<sub>2</sub>/l, una dosificación (de nitrato) de OPD al 2 % significaría (50.000 x 1,55 x 0,02) = 1 550 mg NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/l. Utilizando una solución de nitrato de calcio al 50 % como producto a añadir a un procedimiento de tratamiento de lodos, esto daría un índice de dosificación de 2.344 mg de producto/l (es decir, 1.550\*124/164/0,5).

Por lo tanto, de acuerdo con la explicación anterior, existe una manera bastante sencilla de determinar la dosis de nitrato (en % de OPD) a partir de información/mediciones de COD.

2) OPD de TOC/DOC

- 30 Cuando la información de COD no está disponible, la OPD se puede estimar a partir de otras expresiones/determinaciones de carbono orgánico oxidable, también conocido como parámetro de carbono orgánico total (TOC). Si los compuestos se disuelven, esto es igual al COD. Si el contenido de TOC se expresa como contenido de carbono, por ejemplo, carbono orgánico disuelto (DOC) se debe asumir qué tipo de compuesto de carbono es (el estado de oxidación del carbono).

- 35 3) OPD de los compuestos de carbono en el espacio de cabeza

- 40 Si no se puede medir la COD, el TOC o el DOC de la alimentación, entonces se puede hacer una estimación de alimento de COD a través de la producción de biogás, a partir de los índices de producción y las concentraciones de CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub> en el espacio de cabeza del reactor. El biogás producido es el carbono transferido de la materia orgánica disuelta y sólida. Por lo tanto, existe una relación entre la producción de biogás y el contenido de carbono orgánico de la entrada y salida del digestor.

**Cálculos de dosificaciones**

- 45 De acuerdo con una realización de la invención, la dosificación de nitrato a añadir para facilitar la producción de metano se estima con base en la COD de los lodos o aguas residuales, es decir, la carga de COD. Sin estar limitado por ninguna teoría, el nitrato proporcionará una cantidad suficiente de electrones para estimular los procedimientos anaeróbicos sin molestarlos.

Como se ha mencionado anteriormente, se ha descubierto sorprendentemente que la alimentación de un equivalente de 1 %-4 % de la COD como nitrato en un reactor de tratamiento de lodos, facilita la producción de metano resultando en un aumento significativo de la producción de metano en comparación con un proceso en el que no se añade nitrato.

- 50 El procedimiento de acuerdo con la presente invención debe estabilizarse y monitorizarse utilizando la medición de CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub> para un control de realimentación y una estimación continua de COD. El índice de producción de biogás y las mediciones de CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub> en el espacio de cabeza y la descarga/escape de gas de los reactores son parámetros

estándar medidos por equipos en plantas de producción de biogás y bien conocidos por la persona experimentada en la técnica.

De acuerdo con una realización de la presente invención, la COD se mide analíticamente o se deriva de los parámetros relacionados con el carbono, como se muestra anteriormente. El cálculo de la dosificación de nitrato se refiere a la COD media de la entrada al sistema, así como al flujo de entrada Q (entrada).

La dosificación se calcula a continuación mediante la ecuación:

$$q(\text{NO}_3) \text{ [kg/h]} = Q \text{ (entrada) [m}^3\text{/h]} * \text{COD [kg/m}^3\text{]} * 1,55 * \mu$$

en la que  $\mu$  es un valor entre 0,01 y 0,04, es decir, la cantidad de nitrato correspondiente al 1 %-4 % de alimento de COD.

10 Como un ejemplo, la dosificación de nitrato a añadir, es decir,  $q(\text{NO}_3)$  es de 0,31 [kg/h] cuando Q (entrada) = 1 [m<sup>3</sup>/h], COD = [20 kg/m<sup>3</sup>]  $\mu$  = 0,01. Si el nitrato se aplica como  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  en una solución acuosa al 45 %, se obtiene  $q(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2) = 0,41$  [kg/h]. La dosificación de masa específica es de 310 ppm para  $\text{NO}_3$  y 409 ppm para  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , respectivamente. Se pueden realizar cálculos similares para los diversos números dentro del intervalo deseado de acuerdo con la invención, es decir, en el que  $\mu$  es un valor entre 0,01 y 0,04.

15 Para calcular la dosificación se puede usar un programa informático de autoaprendizaje. Esta cantidad de dosificación calculada dinámicamente puede aplicarse con una bomba de dosificación conectada a la unidad de ordenador. Esta unidad también puede usarse para monitorear temperatura, los niveles de  $\text{CO}_2$  y  $\text{CH}_4$ , ya que estos parámetros también son datos estándar que son monitoreados.

20 Del tratamiento de aguas residuales se sabe que el nitrato de sodio funciona de forma similar al nitrato de calcio cuando se trata de apoyar los procesos de degradación biológica en las alcantarillas. Por lo tanto, se proporcionará un aumento del rendimiento de metano no sólo con nitrato de calcio, sino con cualquier nitrato inorgánico. Una lista no limitada de nitrato inorgánico que se puede usar de acuerdo con la presente invención es nitrato de sodio, nitrato de potasio, nitrato de calcio, nitrato de magnesio. También es posible utilizar ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ).

25 De acuerdo con una realización de la invención, el nitrato a añadir no es nitrato cúprico, porque el cobre como metal pesado no debe añadirse a fertilizantes potenciales.

Los siguientes ejemplos sirven para explicar la invención en más detalle solamente, y no se interpretarán como limitativos para el alcance de la invención reivindicada.

### Ejemplo 1:

Reactores en lote en escala de laboratorio.

30 Se utilizaron doce reactores por lote que consistían de jeringas como reactores por lote en escala de laboratorio (figura 4). Cada jeringa estaba conectada a una aguja bloqueada por un pequeño tapón (3) de goma para detener la fuga tanto de gas (1) como de líquido (2). Las jeringas se mantuvieron en una incubadora a una temperatura de  $35 \pm 1,0$  °C.

35 39 ml de inóculos que consisten en un inóculo inicial tomado de una planta de tratamiento de digestión anaeróbica de flujo continuo de lodos de aguas residuales municipales (municipio de Porsgrunn, Noruega) y una solución nutritiva que contiene almidón, peptona, extracto de levadura,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  y  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  y agua potable se alimentaron a cada reactor por lote. Se añadió solución de nitrato de calcio al comienzo de la prueba. Se establecieron dos grupos paralelos. A diez de los reactores se les añadieron soluciones de nitrato de calcio correspondientes a diferentes porcentajes de  $\text{O}_2$  como sigue: 0 %, 2 %, 4 %, 8 % y 16 % (como porcentajes de carga de alimentación de COD). Se mantuvieron dos reactores sin alimentar y los otros 10 se alimentaron con 1 ml de solución de almidón que tenía 54.468 mg/l de COD.

40 La generación de biogás se midió para todos los reactores en diversos momentos como se muestra en la figura 1. La composición del gas recogido se analizó usando Hewlett Packard, HP, micro cromatógrafo de gas (GC) Aglient modelo P200 siguiendo las instrucciones del fabricante. El software de manejo de datos y control de instrumentos utilizado fue el software de control de instrumentos MTI EZChrom 200 versión 4.5.

Además, la COD total (COD) y la COD soluble (SCOD) se probaron de acuerdo con los procedimientos descritos a continuación y se muestran en las figuras 2 y 3. La determinación de la COD se determinó con base en el procedimiento de medición de COD de reflujo cerrado, Procedimientos Colorimétrico COD de acuerdo con el procedimiento divulgado en "Standard Methods for examination of Water and Waste water", Eaton AD, Clesceri LS,



Greenberg AE, (1995), Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 19th Edition, American Public Health Association, Estados Unidos. Procedimientos 5220 D Demanda Química de Oxígeno.

5 La figura 1 muestra cómo varía la producción acumulativa de biogás a diferentes niveles de nitratos aplicados a reactores por lote a escala de laboratorio. El resultado demuestra que los reactores alimentados con una concentración de nitrato de 1.688 mg/L (igual al 2 % de oxígeno de la alimentación de COD) mostraron la generación de biogás más alta en comparación con los otros reactores a escala de laboratorio. Los resultados muestran además que la formación de biogás aumenta con cantidades crecientes de nitrato hasta un nivel correspondiente al 2 % de oxígeno. Los resultados muestran además que la formación de biogás es mayor en comparación con el reactor que no tiene ningún nitrato añadido, es decir, que corresponde con condiciones estrictamente anaeróbicas, hasta que la cantidad de nitrato equivalente de oxigenación excede aproximadamente el 4 %.

10 Las figuras 2 y 3 muestran el SCOD y el TCOD, respectivamente, al final del experimento (358 horas) para los diferentes niveles de nitratos probados. En las soluciones de nitrato añadidas, igual al 1 %, al 2 % y al 4 % de oxigenación respectivamente, tanto el SCOD como el TCOD son menores en comparación con el reactor que no tiene solución de nitrato añadida o que tienen cantidades aún mayores de solución de nitrato añadida (es decir, igual al 8 % y 16 % de oxigenación).

15 Los resultados muestran de este modo que al añadir solución de nitrato a un reactor anaeróbico de tratamiento de lodos, en el que la cantidad de nitrato es igual al 1 % al 4 % de oxigenación, se obtiene una mayor producción de metano y una COD inferior. Se obtienen las condiciones más óptimas en las que la solución de nitrógeno añadida es igual al 2 % de oxigenación.

**REIVINDICACIONES**

1. Un procedimiento para aumentar la producción de metano en un procedimiento anaeróbico de tratamiento de lodos, **caracterizado porque** el procedimiento comprende las siguientes etapas:
- a) la introducción de lodos en un sistema de tratamiento biológico anaeróbico de lodos o de aguas residuales;
- 5 b) medir el nivel de COD del material de lodo en un punto de control del sistema de tratamiento de lodos o de aguas residuales;
- c) calcular la dosificación de nitrato a añadir;
- d) añadir nitrato como una solución de sal de nitrato en base a los cálculos de la etapa c) en una cantidad correspondiente al 1-4 % de la COD de las sustancias orgánicas en la alimentación para la digestión anaeróbica; y
- 10 en el que la dosificación de nitrato se calcula a partir de la ecuación:

$$q(\text{NO}_3) [\text{kg/h}] = Q (\text{flujo de entrada})[\text{m}^3/\text{h}] * \text{COD} [\text{kg}/\text{m}^3] * 1,55 * \mu$$

en la que  $\mu$  es un valor entre 0,01 y 0,04.

2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el procedimiento de tratamiento anaeróbico de lodo se selecciona del grupo que consiste en una planta de tratamiento de lodos municipales, una
- 15 planta de biogás agrícola y una planta de digestión anaeróbica de lodos industriales.
3. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la sal de nitrato de la solución de sal de nitrato se selecciona del grupo que consiste en nitrato de sodio, nitrato de potasio, nitrato de calcio o nitrato de magnesio.
4. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, en el que la sal de nitrato es nitrato de calcio.
- 20 5. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, **caracterizado porque** la solución de sal de nitrato contiene 10-60 % en peso de sal de nitrato disuelto.
6. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el nitrato no es nitrato cúprico.
7. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en el que se añade nitrato al principio de cada lote de tratamiento de lodos.
- 25 8. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en el que el procedimiento de tratamiento de lodos se lleva acabo de forma continua y en el que la adición de nitrato se dosifica periódicamente.
9. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en el que la solución de sal de nitrato se añade al primer reactor o reactores o etapa o etapas de un procedimiento de digestión anaeróbica de dos o múltiples etapas.
- 30 10. El uso de nitrato para aumentar la producción de metano en procedimientos anaeróbicos de tratamiento de lodos de acuerdo con la reivindicación 1 utilizando una solución de sal de nitrato como un aditivo a dicho procedimiento.
11. El uso de acuerdo con la reivindicación 10, en el que la cantidad de nitrato añadido es igual a 1 %-4 % de COD.
12. El uso de acuerdo con la reivindicación 10, en el que la solución de sal de nitrato se añade en el reactor de forma periódica o continua durante el procedimiento anaeróbico de tratamiento de lodos.
- 35 13. El uso de acuerdo con la reivindicación 10, en el que la solución de sal de nitrato se añade al primer reactor o a los reactores o en la etapa o etapas de un procedimiento de digestión anaeróbica de dos o múltiples etapas.

Figura 1: prueba a escala de laboratorio, generación acumulativa de biogas

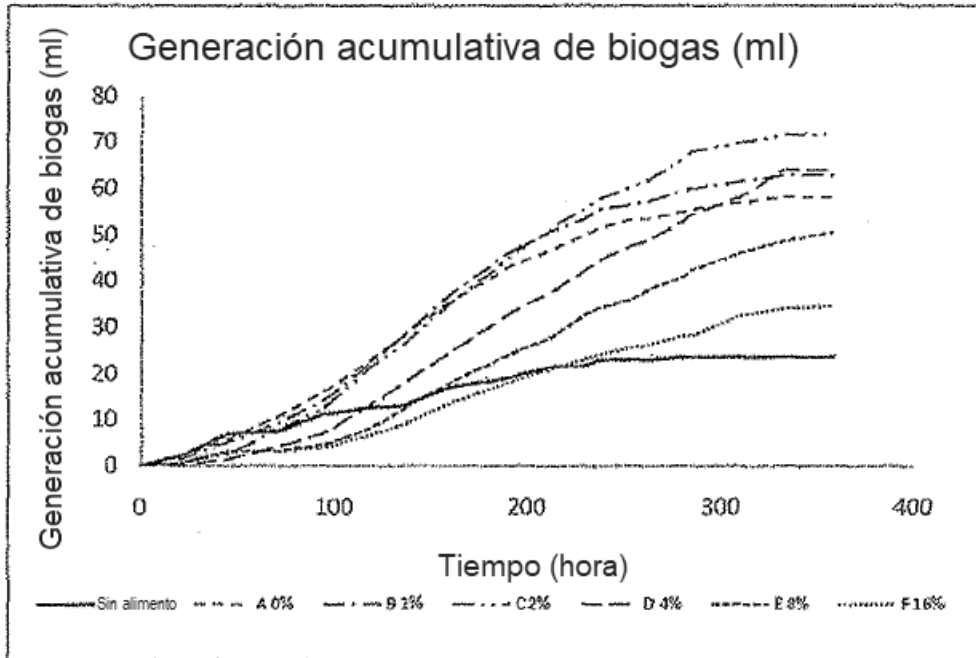


Figura 2: prueba a escala de laboratorio, COD restante total (muestras como anteriormente)

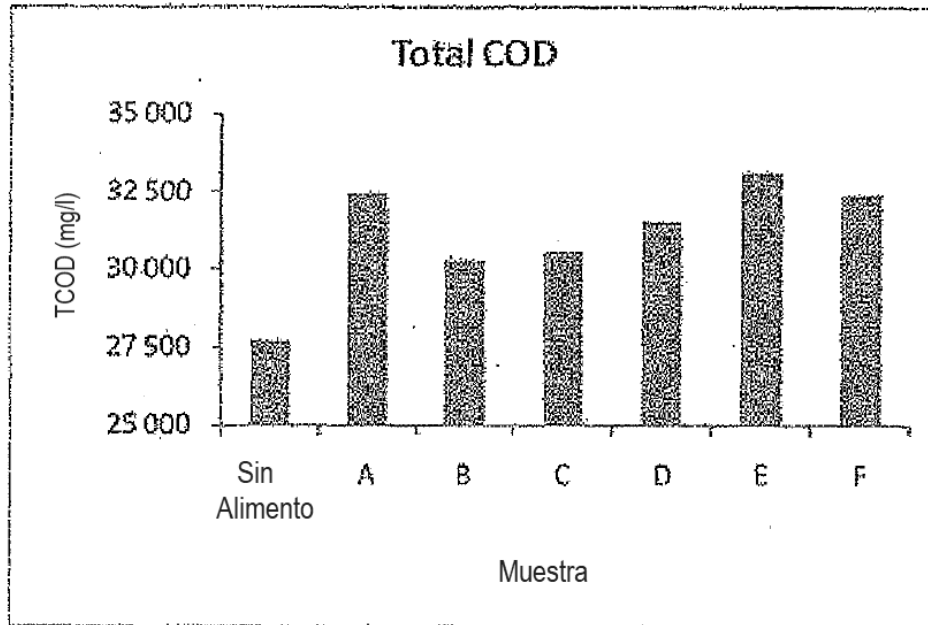


Figura 3: prueba a escala de laboratorio, COD restante total (muestras como anteriormente)

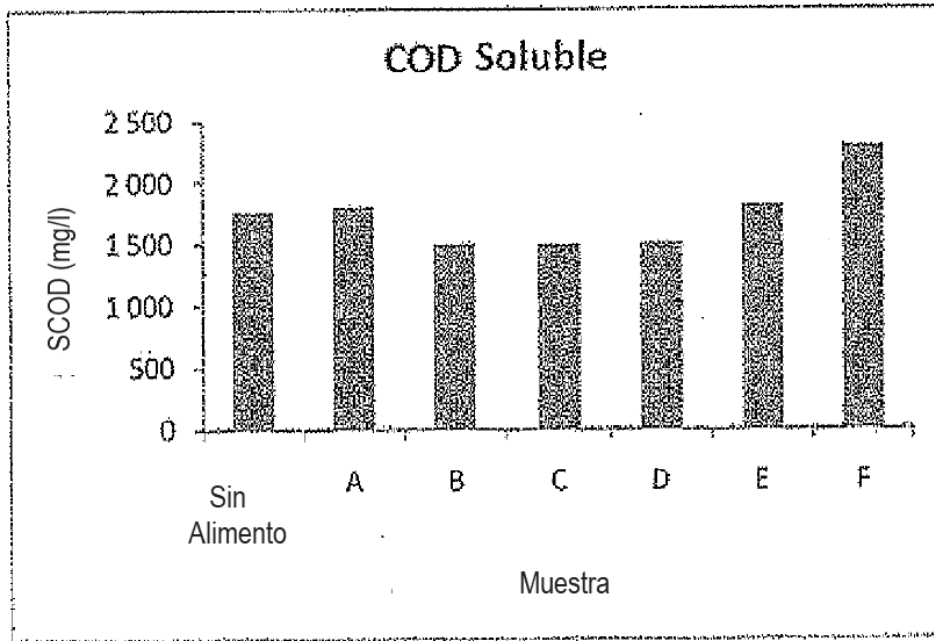


Figura 4

