

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 669 186**

51 Int. Cl.:

**C02F 3/28** (2006.01)

**C02F 11/04** (2006.01)

**C02F 1/74** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.12.2011 PCT/IB2011/055926**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.07.2012 WO12090139**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.12.2011 E 11813428 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.03.2018 EP 2658817**

54 Título: **Procedimiento de desulfuración del digestato y del biogás de un digestor, e instalación de producción de biogás que utiliza este procedimiento**

30 Prioridad:

**27.12.2010 FR 1061265**

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

**24.05.2018**

73 Titular/es:

**DEGRÉMONT (100.0%)  
Tour CB21 16, Place de l'Iris  
92040 Paris La Défense, FR**

72 Inventor/es:

**BOUCHET, CAROLINE;  
NICOL, ROGER y  
PREVOT, CLAUDE**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 669 186 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento de desulfuración del digestato y del biogás de un digestor, e instalación de producción de biogás que utiliza este procedimiento

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de desulfuración del digestato y del biogás, es decir eliminación de los sulfuros del digestato y del sulfuro de hidrógeno sulfurado, o sulfuro de hidrógeno, del biogás en un digestor de efluentes urbanos y/o agrícolas y/o industriales, en vía húmeda. Se entiende por efluente cualquier desecho líquido, pastoso o sólido (aguas residuales urbanas o industriales, lodos procedentes del tratamiento de efluentes urbanos o industriales, fracción orgánica de desechos urbanos, industriales o agrícolas).

El digestor está constituido por un recinto cerrado en la parte alta, recinto en el que tiene lugar una digestión anaerobia de una masa de productos a tratar. La parte superior comprende un volumen gaseoso de donde se extrae el biogás.

15 El campo de la invención es la digestión anaerobia, o metanización o fermentación, de efluentes (y/o de residuos y/o de sustratos) urbanos y/o agrícolas y/o industriales en vía húmeda. Esta invención puede aplicarse sobre las instalaciones de tratamiento de las aguas residuales municipales y/o industriales, las instalaciones del tratamiento de las aguas residuales, o del tratamiento de los residuos domésticos (fracción fermentable de los residuos domésticos y/o residuos domésticos brutos) y/o cualquier tipo de residuos biológicos (residuos de restaurantes, cantinas, productos de supermercados sin vender, etc.), las instalaciones de tratamiento de residuos agrícolas (excrementos de animales, residuos vegetales, etc.), las instalaciones de co-digestión (anaerobia) o co-fermentación o co-metanización en las que se mezclan uno o varios sustratos, y finalmente, cualquier instalación que produce biogás en vía húmeda. En el resto del texto, se utilizará a veces el término único "digestión" para simplificar, en lugar de "digestión anaerobia" o "metanización" o "fermentación"; se entiende que el término "digestión" abarca los términos metanización, digestión y/o fermentación. Asimismo, el digestato corresponde a la masa o al volumen global del sustrato digerido o metanizado o fermentado.

30 En un momento en el que las preocupaciones medioambientales se vuelven cada vez más importantes y en el que se buscan alternativas al consumo de energía fósil, la digestión anaerobia/metanización/fermentación de efluentes y/o de residuos debe considerarse con gran interés. Permite, en efecto, la producción de un biogás rico en metano aprovechable en energía térmica y/o eléctrica.

35 Teniendo en cuenta la composición de los efluentes y/o residuos urbanos, agrícolas o industriales, el biogás producido durante la digestión contiene sulfuro de hidrógeno (H<sub>2</sub>S) en cantidades comprendidas entre 0 y 20 000 ppm (partes por millón), según el tratamiento aplicado previamente a la digestión anaerobia/metanización/fermentación y según los sustratos/efluentes.

40 Durante la explotación térmica y/o eléctrica del biogás – por co (o tri) generación, caldera, bengala, pilas de combustible, o indirectamente por inyección en la red, o transformación en biogás carburante – este sulfuro de hidrógeno provoca una corrosión de los aparatos, y/o produce por transformación química óxidos de azufre tóxicos (SO<sub>x</sub>) cuyas emisiones en la atmósfera están reglamentadas.

45 Se puede señalar también que la eficacia de la digestión puede encontrarse limitada en presencia de una cantidad muy importante de hidrógeno sulfurado, teniendo éste un poder tóxico frente a las bacterias de la digestión.

50 Por otro lado, la presencia de sulfuros disueltos en el digestato (en equilibrio con los contenidos de hidrógeno sulfurado del biogás), se traduce por un riesgo de desgasificación ulterior y problemas de seguridad para las personas encargadas de manipular/tratar/acondicionar el digestato.

Sea cual sea el destino final de explotación del biogás, y el devenir del digestato, resulta indispensable eliminar al menos el H<sub>2</sub>S en el biogás, y preferentemente eliminar también los sulfuros del digestato.

55 El ciclo del azufre es complejo. En condiciones anaeróbicas, la producción de sulfuros es inevitable. Al pH habitual de funcionamiento de los digestores (metanizadores), una gran parte de los sulfuros se desorbe/libera en forma de hidrógeno sulfurado en el biogás.

Actualmente, la eliminación de los sulfuros en el digestato y/o el hidrógeno sulfurado en el biogás consiste en realizar unos tratamientos:

- 60
- aguas arriba del digestor: por ejemplo mediante la inyección de sales de hierro en el/los sustratos y/o efluentes;
  - aguas abajo del digestor: mediante un post-tratamiento del biogás utilizando unas reacciones químicas, físicas, biológicas o una combinación de estos procedimientos elementales. Este post-tratamiento consiste en uno o varios reactores separados del digestor y que trata el biogás después de la digestión de los efluentes/sustratos;
- 65

- en el digestor: por inyección de sales de hierro o por micro-aireación.

Estas soluciones son generalmente costosas en términos de costes de inversión y costes de explotación.

5 Otra vía utiliza la oxidación biológica de los sulfuros, que puede producir selectivamente azufre natural S<sup>0</sup>, sólido amarillo amorfo o no (según su estado de pureza y/o de cristalización). Este es el caso en particular cuando el aceptor de electrón es el oxígeno y que este último está presente según unas pequeñas cantidades (inferiores a 0,1 mg/l). Las bacterias tio-oxidantes están constituidas en particular de bacterias gram-negativas de las especies *Thiobacillus*, *Thiomicrospira* y *Thiosphaera*. Algunas bacterias quimiolitotróficas que utilizan los sulfuros como  
10 donantes de electrones son también capaces de utilizar las formas oxidadas del nitrógeno (NO<sub>2</sub> y NO<sub>3</sub>) como aceptores de electrones. La utilización de este tipo reacción, sin comprometer las condiciones anaeróbicas favorables a la metanogénesis es precisamente el objetivo de la micro-oxidación.

15 La micro-oxidación del digestor se realiza generalmente por metanización agrícola, con digestores de capacidad reducida, que corresponde por ejemplo a los efluentes de una única explotación agrícola. La micro-oxidación se garantiza entonces por inyección de aire en el volumen gaseoso superior, también denominado "cielo" del digestor. La reacción bioquímica produce azufre S<sup>0</sup> que forma estalactitas localizadas bajo la cúpula del digestor. Los riesgos principales relacionados con esta precipitación son:

20 - el deterioro de los sistemas de mezcla y de recogida del digestato en caso de liberación repentina de una masa de azufre,

- el riesgo de deposición en toda la línea de biogás con el deterioro de los equipos asociados,

25 - la masa excesiva de azufre, bajo la cúpula o bajo cualquier otro dispositivo de cobertura, que puede provocar una ruptura mecánica.

30 Estos digestores recubiertos se limpian generalmente una vez al año a fin de paliar este inconveniente. En el ámbito de instalaciones a mayor escala, no es económicamente viable vaciar y limpiar un digestor una vez al año. La recomendación convencional es un vaciado y una limpieza cada diez años.

35 Finalmente, cuando el digestor no se agita con biogás, el tratamiento preferido del biogás no garantiza una reducción proporcional de los sulfuros del digestato y no permite prevenir un riesgo de desgasificación posterior del hidrógeno sulfurado.

40 Los digestores se produjeron con una agitación de biogás específica a fin de permitir la micro-aireación a nivel de las varillas de agitación. El riesgo es, por un lado, la obturación de las varillas de agitación por la precipitación de este azufre S<sup>0</sup> con una disminución de la eficacia de la digestión tras una mala homogeneización, por otro lado en esta configuración una disolución muy limitada del oxígeno en el digestato con un riesgo residual de formación de deposiciones bajo la cúpula o la cubierta.

45 El documento US2005/0029189A1 describe un digestor anaerobio en el que se efectúa una microalteración dentro de un circuito de recirculación interna. Las condiciones de la micro-aireación no se detallan específicamente. Los inconvenientes de los procedimientos de desulfuración descritos anteriormente provienen en particular de una mala disolución del aire o del oxidante en el digestato, y de una formación de azufre nativo en zonas muy localizadas, en particular en el cielo gaseoso de los digestores. Esta acumulación de azufre tiene como efecto secundario una degradación del material del digestor y/o de la eficacia de la digestión. Estos procedimientos no permiten tampoco una desulfuración completa del digestato, y los riesgos de arrastre (stripping) posterior de hidrógeno sulfurado siguen siendo importantes.

50 La invención tiene como objetivo, sobre todo, proporcionar un procedimiento de desulfuración que ya no presente estos inconvenientes, y que sea de una explotación simple y económica. Es deseable además que el procedimiento pueda realizarse fácilmente sobre un digestor existente. El procedimiento de desulfuración del digestato y del biogás según la invención se define mediante la reivindicación 1. Preferentemente, la cantidad de aire o de oxígeno inyectada en el circuito de recirculación corresponde a la que permitiría obtener una concentración equivalente de oxígeno superior o igual a 0,20 X, y preferentemente comprendida entre 0,60X y 0,20X.

55 El tiempo de contacto entre el oxidante inyectado y el digestato desde el punto de inyección hasta el punto de reintroducción en el recinto es de al menos 15 segundos.

60 La velocidad de circulación del digestato en el circuito es de al menos 0,6 m/s, preferentemente de al menos 1 m/s (1 metro/segundo).

65 El oxidante inyectado es preferentemente gaseoso y constituido por aire u oxígeno.

La invención permite obtener no sólo la eliminación del hidrógeno sulfurado o sulfuro de hidrógeno del biogás, sino

también la eliminación de los sulfuros del digestato o sustrato.

La invención se refiere también a una instalación de producción de biogás tal como se describe en la reivindicación 4. El circuito de recirculación puede comprender un tanque de contacto, en particular con medios de agitación, para favorecer la transferencia del oxidante en la fase recirculada.

El punto de extracción del digestato para el circuito de recirculación se sitúa en la parte inferior del digestor, y el punto de reinyección del digestato se sitúa a un nivel de líquido superior al de la extracción a fin de limitar la desgasificación del oxidante.

El circuito de recirculación puede comprender al menos un intercambiador de calor para calentar el digestato y mantener el digestor a temperatura constante. El intercambiador de calor puede ser un intercambiador de doble-capa alrededor de una parte del circuito de recirculación.

La invención consiste, aparte de las disposiciones expuestas anteriormente, en un cierto número de otras disposiciones que se expondrán más explícitamente a continuación en relación con los ejemplos de realización descritos con referencia a los dibujos anexos, pero que no son de ninguna manera limitativos. En estos dibujos:

Figura 1 es una sección axial vertical esquemática de una instalación con digestor prevista para realizar el procedimiento de desulfuración según la invención.

Figura 2 es una sección esquemática vertical de una variante de la instalación según la invención.

Figura 3 es una sección esquemática vertical de otra variante de realización de la instalación según la invención.

Figura 4 es un diagrama que ilustra la presencia de oxígeno en el biogás, trazado en las ordenadas, en función de la concentración del oxígeno en el lodo recirculado, trazado en las abscisas.

Figura 5 es un diagrama que ilustra la presencia de oxígeno en el biogás, trazado en las ordenadas, en función de la concentración del oxígeno en el circuito recirculado, trazado en las abscisas.

Figura 6 es un diagrama que ilustra de deposición de azufre, trazada en las ordenadas, en función de la velocidad de recirculación en el circuito, trazado en las abscisas.

Figura 7 es una sección esquemática vertical de una instalación según la invención con agitación del digestato por varillas de agitación que reinyecta biogás.

Figura 8 muestra, de manera parecida a la figura 7, una instalación con agitación mecánica del digestato, y

Figura 9 es una sección esquemática, parecida a la figura 7, de una variante con agitación del digestato mediante cajas de burbujas de gas.

Refiriéndose a la figura 1 de los dibujos, se puede observar una instalación A de producción de biogás que comprende un digestor 1 de efluentes urbanos y/o agrícolas y/o industriales en vía húmeda. El digestor 1 está constituido de un recinto 2 cerrado, en la parte alta, por una cúpula 3. En el recinto 2 tiene lugar una digestión anaerobia de una masa de productos a tratar, que forma un digestato 4 con un volumen gaseoso 5, también denominado cielo, por encima de un digestato desde donde se extrae el biogás por un conducto 6. Se proporcionan medios de agitación del digestato, en particular medios de agitación mecánica 7 formados por una o varias hélices soportados por un eje vertical rotativo.

Los productos a tratar se introducen en el recinto 2 por un conducto 8, mientras que el exceso de digestato se evacúa por un conducto 9 de desagüe.

La instalación comprende al menos un circuito 10 de recirculación formado por un conducto 11 conectado sobre un punto de extracción 11a situado en la parte baja del recinto 2 y un punto de reinyección 11b en el recinto situado en la parte alta.

En el conducto 11 se dispone una bomba de recirculación 12 para hacer circular el digestato desde el punto de extracción 11a hacia el punto de reinyección 11b.

En al menos un punto 13, 14 del circuito de circulación se proporciona un dispositivo D de inyección de un oxidante, gaseoso o líquido. El punto de inyección 13, según el ejemplo de la figura 1, se encuentra aguas abajo de la bomba 12 mientras que el punto de inyección 14 se encuentra aguas arriba. Se puede proporcionar un único punto de inyección o más de dos puntos de inyección.

El diámetro interno del conducto 11 del circuito 10 y el caudal de la bomba 12 se seleccionan para que la velocidad

de circulación del digestato en el circuito 10 sea suficiente para impedir una deposición de azufre sobre las paredes de los conductos del circuito 10. Esta velocidad de recirculación del digestato es superior a 0,6 m/s (0,6 metro/segundo), y preferentemente superior a 0,8 m/s, ventajosamente igual o superior a 1 m/s (1 metro/segundo).

5 La cantidad de aire o de oxígeno inyectada por el o los dispositivos de inyección D de oxidante en el circuito de recirculación corresponde a la que permitiría obtener una concentración equivalente de oxígeno inferior o igual a 0,65X, siendo X la concentración de saturación de oxígeno en el agua pura estimada a la temperatura y presión del circuito de saturación.

10 Preferentemente, esta cantidad de aire u oxígeno inyectada en el circuito de recirculación corresponde a la que permitiría obtener una concentración equivalente de oxígeno superior o igual a 0,20X, y preferentemente comprendida entre 0,60X y 0,20X para asegurar un rendimiento de precipitación del azufre suficiente.

15 La longitud de conducto del circuito 10 entre el punto de inyección 13, 14 del oxidante y el punto de reinyección 11b en el recinto 2 se selecciona suficiente para que el tiempo de contacto entre el oxígeno inyectado y el digestato recirculado desde el punto de inyección (13, 14) del oxidante hasta el punto de reintroducción (11b) del digestato en el recinto sea de al menos 15 segundos, para que todo el oxidante se disuelva en la fase líquida del digestato antes del retorno al recinto 2.

20 La invención se refiere así a un procedimiento de desulfuración del biogás por microoxidación que consiste en una inyección de aire, o de oxígeno o de cualquier otro oxidante que comprende una cantidad en oxígeno apropiada, en un circuito de recirculación 10 del digestato externo al digestor. La inyección de oxidante, aire u oxígeno o cualquier otro oxidante que comprende una cantidad en oxígeno apropiada, en forma gaseosa o líquida, se realiza ventajosamente mediante un dispositivo D difusor de burbujas finas o medias disponible en el comercio.

25 La longitud del conducto 11 se determina por que permite un tiempo de contacto de al menos 15 segundos entre el oxidante en forma gaseosa o líquida y el digestato a fin de disolver todo el oxidante en este circuito de recirculación. El diámetro del conducto 11 se determina en función de una velocidad mínima de recirculación del lodo para limitar las deposiciones localizadas de azufre nativo, o azufre sólido en forma S<sup>0</sup>.

30 La invención propone así una microoxidación de los sustratos a digerir en un circuito de recirculación externo 10 a fin de eliminar los sulfuros del digestato y del biogás y evitar las acumulaciones localizadas de azufre. El azufre formado se encuentra entonces en forma de partículas en la fase líquida o semi-líquida, y se homogeneiza con el digestato/sustrato gracias al sistema de agitación 7 del digestor: no puede acumularse y formar aglomerados perjudiciales para la digestión. Este azufre se evacúa después con el digestato/sustrato por grupos o de forma continua o semi-continua, según el funcionamiento de la digestión.

35 Según el ejemplo de la figura 1, se representa un único circuito de recirculación 10, pero podrían proporcionarse varios circuitos externos. La velocidad de recirculación del digestato para una auto-limpieza del conducto 11 es al menos igual a 1 m/s, y preferentemente superior a este valor. El oxidante gaseoso puede ser aire u oxígeno puro.

40 El o los puntos de extracción del digestato se sitúan en la parte inferior del digestor 1 y el digestato se reinyecta en un punto 11b a un nivel líquido superior al de la extracción 11a. La presión en el lodo es más elevada en el punto 11a, cerca del cual se realiza la inyección de oxidante, lo que es favorable para la disolución del oxidante. Además, las eventuales deposiciones de azufre en el recinto 2 se absorben por esta extracción en la parte baja 11a.

45 Los elementos de las variantes de las figuras 2 y 3 idénticos o similares a los elementos ya descritos a propósito de la figura 1 se designan por las mismas referencias, no repitiéndose su descripción, o efectuándose de manera sucinta.

50 Según el ejemplo de realización de la figura 2, se proporciona un tanque de contacto 15, con medios de agitación 15a, en el circuito de recirculación 10a. El tanque 15 está formado por una capacidad insertada en el circuito, totalmente llena de digestato sin volumen gaseoso. El punto de inyección 13 puede situarse justo aguas abajo de la entrada del tanque 15. También se puede proporcionar un circuito 15B de recirculación de la fracción de concentrado del tanque 15. El tanque 15 podría proporcionarse sin medios de agitación.

55 Este tanque 15 facilita la transferencia del oxidante en la fase recirculada del digestato. En el ejemplo de la figura 2, el tanque 15 se encuentra aguas abajo de la bomba 12, pero podría instalarse aguas arriba de esta bomba.

60 La figura 3 ilustra una variante de realización según la cual el circuito de recirculación 10b integra un intercambiador de calor 16 que permite calentar el digestato con la ayuda de un fluido de transferencia de calor y mantener el digestor a temperatura constante. El o los intercambiadores 16 pueden ser del tipo de doble capa alrededor de una porción del conducto 11 del circuito de recirculación 10b.

65 Ejemplos de realización

Se conocen las reglas de disolución del oxígeno en agua pura (velocidad de transferencia y solubilidad máxima) en función de la temperatura y de la presión). Sin embargo, en medios más concentrados tales como lodos de plantas de depuración industrial y/o municipal, residuos líquidos y/o semi-líquidos, etc., estas reglas no están establecidas: dependen de la concentración y del tipo de producto.

Se han efectuado ensayos de disolución del oxígeno y/o del aire en diferentes efluentes para optimizar la desulfuración del biogás y del digestato a escala industrial. Por otro lado, se han realizado unos ensayos de desulfuración del digestato a fin de caracterizar las velocidades a partir de las cuales aparece un riesgo de deposición sobre el conducto.

Ensayos de laboratorio

Se utilizó un reactor de 2,5 m<sup>3</sup> para la digestión. Este reactor, del tipo ilustrado en la figura 1, se mantiene en temperatura mediante un serpentín (no representado) colocado en el digestor, serpentín en el que circula agua caliente. Esta agua no entra en contacto con el lodo.

La alimentación del reactor por el conducto 8 es continua y se obtiene a partir de una bomba peristáltica (no representada) a caudal regulable. El vaciado del digestor se realiza mediante un desagüe 9 que fluye gravitacionalmente en un tanque de almacenamiento (no representado).

El lodo de alimentación se extrae en una planta de depuración al final del espesamiento. Según las necesidades del experimento, este lodo puede ser un lodo biológico, primario o mixto.

El reactor 1 se remueve mediante un medio mecánico 7 para facilitar la instalación. El tiempo de estancia del lodo en el reactor 1 es variable. Se utilizan dos condiciones de temperaturas:

35°C (condiciones mesofílicas) con un tiempo de estancia de 20 días,

Y 55°C (condiciones termofílicas) y 12 días de tiempo de estancia. El conducto de recirculación 11 se ha definido por que el caudal de recirculación es de 2,5 m<sup>3</sup>/d; se obtiene con la ayuda de una bomba peristáltica 12 denominada bomba de recirculación. El punto de inyección del oxidante (aire utilizado en este ejemplo) es un punto 13 situado aguas abajo de la bomba de recirculación 12. El conducto aguas abajo de esta inyección es de material plástico transparente. Se utilizaron varios diámetros de conductos 11 a fin de hacer variar la velocidad de recirculación.

Se asegura una ligera sobrepresión en el digestor 1 por el posicionamiento de una campana de agua 17 situada sobre el conducto 6 de extracción de biogás. El biogás se analiza continuamente mediante un analizador 18 conectado sobre el conducto 6 y determinando los contenidos en CH<sub>4</sub> (metano), CO<sub>2</sub> (dióxido de carbono), H<sub>2</sub>S (hidrógeno sulfurado) y O<sub>2</sub> (oxígeno).

Se puede proporcionar una unidad de adsorción 19 sobre el conducto 6 aguas abajo de la campana de agua 17, y el biogás que sale de la unidad 19 se dirige hacia su quemador (no representado). Ventajosamente, la unidad 17 es una unidad de adsorción sobre carbono activo.

En primer lugar, se ha evaluado la cantidad máxima de aire que podía disolverse en el lodo recirculado: la presencia de oxígeno en el biogás, señalada por el analizador 18, constituía la indicación de una disolución incompleta del oxidante. Después de establecer el caudal máximo de aire a inyectar, se utilizaron diferentes tamaños de conductos a fin de establecer la velocidad mínima a aplicar para evitar o limitar las deposiciones de azufre sobre las paredes.

Cantidad de oxígeno que se puede disolver

Los ensayos se efectuaron con un conducto que tiene un diámetro interior de 6 mm, y con una velocidad de recirculación de 1 m/s (1 metro/segundo). Se utilizaron diferentes longitudes de conductos, lo que corresponde a un tiempo de puesta en contacto diferente.

La concentración del oxígeno en el lodo, después de la inyección de oxidante, se expresa en porcentaje de la saturación teórica X del oxígeno en el agua pura en las condiciones de presión y de temperatura del ensayo. Un valor del 0% corresponde a 0 mg/l de oxígeno en el lodo. Un valor del 100% corresponde a la concentración X en oxígeno en el lodo igual a la obtenida con saturación en agua, para una temperatura y una presión dadas.

Los resultados para un tiempo de contacto igual o superior a 15 s se dan en la tabla I siguiente y se resumen en el diagrama de la figura 4. El tiempo de contacto corresponde al tiempo de recorrido del lodo entre el punto de inyección del oxidante y el punto de reinyección en el digestor.

Tabla I

Para un tiempo de contacto superior o igual a 15 s:		
Concentración del oxígeno en el lodo con respecto a la	Temperatura de reactor	Temperatura de reactor

saturación teórica X del oxígeno en agua	35°C	55°C
0%	Ausencia de oxígeno en el biogás	Ausencia de oxígeno en el biogás
10%	Ausencia de oxígeno en el biogás	Ausencia de oxígeno en el biogás
20%	Ausencia de oxígeno en el biogás	Ausencia de oxígeno en el biogás
30%	Ausencia de oxígeno en el biogás	Ausencia de oxígeno en el biogás
40%	Ausencia de oxígeno en el biogás	Ausencia de oxígeno en el biogás
50%	Ausencia de oxígeno en el biogás	Ausencia de oxígeno en el biogás
59%	Ausencia de oxígeno en el biogás	Ausencia de oxígeno en el biogás
60%	Ausencia de oxígeno en el biogás	Presencia de oxígeno en el biogás
64%	Ausencia de oxígeno en el biogás	Presencia de oxígeno en el biogás
65%	Presencia de oxígeno en el biogás	Presencia de oxígeno en el biogás
70%	Presencia de oxígeno en el biogás	Presencia de oxígeno en el biogás
80%	Presencia de oxígeno en el biogás	Presencia de oxígeno en el biogás
90%	Presencia de oxígeno en el biogás	Presencia de oxígeno en el biogás
100%	Presencia de oxígeno en el biogás	Presencia de oxígeno en el biogás

Según la tabla I y el diagrama de la figura 4, es evidente que para una temperatura de reactor, o digestor, de 35°C, el oxígeno aparece en el biogás para una concentración de oxígeno en el lodo igual o superior al 65% de X.

5 Para una temperatura de reactor de 55°C, el oxígeno está presente en el biogás para una concentración de oxígeno en el lodo igual o superior al 60% de X.

10 En el diagrama de la figura 4, la curva de trazo continuo corresponde a la temperatura de reactor de 35°C, mientras que la curva de trazo mixto corresponde a la temperatura de reactor de 55°C. En esta figura 4, el eje de las abscisas corresponde a las concentraciones de oxígeno en el lodo expresadas en porcentajes de la saturación X en oxígeno en agua pura. En las ordenadas, la ausencia de oxígeno en el biogás se representa por el valor 0 mientras que la presencia de oxígeno se representa por el valor 1.

15 La tabla II y el diagrama de la figura 5 corresponden a un tiempo de contacto inferior a 15 s.

Tabla II

Concentración del oxígeno en el lodo con respecto a la saturación teórica del oxígeno en agua	Temperatura de reactor 35°C	Temperatura de reactor 55°C
Del 0% al 20%	Ausencia de oxígeno en el biogás	Ausencia de oxígeno en el biogás
Del 20% al 100%	Presencia de oxígeno en el biogás	Presencia de oxígeno en el biogás

20 Es claramente evidente que, para unas concentraciones de oxígeno en el lodo iguales o superiores al 20% de la saturación teórica X del oxígeno en agua pura, tanto a 35°C como a 55°C, existe la presencia de oxígeno en el biogás. Para unas concentraciones inferiores, el oxígeno está ausente en el biogás.

Velocidad mínima de recirculación

25 El diagrama de la figura 6 resume los resultados de los ensayos efectuados. Se ha estimado la velocidad mínima de recirculación a aplicar para limitar las deposiciones de azufre utilizando diferentes diámetros de conductos de recirculación 11. Se colocó al 5% de la saturación en oxígeno. Los ensayos se realizaron en las condiciones mesofílicas (35°C) y termofílicas (55°C).

30 El lodo de alimentación se ha dopado en sulfatos a fin de obtener un biogás muy cargado en H<sub>2</sub>S que permite una visualización fácil de la formación de azufre en el conducto 11. Se utilizaron tres conductos 11, de diámetros

diferentes, en paralelo a fin de asegurar una recirculación total de 2,5 m<sup>3</sup>/d de lodo a tres velocidades diferentes a un tiempo de estancia de 30 s. El caudal se reparte de manera homogénea en los tres conductos.

5 La tabla III siguiente resume las observaciones observadas de la formación de azufre a diferentes velocidades de recirculación; al no ser inmediata esta formación, fue necesario asegurar de dos a tres ciclos de digestión para que apareciera (aclimatación de las bacterias).

Tabla III

Velocidad inferior a 0,6 m/s	Velocidad superior o igual a 0,6 m/s e inferior a 1 m/s	Velocidad superior o igual a 1 m/s
Formación de deposiciones de azufre sobre el conducto. Crecimiento de estas deposiciones	Formación de partículas de azufre sobre la pared.  No se observa crecimiento de estas deposiciones. La erosión es continua.	Ninguna formación de deposiciones sobre las paredes y auto-limpieza del conducto si se ha formado previamente una deposición No se observan más deposiciones sobre estas paredes.

10 Estas observaciones se realizaron a las dos temperaturas de digestión 35°C y 55°C.

Se ha identificado así una zona de riesgos 20 (figura 6) para unas velocidades estrictamente inferiores a 0,6 m/s en las que la precipitación de azufre es muy importante sobre las paredes, y los riesgos de taponado del conducto son elevados. En la figura 6, se ha trazado en las ordenadas un valor máximo arbitrario que corresponde a la germinación y al crecimiento de azufre sobre la pared.

15 Para velocidades comprendidas entre 0,6 m/s y 1 m/s, las deposiciones se forman en la superficie, pero siguen siendo de un grosor bajo. Esta zona 21 (figura 6) es una zona intermedia representada con una ordenada arbitraria inferior a la de la zona 20 en la figura 6 y que corresponde a una germinación sobre la pared, pero sin crecimiento.  
20 Se las deposiciones se han formado a una velocidad más baja, por ejemplo en el caso de un funcionamiento en modo degradado de la digestión, las bajas velocidades, inferiores a 1 m/s, no permitirán eliminar las deposiciones una vez estabilizado el procedimiento de digestión.

25 Para unas velocidades superiores a 1 m/s en el conducto de recirculación 11, se trata de una zona óptima 22 de funcionamiento para la desulfuración del digestato y del biogás, sin deposición de azufre sobre las paredes.

#### Realización industrial

30 Una realización industrial es posible según el esquema de la figura 1 combinado, llegado el caso, con las variantes de las figuras 2 y 3.

La invención se adapta sobre un digestor que produce un biogás a partir de uno o varios sustratos. El contenido en hidrógeno sulfurado del biogás se puede analizar de forma continua mediante el analizador adecuado 18 o por unas extracciones regulares enviadas a un laboratorio de análisis, por ejemplo en una bolsa adecuada para este tipo de extracción.

35 El oxidante utilizado en el ejemplo considerado es aire comprimido, y se habla entonces de micro-aireación en lugar de micro-oxidación. Los caudales de oxidantes inyectados y de lodos recirculados se miden preferentemente de forma continua, pero no es obligatorio.

40 También se puede prever una medición de la presión parcial en oxígeno en el biogás, por ejemplo a nivel del analizador 18, para la vigilancia de un eventual mal funcionamiento, pero no es indispensable.

45 También se puede utilizar una medición de forma continua del contenido en sulfuro del digestato y/o del contenido de oxígeno disuelto del digestato y/o del potencial de oxidorreducción del digestato para prevenir cualquier mal funcionamiento, o para servir a fines de regulación de la inyección de aire o de oxidante.

50 El dispositivo se ha colocado sobre una instalación de digestión de lodos residuales de una planta de depuración urbana. La instalación de digestión comprende cuatro digestores de 15 900 m<sup>3</sup> cada uno, y un gasómetro de 5000 m<sup>3</sup>.

La vigilancia de la instalación antes de la colocación de la micro-aireación muestra que:

- 55 - el contenido en H<sub>2</sub>S en el biogás es de 5000 ppm (partes por millón),
- el rendimiento medio de eliminación de las MV (materias volátiles) es del 50%;
- la producción de biogás es de 660 Nm<sup>3</sup>/h/digestor,

- la producción de lodos es de 180 m<sup>3</sup>/h,

- la temperatura de digestión es de 35-37°C,

- los sulfuros a eliminar proceden de los sulfatos aportados por agua bruta y azufre orgánico, es decir un contenido de lodos de 110 mg/l.

La altura de agua en el digestor es de 22 m (22 metros).

El conducto de recirculación 11 se dimensiona con:

- un diámetro de 700 mm,

- una longitud de 40 m entre el punto de inyección 13 del oxidante en el circuito 10, y la salida 11b del circuito.

El circuito 10 es un circuito de recirculación externa. El digestato se extrae del fondo del digestor en un punto 11a situado a una altura de 2 m por encima de la solera, es decir del fondo del digestor. El circuito de recirculación se reinyecta en el punto 11b situado a nivel de un canal de alimentación del digestor, que corresponde así al nivel líquido en el digestor.

La inyección del oxidante, aquí del oxígeno por inyección de aire comprimido, se ha realizado de manera progresiva (aumento progresivo por etapas), a fin de no perturbar el sistema biológico de digestión. El oxidante se inyecta está directamente con la ayuda de una boquilla (no representada) situada en el conducto 11 de recirculación. El caudal inyectado se regula alrededor de un valor de referencia relacionado con la cantidad de sulfuros a eliminar.

La instalación se monitorizó durante los cuatro meses después de la colocación de una inyección de aire.

Una vigilancia regular de la calidad del biogás y del lodo digerido, o uno de los dispositivos de regulación antes citados, permite ajustar si fuese necesario, el caudal de aire a inyectar si se modifican los rendimientos.

Se recomienda también una vigilancia de los parámetros de digestión a fin de contrarrestar cualquier deriva (rendimiento de eliminación de las materias volátiles, eliminación de la DCO (Demanda Química de Oxígeno), concentración en AGV (Ácidos Grasos Volátiles), caudal de producción del biogás, etc.). Es asimismo posible regular este caudal a inyectar alrededor de un valor de referencia que se definirá durante la puesta en marcha de la instalación.

La estabilización completa del sistema se obtiene después de al menos dos ciclos de digestión (dos veces el tiempo de estancia hidráulica del sustrato o del efluente en el digestor).

El análisis de biogás se hace dos veces al día y se realiza con un analizador portátil de tipo GA2000 que mide CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, HO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S y CO (óxido de carbono).

El análisis de los sulfuros del digestato y de la alimentación del digestor, se realiza de manera semanal por espectrofotometría.

El resultado material evalúa la cantidad de sulfuros contenidos en el biogás (equivalente a H<sub>2</sub>S) al que se añaden los sulfuros encontrados en el digestato. La eficacia del procedimiento se mide sobre la reducción de los sulfuros con respecto a lo que sucede en la entrada del digestor.

Los resultados de este ejemplo de realización se obtuvieron con una inyección continua de aire en el circuito de recirculación del digestor. Sin embargo, por razones prácticas, se puede utilizar una inyección cíclica de aire. Pero se debe estar pendiente de inyectar aire al menos 10 minutos por hora, a fin de mantener la microbiología de la reacción. El caudal de aire se aumentó por etapas.

Los resultados obtenidos figuran en la tabla IV siguiente.

Tabla IV

Duración del experimento	Cantidad de aire inyectado (%) con respecto al dibujo del circuito	Reducción de los sulfuros (%) 1 – $\frac{\text{sulfuros eq. biogás} + \text{sulfuros eq. digestato}}{\text{Sulfuros entrada digestor}}$ en %
T0 (antes de la instalación del equipamiento)	0	0%

T0 a T0 + 7 d	10%	2%
T0 + 7 d a T0 + 14 d	20%	5%
T0 + 14 d a T0 + 21 d	30%	10%
T0 + 21 d a T0 + 28 d	40%	20%
T0 + 28 d a T0 + 35 d	50%	35%
T0 + 35 d a T0 + 42 d	60%	45%
T0 + 42 d a T0 + 49 d	70%	60%
T0 + 49 d a T0 + 56 d	80%	70%
T0 + 56 d a T0 + 63 d	90%	75%
T0 + 63 d a T0 + 70 d	100%	83%
T0 + 100 d	100%	80%

Estos resultados se obtuvieron con una alimentación de los digestores durante todo el periodo de los ensayos. La producción de biogás se mantuvo similar, dentro de +/-10%, y el rendimiento de digestión (tipo Van Klick) también se conserva.

5 Se ha observado también una disminución de la concentración de H<sub>2</sub>S en la entrada de la desodorización de la estación de aguas residuales durante los ensayos. Sin embargo, dado que la desodorización afecta al conjunto de los edificios de la planta de depuración, no se puede demostrar el impacto solo de la micro-aireación sobre el contenido de sulfuros del aire de la red de ventilación del conjunto de la estación.

10 La eficacia del tratamiento podría haberse mejorado hasta valores próximos al 100% mediante un aumento del caudal de oxidante, pero en el ámbito de este ejemplo una eficacia del 80% fue suficiente para la disminución de los sulfuros.

#### 15 Aplicaciones industriales

Cualquier digestor anaeróbico o metanizador o fermentador en vía húmeda, capaz de tratar uno o varios efluentes y/o uno o varios sustratos, sea cual sea la temperatura de funcionamiento del procedimiento, puede ser objeto de la realización de la invención.

20 El procedimiento se puede instalar mediante la creación de un circuito de recirculación de lodos a partir de pozos de registro de los aparatos de digestión o metanización o fermentación, o a nivel de puntos de extracción de muestras situados en la cúpula (o techo) o en la periferia del digestor.

25 La agitación del digestor puede ser una agitación mecánica de tipo hélice, como se ilustra en la figura 7, u otro sistema de agitación mecánica vertical y/o horizontal, o con biogás, con varilla de agitación según la figura 8 o caja de burbujas según la figura 9, u otro, o hidráulico, con recirculación, u otro.

30 La invención se refiere a las instalaciones de metanización que producen un biogás que puede contener hasta 20 000 ppm de H<sub>2</sub>S y más particularmente de 0 a 10 000 ppm, y más particularmente aún de 0 a 5000 ppm.

El biogás depurado presenta un contenido de hidrógeno sulfurado como máximo igual a 50 ppm, según las condiciones de las realizaciones.

35 La invención favorece la disolución del oxígeno en el digestato e impide la aparición de estalactitas debajo de la cúpula del digestor, en el cielo gaseoso.

40 La invención es adecuada para cualquier digestor en vía húmeda que produzca un biogás a partir de uno o varios sustratos. El contenido e hidrógeno sulfurado del biogás se puede analizar de forma continua mediante un analizador adecuado o mediante extracciones regulares enviadas a un laboratorio de análisis (mediante una bolsa especial, por ejemplo).

45 Cuando el oxidante utilizado es aire comprimido, se habla de micro-aeración. Preferentemente, se miden los caudales de oxidante inyectado y de biogás, pero no es obligatorio. Se puede prever una medición de la presión parcial de oxígeno en el biogás para la vigilancia de un eventual mal funcionamiento.

También se puede utilizar una medición de forma continua del contenido de sulfuro del digestato y/o del contenido de oxígeno disuelto del digestato y/o del potencial de oxidorreducción del digestato para prevenir cualquier mal funcionamiento o con fines de regulación de la inyección de aire o de oxidante.

50

**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento de desulfuración del digestato y del biogás en una instalación de producción de biogás que comprende un digestor (1) de efluentes urbanos y/o agrícolas y/o industriales, en vía húmeda, estando el digestor constituido de un recinto (2) cerrado en la parte alta, en el que tiene lugar una digestión anaerobia de una masa de productos a tratar que forma el digestato (4), con un volumen gaseoso por encima del digestato por donde se extrae el biogás, comprendiendo el digestor al menos un circuito de recirculación (10) externa del digestato, caracterizado por que:
- 5
- 10 - el punto de extracción (11a) del digestato está situado en la parte inferior del digestor (1) y el digestato se reinyecta en un punto (11b) a un nivel líquido superior al de la extracción (11a),
- se efectúa, en al menos un punto (13, 14) del circuito de recirculación (10) del digestato, una inyección de un oxidante, gaseoso o líquido, siendo las condiciones de inyección las siguientes:
- 15
- la velocidad de circulación del digestato en el circuito (10) es de 0,6 m/s, preferentemente de al menos 1 m/s para impedir la deposición de azufre sobre las paredes de los conductos del circuito de recirculación,
- el tiempo de contacto entre el oxidante inyectado y el digestato recirculado desde el punto de inyección (13, 14) del oxidante hasta el punto de reintroducción (11b) del digestato en el recinto es de al menos 15 segundos para que todo el oxidante se disuelva en la fase líquida del digestato,
- 20
- la cantidad en oxígeno del oxidante inyectada en el circuito de recirculación corresponde a la que permitiría obtener una concentración equivalente de oxígeno inferior o igual a 0,65 X para evitar la presencia de oxígeno en el biogás, y corresponde a la que permitiría obtener una concentración equivalente de oxígeno superior o igual a 0,20 X, para permitir la eliminación del hidrógeno sulfurado del biogás, siendo X la concentración de saturación en oxígeno en agua pura estimada a la temperatura y presión del circuito de recirculación,
- 25
- Permaneciendo el azufre producido en forma de partículas dispersadas en el digestato y evacuadas con este último.
- 30
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la cantidad de aire u oxígeno inyectada en el circuito de recirculación corresponde a la que permitiría obtener una concentración equivalente de oxígeno comprendida entre 0,60 X y 0,20 X, siendo X la concentración de saturación en oxígeno en agua pura estimada a la temperatura y presión del circuito de recirculación.
- 35
3. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el oxidante inyectado es gaseoso y está constituido por aire u oxígeno.
- 40
4. Instalación de producción de biogás que permite la realización de un procedimiento de desulfuración del digestato y del biogás conforme a una de las reivindicaciones 1 a 3, comprendiendo la instalación un digestor (1) de efluentes urbanos y/o agrícolas y/o industriales, en vía húmeda, estando el digestor constituido de un recinto (2) cerrado en la parte superior, en el que tiene lugar una digestión anaerobia de una masa de productos a tratar que forma un digestato (4), con un volumen gaseoso (5) por encima del digestato desde el cual se extrae el biogás, y al menos un circuito de recirculación (10) externa del digestato entre un punto de extracción (11a) del recinto y un punto de reintroducción (11b), caracterizada por que:
- 45
- el punto de extracción (11a) del digestato está situado en la parte inferior del digestor (1) y el digestato se reinyecta en un punto (11b) a un nivel líquido superior al de la extracción (11a),
- 50
- dicha instalación comprende, en al menos un punto (13, 14) del circuito de recirculación, un dispositivo de inyección (D) de un oxidante, gaseoso o líquido,
- dicha instalación comprende una bomba (12) que pone el digestato en circulación en el circuito, seleccionándose el diámetro de la canalización (11) del circuito y el caudal de la bomba (12) para que la velocidad de circulación del digestato en el circuito (10) sea de al menos 0,6 m/s, preferentemente de al menos 1 m/s para impedir una deposición de azufre sobre las paredes de los conductos del circuito de recirculación,
- 55
- la longitud de canalización del circuito entre el punto de inyección (13, 14) y el punto de reintroducción (11b) en el recinto es suficiente para que el tiempo de contacto entre el oxidante inyectado y el digestato recirculado desde el punto de inyección (13, 14) del oxidante hasta el punto de reintroducción (11b) del digestato en el recinto sea de al menos 15 segundos, para que todo el oxidante se pase a la fase líquida del digestato antes de volver al recinto.
- 60
5. Instalación según la reivindicación 4, caracterizada por que el circuito de recirculación (10) comprende un tanque de contacto (15), en particular con medios de agitación (15a), para favorecer una transferencia del oxidante en la fase recirculada.
- 65

6. Instalación según una cualquiera de las reivindicaciones 4 o 5, caracterizada por que el circuito de recirculación (10) comprende al menos un intercambiador de calor (16) para recalentar el digestato y mantener el digestor a temperatura constante.
- 5 7. Instalación según la reivindicación 6, caracterizada por que el intercambiador de calor es un intercambiador doble capa alrededor de una porción del circuito de recirculación.

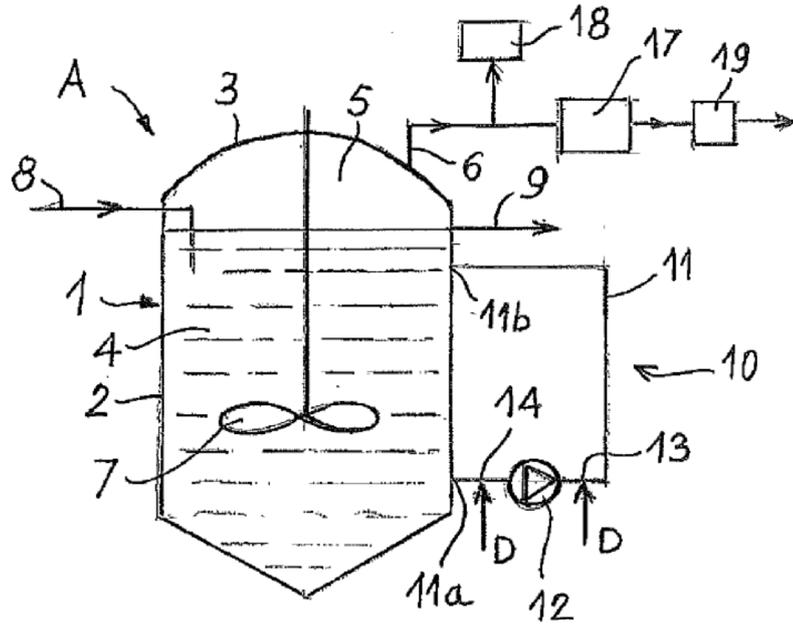


FIG. 1

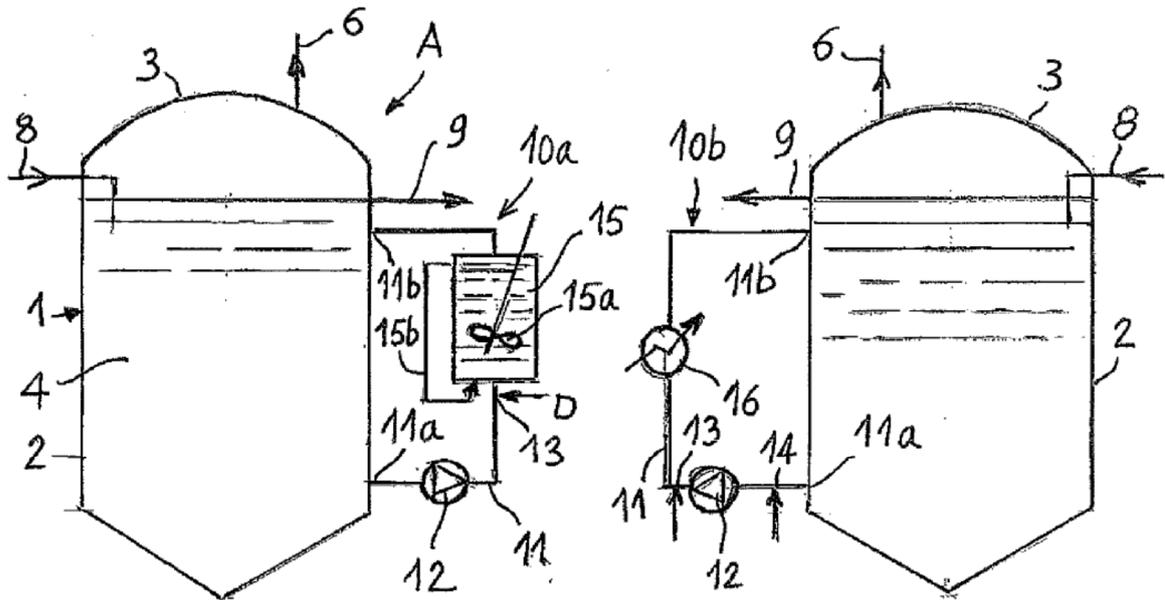


FIG. 2

FIG. 3

FIG. 4

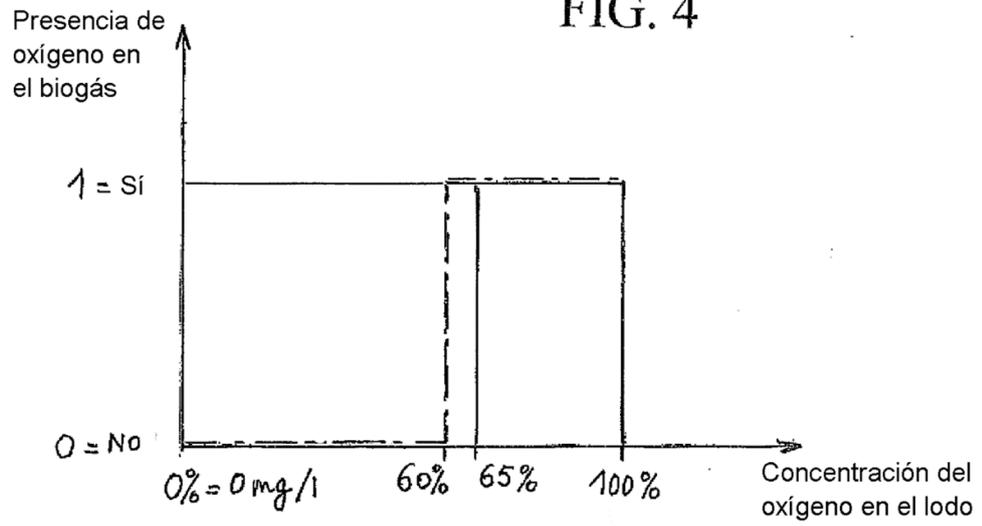


FIG. 5

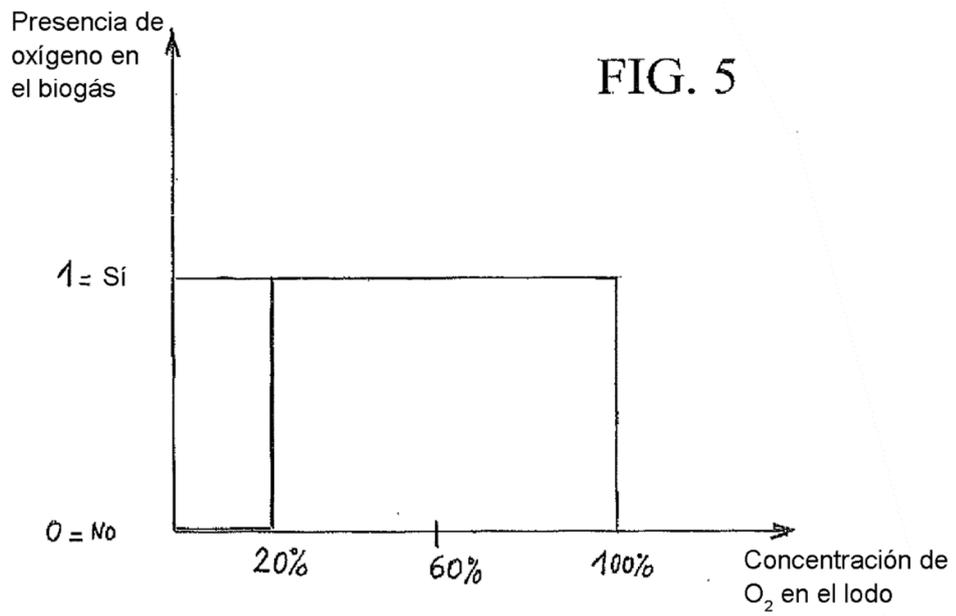
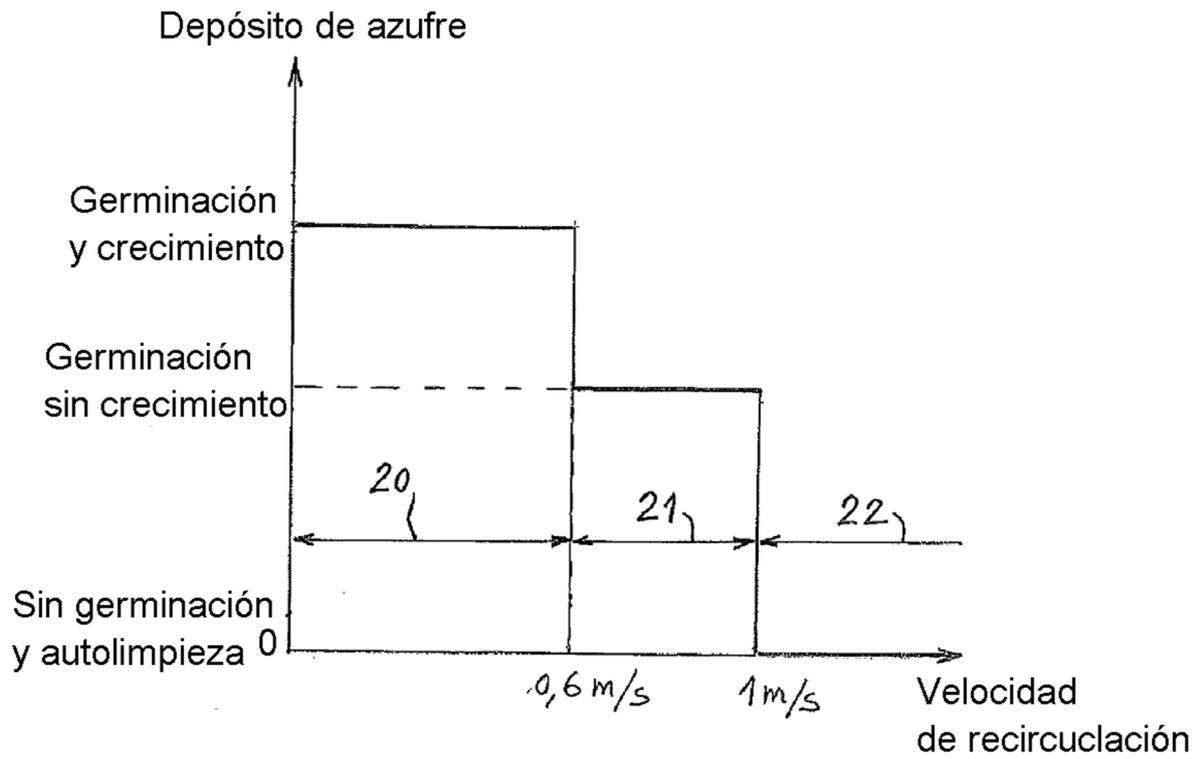


FIG. 6



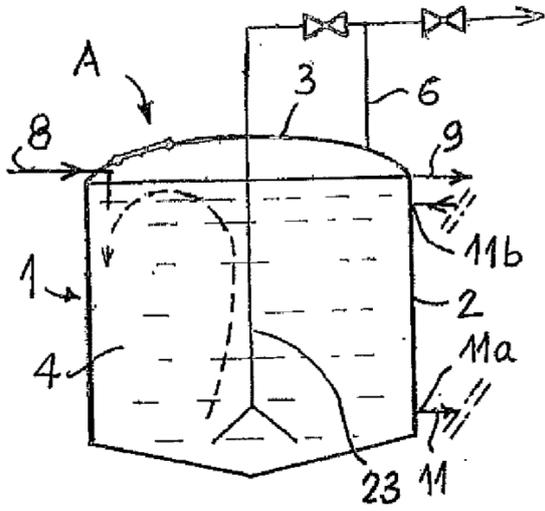


FIG. 7

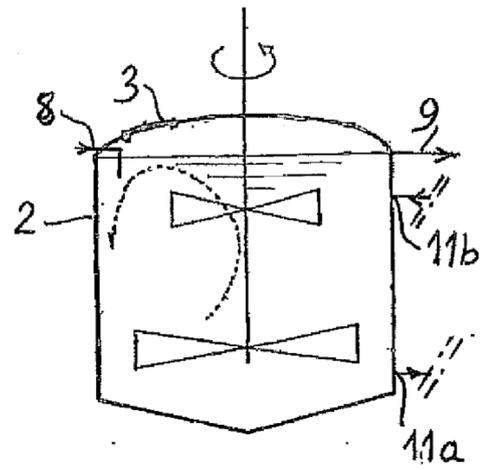


FIG. 8

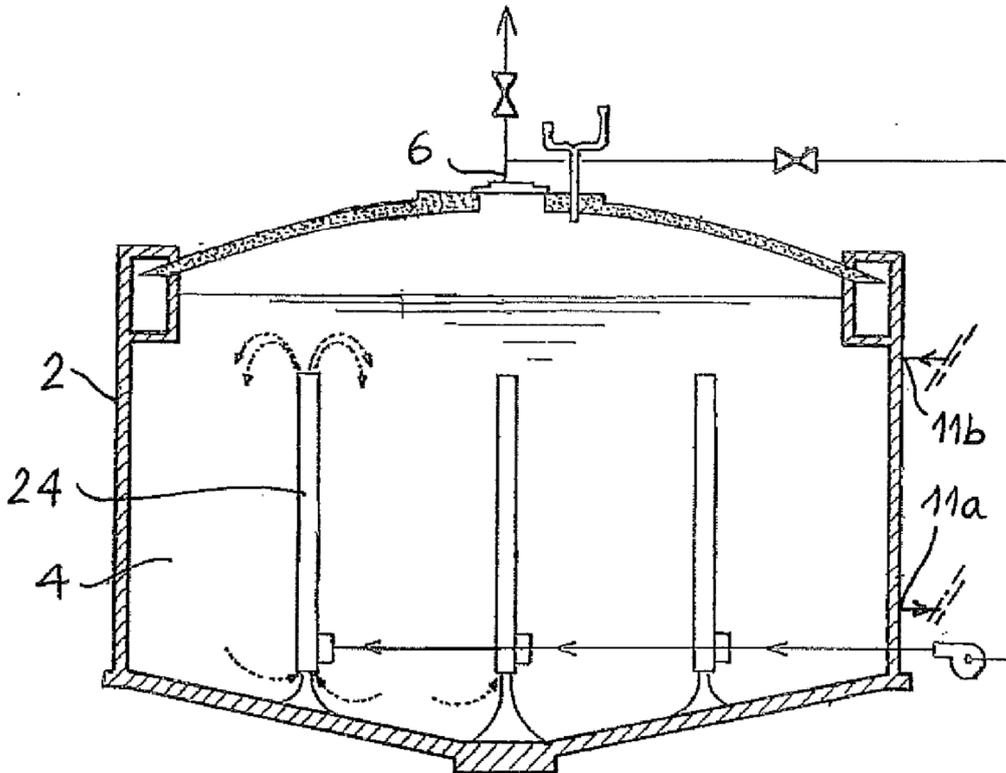


FIG. 9