

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 695 273**

51 Int. Cl.:

<b>C01B 5/00</b>	(2006.01)	<b>C25B 1/00</b>	(2006.01)
<b>C02F 3/00</b>	(2006.01)		
<b>C25B 5/00</b>	(2006.01)		
<b>C25B 9/10</b>	(2006.01)		
<b>H01M 8/22</b>	(2006.01)		
<b>C02F 101/16</b>	(2006.01)		
<b>H01M 8/1018</b>	(2006.01)		
<b>H01M 8/124</b>	(2006.01)		
<b>C25B 1/02</b>	(2006.01)		
<b>C02F 1/467</b>	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.01.2013 PCT/NL2013/050012**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **18.07.2013 WO13105854**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.01.2013 E 13703891 (5)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.10.2018 EP 2802684**

54 Título: **Método para la recuperación de nitrógeno de un fluido que comprende amonio y un sistema bioeléctrico**

30 Prioridad:

**10.01.2012 NL 2008090**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**03.01.2019**

73 Titular/es:

**W&F TECHNOLOGIES B.V. (100.0%)  
Kuringen 14  
4761 VA Zevenbergen, NL**

72 Inventor/es:

**KUNTKE, PHILIPP;  
SLEUTELS, TOMAS HUBERTUS JOHANNES  
ANTONIUS;  
HAMELERS, HUBERTUS VICTOR MARIE;  
SAAKES, MACHIEL y  
BUISMAN, CEES JAN NICO**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

Observaciones:

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

**ES 2 695 273 T3**

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

## DESCRIPCIÓN

Método para la recuperación de nitrógeno de un fluido que comprende amonio y un sistema bioeléctrico

La invención se refiere a un método para la recuperación de nitrógeno a partir de un fluido que comprende amonio. Tales métodos extraen nitrógeno a partir de un fluido, por ejemplo, en la forma de nitrógeno molecular (N<sub>2</sub>) o amoníaco (NH<sub>3</sub>). Esto es importante, por ejemplo, en las plantas de tratamiento de aguas residuales, ya que el amonio se considera un contaminante.

Un método convencional para recuperar nitrógeno implica el uso de un separador de NH<sub>3</sub>. Este dispositivo es similar a un depurador de gas. El fluido que comprende amonio se pone en contacto con una corriente de gas que fluye en contracorriente, que separa el amonio del agua en forma de amoníaco. Sin embargo, este proceso consume mucha energía y además requiere grandes cantidades de productos químicos.

El documento de patente alemán DE 101 38 966 A1 divulga un método para la ruptura electroquímica en una solución acuosa de una sal de amonio usando una célula electroquímica que tiene un compartimento de ánodo, una membrana de intercambio iónico y un compartimento de cátodo.

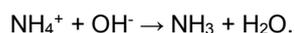
El documento de patente internacional WO 2009/046417 A1 describe un tratamiento de aguas residuales usando una MFC (célula de combustible microbiana) que comprende un ánodo y un cátodo, en donde el ánodo comprende bacterias, para generar electricidad.

Un objetivo de la invención es evitar o al menos reducir las desventajas anteriores y proporcionar un método que es energéticamente eficiente para la recuperación de nitrógeno a partir de un fluido que comprende amonio.

Este objetivo se logra mediante el método para la recuperación de nitrógeno a partir de un fluido que comprende amonio según la reivindicación 1.

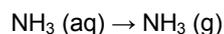
En el contexto de la invención el término "amonio" se entenderá como iones NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, el término "nitrógeno molecular" se entenderá como N<sub>2</sub>, y "amoníaco" se entenderá como NH<sub>3</sub>, (por ejemplo, en la fase gaseosa (g) o en solución (aq)). El término "recuperación de nitrógeno" se entenderá como la recuperación de un compuesto que comprende nitrógeno, tal como nitrógeno molecular o amoníaco (NH<sub>3</sub>). El nitrógeno de amonio se entenderá como nitrógeno en la forma de NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, y/o NH<sub>3</sub>.

Los iones de amonio serán transportados desde el compartimento del ánodo a través de la membrana de intercambio iónico. Además, los iones H<sup>+</sup> se consumirán en el cátodo, por ejemplo, mediante reducción a hidrógeno. Debido a este consumo de iones H<sup>+</sup> en el cátodo, aumentará el pH del compartimento del cátodo. Esto permite la volatilización y recuperación del nitrógeno mediante la formación de amoníaco según la siguiente reacción:



El amoníaco (NH<sub>3</sub>) se puede extraer del compartimento del cátodo, purgando con una corriente de gas, tal como O<sub>2</sub> o H<sub>2</sub>:

*gas*



Por lo tanto, el nitrógeno amónico se recupera de una manera energéticamente eficiente. Además, no se requiere la adición de productos químicos para aumentar el pH.

La al menos una membrana de intercambio iónico es, por ejemplo, una membrana de intercambio catiónico (CEM), una membrana de intercambio aniónico (AEM), una membrana de intercambio bipolar (BEM) o una membrana de mosaico de carga (CMM). Preferiblemente, la membrana que separa el compartimento del ánodo del compartimento del cátodo comprende una CEM, ya que la transferencia de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> desde el compartimento del ánodo es más eficiente usando una CEM.

Preferiblemente, el voltaje aplicado está en el intervalo de 10 mV - 50 V, más preferiblemente 50 mV - 10 V y lo más preferible 100 mV - 5 V, por ejemplo 1 V - 2 V.

El voltaje preferiblemente es un voltaje de CC.

Preferiblemente, el método según la invención comprende la etapa de proporcionar un bioelectrodo como ánodo y/o cátodo.

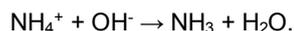
En otras palabras, el ánodo y el cátodo se proporcionan como componentes de un sistema bioelectroquímico. Convencionalmente, los sistemas bioelectroquímicos se dividen en dos clases, a saber, células de electrolisis microbiana (MECs) y células de combustible microbianas (MFCs).

- 5 En las MECs convencionales, se aplica un voltaje para la electrólisis del agua para producir H<sub>2</sub>. Por lo general, el ánodo se proporciona como un bioelectrodo para oxidar compuestos orgánicos para la producción de electrones. Los electrones se usan para reducir protones (iones H<sup>+</sup>) en el cátodo a hidrógeno. El objetivo de las MECs es producir un producto en el cátodo, en la mayoría de los casos, hidrógeno. Por el contrario, el método según la invención está dirigido a la recuperación de nitrógeno, por ejemplo, en forma de amoníaco o nitrógeno molecular.
- 10 En las células de combustible microbianas convencionales (MFCs) los compuestos orgánicos son consumidos por las bacterias para producir electrones en el (bioánodo) y/o consumirlos en el (biocátodo) para producir una corriente. En otras palabras, el objetivo en las MFCs convencionales es producir electricidad. Por el contrario, la invención está dirigida a la recuperación de nitrógeno.
- 15 Además, las MFCs convencionales no aplican un voltaje entre el ánodo y el cátodo, tal como en el método según la invención.
- 20 Por lo tanto, se observa que las denominadas MECs y MFCs no son estrictamente apropiadas para los componentes proporcionados por el método según la invención, ya que el método está dirigido a la recuperación de nitrógeno en lugar de solamente a la producción de hidrógeno o electricidad, y se aplica un voltaje entre el ánodo y el cátodo. Por lo tanto, se usará el término más general de sistema bioelectroquímico, es decir, un sistema bioelectroquímico es cualquier sistema en donde microorganismos, tal como las bacterias, producen o consumen electrones. En particular, los sistemas bioelectroquímicos comprenden sistemas que comprenden uno o más bioelectrodos.
- 25 El bioelectrodo es un ánodo provisto de microorganismos, tales como bacterias, por ejemplo, en forma de una biopelícula sobre el electrodo.
- Los microorganismos del bioelectrodo catalizan las reacciones en el ánodo y/o el cátodo, mejorando así la eficiencia energética.
- Preferiblemente, el ánodo se proporciona como un bioelectrodo. Las bacterias del bioelectrodo catalizan la reacción en el ánodo. Esto mejora la eficiencia energética.
- 30 Debido a la oxidación de compuestos orgánicos en el ánodo, la recuperación de nitrógeno del método según la invención es incluso más eficiente. Los electrones producidos por las bacterias reducen el voltaje que debe aplicarse a través del ánodo y el cátodo, lo que disminuye el consumo de energía del sistema y conduce a un método eficiente.
- Además, el método según la invención tiene la ventaja de que no se requieren productos químicos para aumentar el pH en el cátodo.
- El compuesto orgánico comprende, por ejemplo, acetato u otros ácidos grasos, creatinina, ácidos orgánicos, creatina o azúcares. Los compuestos orgánicos complejos pueden ser descompuestos gradualmente por las bacterias del bioelectrodo.
- Por ejemplo, la reacción de oxidación del acetato en un bioánodo viene dada por:
- 35 
$$\text{CH}_3\text{COO}^- + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HCO}_3^- + 9\text{H}^+ + 8\text{e}^-.$$
- Así, por cada mol de acetato, la bacteria produce ocho moles de electrones. Preferiblemente, el fluido que comprende amonio del método comprende compuestos orgánicos que pueden ser oxidados por las bacterias del bioelectrodo, por ejemplo, el fluido comprende una corriente de agua residual. Alternativamente, se pueden añadir compuestos orgánicos al fluido que comprende amonio.
- 40 Al menos algunos de los protones producidos en el ánodo, por ejemplo, debido a la reacción anterior, pasarán a través de la membrana al compartimento del cátodo. Esto aumenta la producción de NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub> y/o H<sub>2</sub>.
- Preferiblemente, se proporciona un bioánodo en un compartimento del ánodo anaeróbico.
- 45 Preferiblemente, el método de la invención comprende controlar el voltaje para controlar las velocidades de transporte de los iones. Al aumentar el voltaje entre el ánodo y el cátodo, la densidad de corriente aumenta y, por lo tanto, aumenta el transporte de iones. Esto conduce a un mayor transporte de amonio. Por lo tanto, invirtiendo un poco más de energía a través de un voltaje incrementado se puede lograr una mayor recuperación. Por lo tanto, al controlar el voltaje, se puede controlar la tasa de recuperación y el gasto de energía.
- 50 El método según la invención se puede combinar con otros métodos de tratamiento, por ejemplo, como un tratamiento previo o posterior. Por ejemplo, el método según la invención se combina con un proceso de precipitación de MAP (fosfato de magnesio y amonio). Un fluido, preferiblemente orina o un fluido que comprende orina, se trata primero con el proceso MAP, eliminando así el fósforo del fluido. El sobrenadante del proceso MAP se trata posteriormente con el método según la invención, para la eliminación eficiente de nitrógeno del fluido.

Preferiblemente, el método según la invención comprende la etapa de proporcionar el fluido en el compartimento del cátodo con un pH superior a 7, preferiblemente superior a 8, más preferiblemente superior a 9, lo más preferible superior a 10.

- 5 Como se mencionó anteriormente, el pH en el cátodo aumentará naturalmente debido al consumo de H<sup>+</sup> en el cátodo. En el método según la invención, este aumento en el pH no se contrarresta, como por ejemplo es práctica común con MECs o MFCs. Además, la etapa de proporcionar el fluido con un pH incrementado puede comprender aumentar activamente el pH del fluido, por ejemplo, añadiendo hidróxido de sodio (NaOH).

El pH relativamente alto en el cátodo permite la recuperación de nitrógeno según la reacción:



- 10 En una forma de realización preferida según la invención, extraer el nitrógeno comprende extraer el amoníaco, y el método comprende además la etapa de alimentar el amoníaco a una pila de combustible.

En esta forma de realización, el nitrógeno se extrae al menos en forma de amoníaco (NH<sub>3</sub>), por ejemplo, en forma de amoníaco gaseoso. El amoníaco se extrae y se alimenta a una celda de combustible. Se distinguen dos situaciones.

- 15 En la primera situación, tanto el gas de hidrógeno como el amoníaco se producen en el compartimento del cátodo. El amoníaco se produce según la reacción anterior y el hidrógeno se produce por reducción de iones H<sup>+</sup> en el cátodo. Por ejemplo, la celda de combustible es una celda de combustible de membrana de intercambio de protones o una celda de combustible de óxido sólido (SOFC), o se proporcionan dos celdas de combustible separadas, una es una celda de combustible de hidrógeno y la otra es una celda de combustible de amoníaco.

- 20 Sorprendentemente, el contenido de energía del combustible producido excede el requerimiento de energía del suministro de voltaje, lo que resulta en una ganancia neta de energía. Por ejemplo, el suministro de voltaje puede ser alimentado por la celda de combustible y el excedente puede usarse para otros fines.

- 25 En la segunda situación, el fluido en el compartimento del cátodo comprende oxígeno (O<sub>2</sub>) o, preferiblemente, se suministra oxígeno al compartimento del cátodo. Los iones H<sup>+</sup> pueden reaccionar con el oxígeno disponible (O<sub>2</sub>) para formar agua (H<sub>2</sub>O) en lugar de hidrógeno, y el producto de salida del compartimento del cátodo comprenderá sustancialmente amoníaco, que puede alimentarse a una pila de combustible de amoníaco.

Se observa que no se requiere un pretratamiento del amoníaco antes de la producción de electricidad.

En una forma de realización preferida alternativa según la invención, extraer el nitrógeno comprende extraer el nitrógeno molecular (N<sub>2</sub>) y el método comprende además la etapa de proporcionar un ánodo adicional.

- 30 El efecto del ánodo adicional es que el amoníaco se descomponga en nitrógeno molecular y, dependiendo de la configuración, hidrógeno o agua.

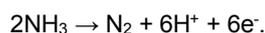
Preferiblemente, pero no necesariamente, el ánodo y el ánodo adicional están separados entre sí por una membrana de intercambio iónico.

Preferiblemente, el ánodo y el ánodo adicional se mantienen sustancialmente al mismo potencial con respecto al cátodo, por ejemplo, conectándolos en paralelo.

- 35 Opcionalmente, el ánodo adicional es un bioánodo.

El ánodo adicional puede estar dispuesto en el compartimento del cátodo o en un compartimento adicional.

- 40 Cuando el ánodo adicional se proporciona en el compartimento del cátodo, en otras palabras, el ánodo se proporciona en un compartimento del ánodo que está separado del compartimento del cátodo por una membrana de intercambio iónico y el compartimento del cátodo comprende tanto el ánodo adicional como el cátodo, el amoníaco se oxidará en el ánodo adicional según la siguiente reacción:



En el cátodo, los protones se reducirán a hidrógeno gaseoso. Por lo tanto, tanto el nitrógeno molecular (N<sub>2</sub>) como el hidrógeno (H<sub>2</sub>) se producen en el compartimento del cátodo.

- 45 Preferiblemente, el método comprende extraer el nitrógeno molecular y el hidrógeno por separado. El nitrógeno molecular se producirá en el ánodo adicional y, por lo tanto, se puede extraer de una salida en las proximidades del ánodo adicional. Por otro lado, el gas hidrógeno se producirá en el cátodo y, por lo tanto, preferiblemente el gas hidrógeno se extrae de una salida en las proximidades del cátodo.

En una forma de realización preferida alternativa, el método según la invención comprende además las etapas de:

- proporcionar un compartimento adicional entre el compartimento del ánodo y el compartimento del cátodo y disponer el ánodo adicional en el compartimento adicional;

- separar el compartimento del ánodo del compartimento adicional con una primera membrana de intercambio iónico; y

5 - separar el compartimento adicional del compartimento del cátodo con una segunda membrana de intercambio iónico.

Proporcionando un compartimento adicional entre el compartimento del ánodo y el compartimento del cátodo se pueden obtener diferentes reacciones en el ánodo adicional y en el cátodo en comparación con la forma de realización anterior en la que ambos electrodos están en el compartimento del cátodo. Preferiblemente, los iones hidroxilo (OH<sup>-</sup>) producidos en el cátodo pasan a través de la segunda membrana de intercambio iónico al compartimento adicional que comprende el ánodo adicional. En el compartimento adicional, el amoníaco se descompone en nitrógeno molecular y protones según  $2\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^-$ . Por cada mol de NH<sub>3</sub>, se forman tres moles de electrones. Los iones H<sup>+</sup> reaccionan con el hidróxido (OH<sup>-</sup>) para formar H<sub>2</sub>O. Por lo tanto, el nitrógeno se extrae en forma de nitrógeno molecular (gas) y además se produce agua. Ambas sustancias son ecológicas.

10  
15 Preferiblemente, la primera membrana es una membrana de intercambio catiónico. Preferiblemente, la segunda membrana, es decir, la membrana entre el compartimento del cátodo y el compartimento adicional es una membrana de intercambio aniónico.

En una forma de realización preferida adicional según la invención, el método comprende la etapa de alimentar el fluido desde el compartimento del ánodo al compartimento que comprende el ánodo adicional.

20 El ánodo adicional descompone el amoníaco del fluido en el compartimento con el ánodo adicional, es decir, el compartimento del cátodo o el compartimento adicional. Al alimentar al menos una parte del fluido del compartimento del ánodo a este compartimento, el amoníaco remanente en el efluente del compartimento del ánodo puede descomponerse en el compartimento que comprende el ánodo adicional. Preferiblemente, el fluido o parte del fluido del compartimento del ánodo se alimenta periódicamente al compartimento que comprende el ánodo adicional.

25 En una forma de realización preferida según la invención, el método comprende la etapa de suministrar oxígeno al compartimento del cátodo.

Al suministrar oxígeno (O<sub>2</sub>) al compartimento del cátodo, se puede formar agua (H<sub>2</sub>O) debido a una reacción entre el oxígeno (O<sub>2</sub>), los electrones (e<sup>-</sup>) y los iones H<sup>+</sup>. Esto es una ventaja, por ejemplo, en el caso de que solo se esté interesado en producir un producto de reacción de amonio, tal como amoníaco (NH<sub>3</sub>) o nitrógeno (N<sub>2</sub>), pero no se desee producción de hidrógeno. Debido a la reacción de los protones con el oxígeno, se producirá agua en el cátodo en lugar de hidrógeno. Además, la reducción de O<sub>2</sub> requiere menos energía que la reducción de H<sup>+</sup>, lo que aumenta aún más la eficiencia energética del procedimiento según la invención.

30

Además, las densidades de la corriente se aumentan y, como resultado, aumenta la velocidad de transporte de los iones NH<sub>4</sub><sup>+</sup>.

35 Preferiblemente, el método según la invención comprende proporcionar un fluido que comprende orina como un fluido que comprende amonio, preferiblemente la concentración de orina es alta, más preferiblemente 100%.

La orina comprende niveles relativamente altos de nitrógeno en forma de urea. La urea se descompone en amoníaco y amonio. Por ejemplo, las plantas de tratamiento de aguas residuales deben eliminar cantidades considerables de amonio y amoníaco debido a la orina. En particular, ya que aproximadamente el 80% del nitrógeno en las aguas residuales proviene de la orina. El método según la invención es especialmente adecuado para esta tarea.

40

Preferiblemente, el método comprende la etapa de recoger la orina separada de otros fluidos de corriente residual, de manera que sea posible un tratamiento separado de la orina. Se observa que la orina comprende además varios compuestos orgánicos, tales como ácidos grasos, ácidos orgánicos, proteínas, polisacáridos y lípidos, por ejemplo. La cantidad típica de compuestos orgánicos oxidables en la orina es tan alta como de 10 g/l. Con el método según la invención, en donde se usa un bioelectrodo, dichos compuestos pueden oxidarse biológicamente, y además se producen electrones en este proceso. Esto conduce a un tratamiento eficaz de las aguas residuales. Además, el tratamiento del fluido que comprende amonio, tal como las aguas residuales, es sostenible. Se puede obtener energía del proceso y COD (demanda química de oxígeno) y nitrógeno se eliminan del fluido.

45

50 En una forma de realización preferida según la presente invención, el método comprende proporcionar un fluido que comprende amonio que tiene una concentración de nitrógeno del amonio  $\geq 0,5$  g/l, preferiblemente  $> 1$  g/l, más preferiblemente  $> 5$  g/l y lo más preferible  $> 10$  g/l.

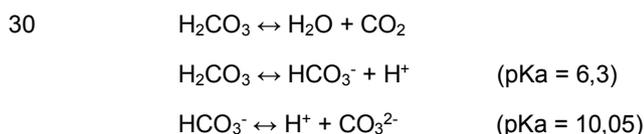
Otras ventajas y detalles de la invención se dilucidan usando los dibujos adjuntos, en donde:

- la figura 1 ilustra una primera forma de realización del método según la invención, en donde se producen hidrógeno y amoniaco;
- la figura 2 ilustra una segunda forma de realización del método según la invención en donde se produce amoniaco;
- 5 - la figura 3 ilustra una tercera forma de realización del método según la invención, en donde se proporciona un ánodo adicional en el compartimento del cátodo y se producen nitrógeno molecular e hidrógeno;
- la figura 4 ilustra una cuarta forma de realización del método según la invención, en donde se proporciona un ánodo adicional en el compartimento del cátodo y se produce nitrógeno molecular e hidrógeno;
- 10 - la figura 5 ilustra una quinta forma de realización del método según la invención en donde se proporciona un compartimento adicional y se proporciona un ánodo adicional dentro de este compartimento adicional;
- la figura 6 muestra los resultados experimentales en forma de un gráfico de pH, voltaje de la corriente y voltaje de la celda a lo largo del tiempo; y
- la figura 7 muestra un diagrama de bloques de una combinación de un proceso de MAP y el método según la invención.

15 En las figuras 1-5, se han dado a componentes similares, el mismo número de referencia aumentado con cientos, por ejemplo, el elemento 14 en la figura 1 es similar al elemento 114, 214, 314, 414 en las figuras 2, 3, 4 y 5 respectivamente.

20 Un primer sistema bioelectroquímico 2 (figura 1) comprende un compartimento de ánodo 4 con un bioánodo 6 y un compartimento de cátodo 8 con un cátodo 10. El compartimento de ánodo 4 y el compartimento de cátodo 8 están separados por una membrana de intercambio catiónico 12. El bioánodo 6 y el cátodo 10 están conectados con un suministro de energía 14.

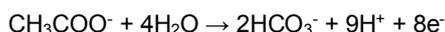
25 El compartimento 4 de ánodo comprende una entrada 16 para suministrar orina al compartimento de ánodo 4, como se indica con la flecha. El compartimento 8 de cátodo comprende una salida 18 para la extracción de una mezcla de hidrógeno amoniaco ( $H_2/NH_3$ ). El compartimento de ánodo comprende una salida 20 para liberar el efluente. Preferiblemente, el efluente se libera periódicamente, por ejemplo, por medio de una válvula controlada por un mecanismo de control. El efluente se alimenta opcionalmente a un sistema para la eliminación de fósforo. Esto es en particular eficiente debido a la baja concentración de carbonato/bicarbonato del efluente. Además, el bajo pH del ánodo es beneficioso para la recuperación de fósforo, ya que el carbonato ( $CO_3^{2-}$ ) se puede eliminar fácilmente como  $CO_2$  a un pH bajo:



35 Menos carbonato en la solución significa que se formará menos carbonato de calcio ( $CaCO_3$ ) durante la recuperación de fosfato como un fosfato de calcio (por ejemplo, hidroxiapatita,  $Ca_5(PO_4)_3(OH)$ ). Por lo tanto, la recuperación de fosfato se vuelve más eficiente.

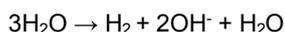
La salida 18 del compartimento del cátodo 8 está conectada a una celda de combustible 22 para la producción de electricidad. La cantidad de potencia producida por la pila de combustible 22 excede el consumo de potencia del suministro de energía 14 y una parte de la potencia producida se dirige al suministro de energía 14 para alimentar el proceso.

40 La orina suministrada al compartimento del ánodo 4 a través de la entrada 16 comprende iones amonio ( $NH_4^+$ ) y compuestos orgánicos (COD), tales como iones acetato ( $CH_3COO^-$ ). Las bacterias del bioánodo 6 oxidarán el acetato según la siguiente reacción:

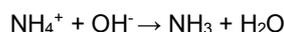


Por cada mol de acetato se producen ocho moles de electrones en el bioánodo 6.

45 El suministro de energía 14 conectado a estos electrodos proporciona una fuerza conductora adicional para el transporte de amonio desde el compartimento de ánodo 4 hasta el compartimento 8 de cátodo (flecha A). Debido a esta energía adicional, se logran densidades de corriente más altas, lo que conduce a un alto transporte de amonio. En el cátodo 10 los protones ( $H^+$ ) se reducen para formar hidrógeno ( $H_2$ ):



Debido al consumo de protones del cátodo 10, el pH del compartimento 8 del cátodo aumenta. Esto permite la reacción de los iones de amonio en el compartimento del cátodo según la reacción:

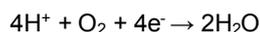


5 Por lo tanto, el hidrógeno y el amoníaco producidos se pueden extraer de la salida 18 y alimentar a una celda de combustible modificada 22. La celda de combustible modificada puede producir electricidad a partir de hidrógeno y amoníaco. Alternativamente, la celda de combustible modificada se reemplaza por una celda de combustible de óxido sólido (SOFC).

10 El sistema bioelectroquímico 102 (figura 2) comprende un compartimento de ánodo 104 con un bioánodo 106 y un compartimento de cátodo 108 con un cátodo 110. De nuevo, el compartimento de ánodo 104 y el compartimento de cátodo 108 están separados por una membrana de intercambio catiónico 112. El ánodo 106 y el cátodo 110 se conectan a una fuente de energía 114. La orina se proporciona al compartimento de ánodo 104 a través de la entrada 116. El amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) que se produce en el compartimento de cátodo 108 se extrae a través de la salida 118. El efluente del compartimento de ánodo 104 se libera periódicamente a través de la salida 120.

15 El amoníaco extraído a través de la salida 118 se alimenta a una celda de combustible de amoníaco 122 para producir electricidad. De nuevo, la energía producida excede el requerimiento de energía del suministro de energía 114 y se puede usar una parte de la electricidad para alimentar el suministro de energía 114. El compartimento de cátodo 108 comprende además una entrada 121 para proporcionar oxígeno ( $\text{O}_2$ ) al fluido en el compartimento de cátodo 108.

20 En el compartimento de ánodo 104, tienen lugar las mismas reacciones que las descritas con respecto a la figura 1. En el compartimento de cátodo, la disponibilidad de oxígeno ( $\text{O}_2$ ) permite una reacción en el cátodo:



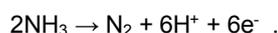
Por lo tanto, sustancialmente no se produce hidrógeno y la salida 118 del compartimento 108 de cátodo libera predominantemente amoníaco.

25 El sistema bioelectroquímico 202 (figura 3) comprende un compartimento de ánodo 204 con un bioánodo 206, un segundo compartimento 208 que comprende un cátodo 210 y un ánodo adicional 211. El cátodo 210 y el ánodo adicional 211 están separados del ánodo 206 por una membrana de intercambio catiónico 212. El ánodo 206, el cátodo 210 y el ánodo adicional 211 están conectados a un suministro de energía 214.

30 En este ejemplo, el voltaje del ánodo 206 y el del ánodo adicional 211 son sustancialmente iguales, ya que el ánodo 206 y el ánodo adicional 211 están conectados en paralelo. Se observa que no es necesario que este sea el caso y que el voltaje de los electrodos se puede controlar individualmente según la invención.

El compartimento 204 de ánodo comprende una entrada 216 para proporcionar orina y el compartimento 208 de cátodo comprende una primera salida 217 para liberar nitrógeno molecular ( $\text{N}_2$ ) y una segunda salida 218 para liberar hidrógeno ( $\text{H}_2$ ). Además, el compartimento 204 de ánodo comprende una salida 220 para periódicamente liberar el fluido efluente.

35 Las reacciones en el compartimento de ánodo 204 son las mismas que las descritas anteriormente. En el segundo compartimento 208 se produce una reacción adicional debido al ánodo adicional 211. En el ánodo adicional 211 el amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) en el compartimento 208 se descompone según la siguiente reacción:



40 En el cátodo, los protones se oxidan para formar hidrógeno. Por lo tanto, en el compartimento 208, se forma nitrógeno molecular en el ánodo adicional 211 y se forma hidrógeno en el cátodo 210, de manera que la salida 217 comprende sustancialmente  $\text{N}_2$  (g) y la salida 218 comprende sustancialmente  $\text{H}_2$  (g).

45 El sistema bioeléctrico 302 (figura 4) muestra una disposición similar a la figura 3. Una diferencia entre el sistema de la figura 3 y la figura 4 es que en el sistema 302 el segundo compartimento 308 comprende una entrada 322 que está conectada a la salida 320 del compartimento de ánodo 304 de modo que el efluente del compartimento de ánodo 304 se dirige al segundo compartimento 308. Preferiblemente, el fluido se alimenta periódicamente al segundo compartimento 308.

El efluente que sale del compartimento de ánodo 304 puede comprender todavía algo de amoníaco que puede descomponerse más exponiéndolo al ánodo adicional 311 en el segundo compartimento 308.

50 En el sistema 402 (figura 5), se proporcionan tres compartimentos: un compartimento 404 de ánodo que comprende un bioánodo 406, un compartimento 408 de cátodo que comprende un cátodo 410 y un compartimento 409 adicional que comprende un ánodo 411 adicional. El compartimento 404 de ánodo está separado del compartimento adicional 409 mediante una membrana de intercambio catiónico 412 y el compartimento de ánodo adicional 409 está separado del compartimento de cátodo 408 por una membrana de intercambio aniónico 413. El ánodo 406, el ánodo

411 y el cátodo 410 están conectados al suministro de energía 414. La orina se proporciona a través de la entrada 416. El nitrógeno (N<sub>2</sub>) es liberado por la salida 418.

5 El efluente del compartimento de ánodo 404 se alimenta desde la salida 420 del compartimento de ánodo 404 a la entrada 422 del compartimento adicional 409. El fluido puede salir del compartimento adicional 409 a través de la salida 424. Además, el compartimento de cátodo 408 comprende una entrada 421 para suministro de O<sub>2</sub>

En el compartimento de cátodo, el oxígeno (O<sub>2</sub>) y los protones (H<sup>+</sup>) forman agua (H<sub>2</sub>O). Los iones hidróxido (OH<sup>-</sup>) pasan a través de la membrana de intercambio aniónico 413 (flecha B). Por lo tanto, no se produce hidrógeno y todo el amoníaco en la orina se descompone en agua y nitrógeno molecular N<sub>2</sub> (g), que sale por la salida 418.

Opcionalmente, el compartimento 408 de cátodo comprende una salida para el gas sobrante.

10 Se realizó un experimento usando el sistema 202 de la figura 3. El sistema se operó durante tres días con orina real y produjo 678,08 ml de gas, compuesto por 86% de H<sub>2</sub>, 0,05% de O<sub>2</sub> y 6% de N<sub>2</sub>. El gráfico de la figura 6 muestra otros resultados del experimento. El potencial del ánodo y el cátodo se midió con relación a un electrodo de referencia Ag/AgCl. El gráfico muestra un nivel de voltaje constante durante los 3 días tanto para el ánodo (E<sub>ánodo</sub>), gráfico 508, como para el sistema (E<sub>célula</sub>), gráfico 500. La corriente, gráfico 502, cayó ligeramente durante la  
15 operación de tres días. Los niveles de pH del ánodo, gráfico 506 y del cátodo, gráfico 504, son constantes. Además, se recuperó amoníaco en el experimento. En un experimento adicional, el sistema se operó de manera estable durante más de 270 días.

20 En un experimento adicional, se produjo H<sub>2</sub> y NH<sub>3</sub> usando el sistema bio-electroquímico 2 de la figura 1. Los experimentos se llevaron a cabo utilizando diferentes tipos de membranas. Los resultados se muestran en la tabla a continuación.

Tipo de membrana	COD en (mg/l)	i (A/m <sup>2</sup> )	η CE (%)	Eliminación de N (%)	η H <sub>2</sub> (%)
AEM (s)	475,7	28,27	95,78	1,88	94,06
CEM (s)	480,2	8,07	87,13	18,21	86,9
CEM (r)	700,8	15,74	99,5	32,6	86
CEM (r)	658	22,61	99,1	34,3	90,9

25 La primera columna de la tabla muestra el tipo de membrana: membrana de intercambio catiónico (CEM) (membrana 12) o membrana de intercambio aniónico (AEM) (en lugar de la membrana 12). La columna denota además si se utilizaron aguas residuales sintéticas o aguas residuales reales (r). En este caso, el agua residual real era orina.

La segunda columna muestra la demanda química de oxígeno (COD) del fluido en mg/l. COD es un parámetro de suma de los compuestos oxidables en el fluido.

La tercera columna muestra la densidad de corriente (i) en A/m<sup>2</sup>.

La cuarta columna muestra la eficiencia coulombica (η CE), que es la eficiencia de conversión de COD a electrones.

30 La quinta columna muestra la eliminación de nitrógeno del influente como un porcentaje.

La última columna muestra la eficiencia de hidrógeno (η H<sub>2</sub>), que es la eficiencia de la corriente para el gas de hidrógeno.

35 Se observa que el uso de una CEM es particularmente ventajoso para eliminar el nitrógeno de un fluido, ya que se logra una alta eliminación a densidades de corriente relativamente bajas, mientras que al mismo tiempo proporciona una alta eficiencia de hidrógeno.

El método según la invención se combina ventajosamente con etapas de tratamiento adicionales. Por ejemplo, el método según la invención se combina con un proceso de precipitación de fosfato de amonio y magnesio (MAP) (figura 7).

40 La orina se suministra a un almacenamiento α a corto plazo, lo que permite la hidrólisis de urea para formar NH<sub>3</sub>. Además, el almacenamiento α sirve como un amortiguador para regular el flujo de entrada al sistema. Del almacenamiento α la orina fluye a un reactor β de estruvita, en el que se forma el fosfato de amonio y magnesio (MAP), MgNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O. Por ejemplo, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Mg<sub>2</sub><sup>+</sup> y PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> reaccionan a pH elevado para formar MAP. El MAP

precipitado se extrae, como se indica mediante la flecha P, y puede usarse, por ejemplo, como fertilizante. Por lo tanto, en esta primera etapa de tratamiento, tanto el amonio como el fósforo se eliminan del fluido. Sin embargo, no todo el amonio precipitará.

5 El efluente sobrenadante del reactor  $\beta$  se alimenta al reactor  $\gamma$ , en el que se aplica el método según la invención. En este ejemplo, el reactor  $\gamma$  corresponde al sistema descrito en relación con la figura 1, es decir, un sistema bioelectroquímico para la producción de  $\text{NH}_3/\text{H}_2$ . Sin embargo, en lugar de este sistema, cualquier otro sistema y método según la invención se puede usar para el reactor  $\gamma$ .

10 La orina tratada que sale del reactor  $\gamma$  estará vaciada de nitrógeno, COD y fósforo. La mezcla de hidrógeno/amoniaco se alimenta a una celda de combustible de óxido sólido (SOFC)  $\delta$ . También se suministra oxígeno a la celda de combustible  $\delta$ . También se pueden usar otros tipos de células de combustible, en particular cuando se usa un método diferente del de según la invención en el reactor  $\gamma$ .

La energía se producirá en el sistema  $\delta$  y los productos finales son  $\text{N}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ , que son inocuos para el medio ambiente.

**REIVINDICACIONES**

1. Método para la recuperación de nitrógeno de un fluido que comprende amonio, que comprende:
- proporcionar un compartimento de ánodo (4) que comprende un ánodo (6);
  - proporcionar un compartimento de cátodo (8) que comprende un cátodo (10), en donde los compartimentos están separados por al menos una membrana de intercambio iónico (12) y en donde se proporciona un bioelectrodo como el ánodo, y el bioelectrodo comprende microorganismos configurados para catalizar la reacción en el ánodo;
  - proporcionar el fluido que comprende amonio que tiene una concentración de nitrógeno amónico  $\geq 0,5$  g/l en el compartimento de ánodo y un segundo fluido en el compartimento de cátodo;
  - aplicar un voltaje entre el ánodo y el cátodo tal que se consiga la recuperación de nitrógeno; y
- 5
- 10 - extraer el nitrógeno del compartimento de cátodo.
2. El método según la reivindicación 1, que comprende la etapa de proporcionar el fluido en el compartimento de cátodo con un pH por encima de 7, preferiblemente por encima de 8, más preferiblemente por encima de 9, lo más preferible por encima de 10.
3. El método según la reivindicación 1 o 2, en donde la extracción de nitrógeno comprende extraer amoniaco, el método además comprende la etapa de alimentar el amoniaco a una célula de combustible.
- 15
4. El método según la reivindicación 1 o 2, en donde la extracción de nitrógeno comprende extraer el nitrógeno molecular, el método además comprende la etapa de proporcionar un ánodo adicional.
5. El método según la reivindicación 4, en donde proporcionar un ánodo adicional comprende proporcionar el ánodo adicional (211) en el compartimento de cátodo.
- 20
6. El método según la reivindicación 4, que además comprende las etapas de:
- proporcionar un compartimento adicional (409) entre el compartimento de ánodo y el compartimento de cátodo y disponer el ánodo adicional (411) en el compartimento adicional;
  - separar el compartimento de ánodo del compartimento adicional por una primera membrana de intercambio iónico; y
- 25
- separar el compartimento adicional del compartimento de cátodo por una segunda membrana de intercambio iónico.
7. El método según la reivindicación 4, 5, o 6, que comprende la etapa de alimentar fluido desde el compartimento de ánodo al compartimento que comprende el ánodo adicional.
8. El método según cualquiera de las reivindicaciones 1-7, que comprende la etapa de suministrar oxígeno al
- 30
- compartimento de cátodo.
9. El método según cualquiera de las reivindicaciones 1-8, que comprende proporcionar un fluido que comprende orina como fluido que comprende amonio.
10. El método según cualquiera de las reivindicaciones 1-9, que comprende proporcionar un fluido que comprende amonio que tiene una concentración de nitrógeno amónico  $> 1$  g/l, preferiblemente  $> 5$  g/l, lo más preferible  $> 10$  g/l.
- 35

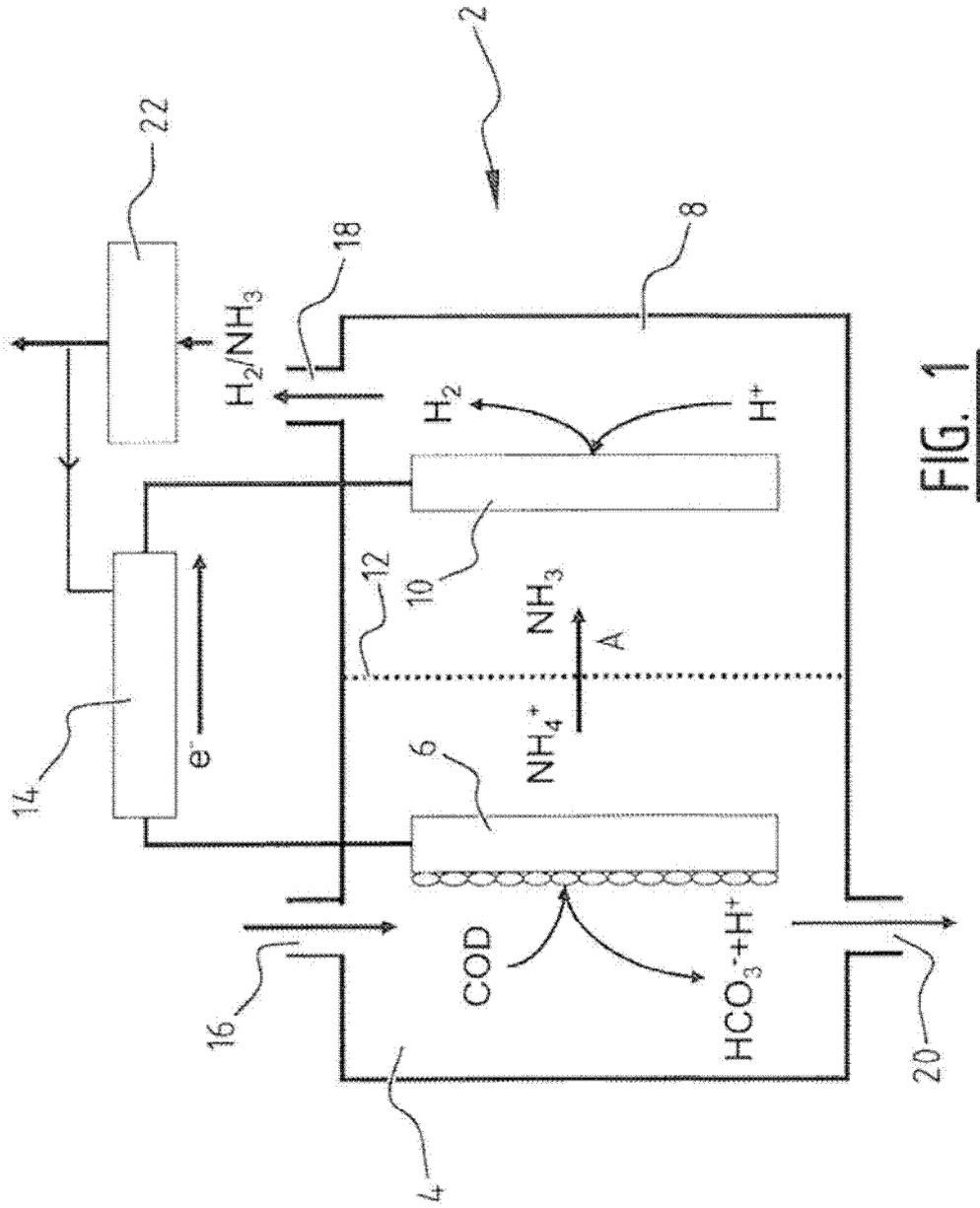


FIG. 1

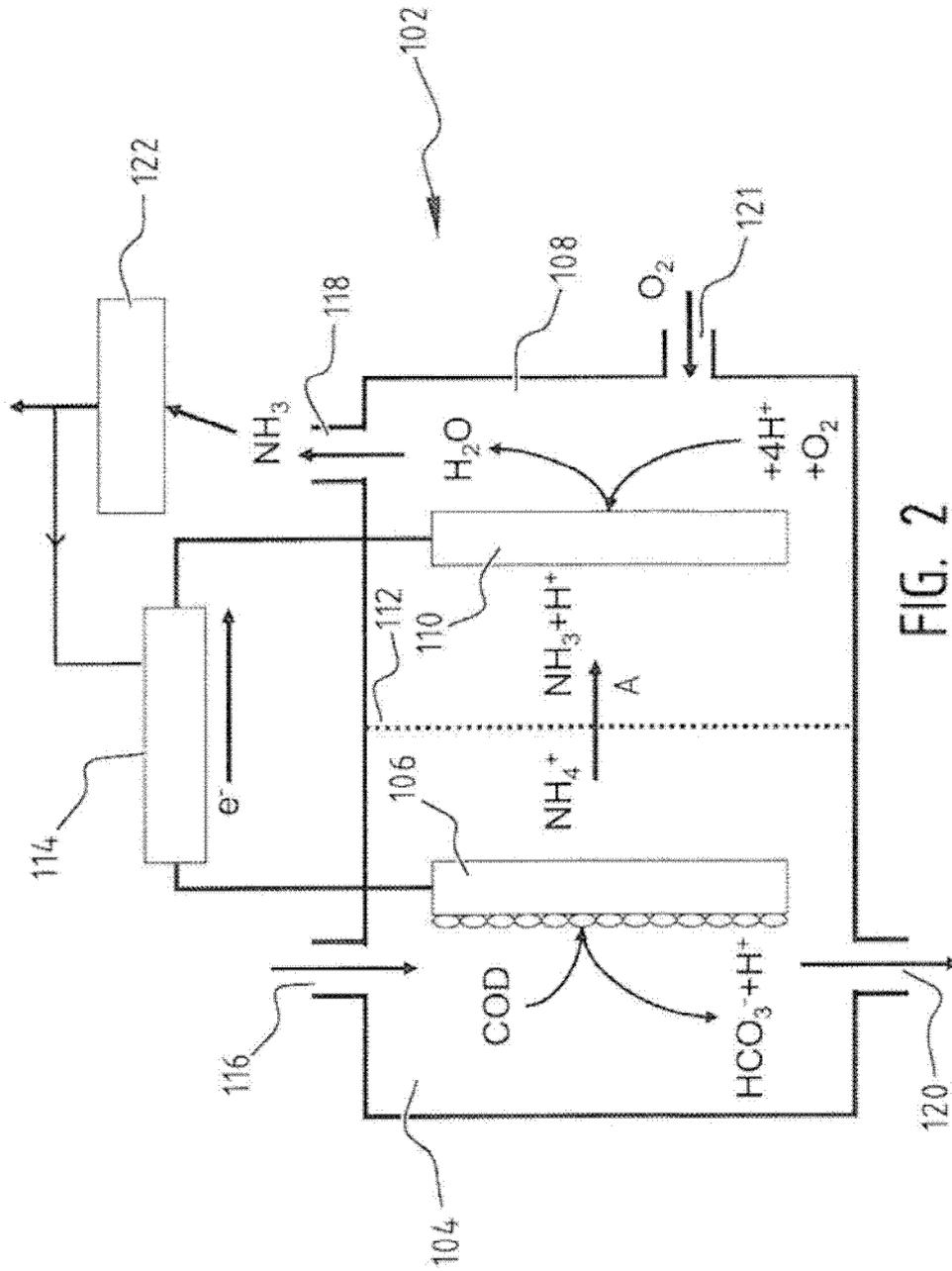


FIG. 2

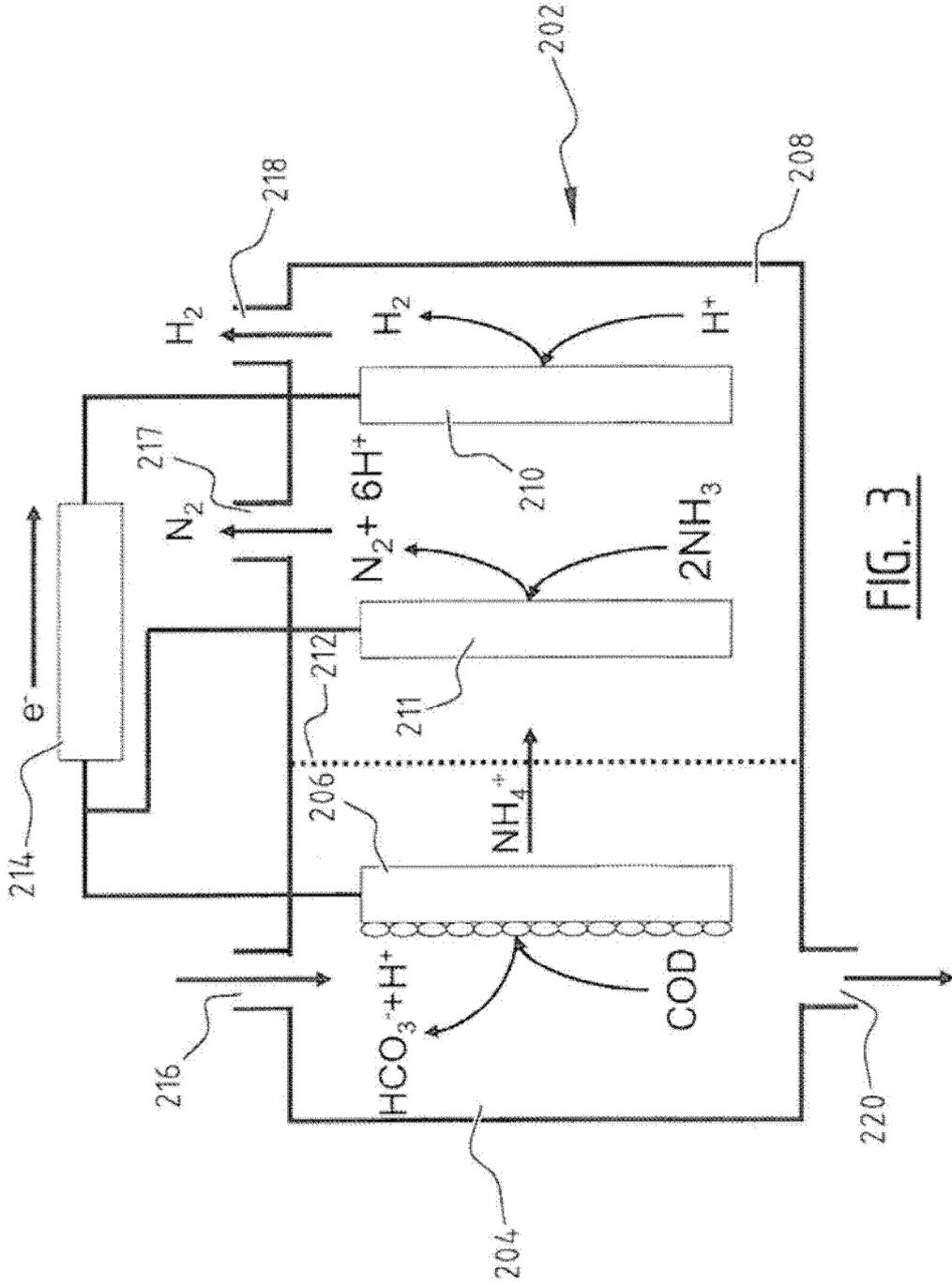


FIG. 3

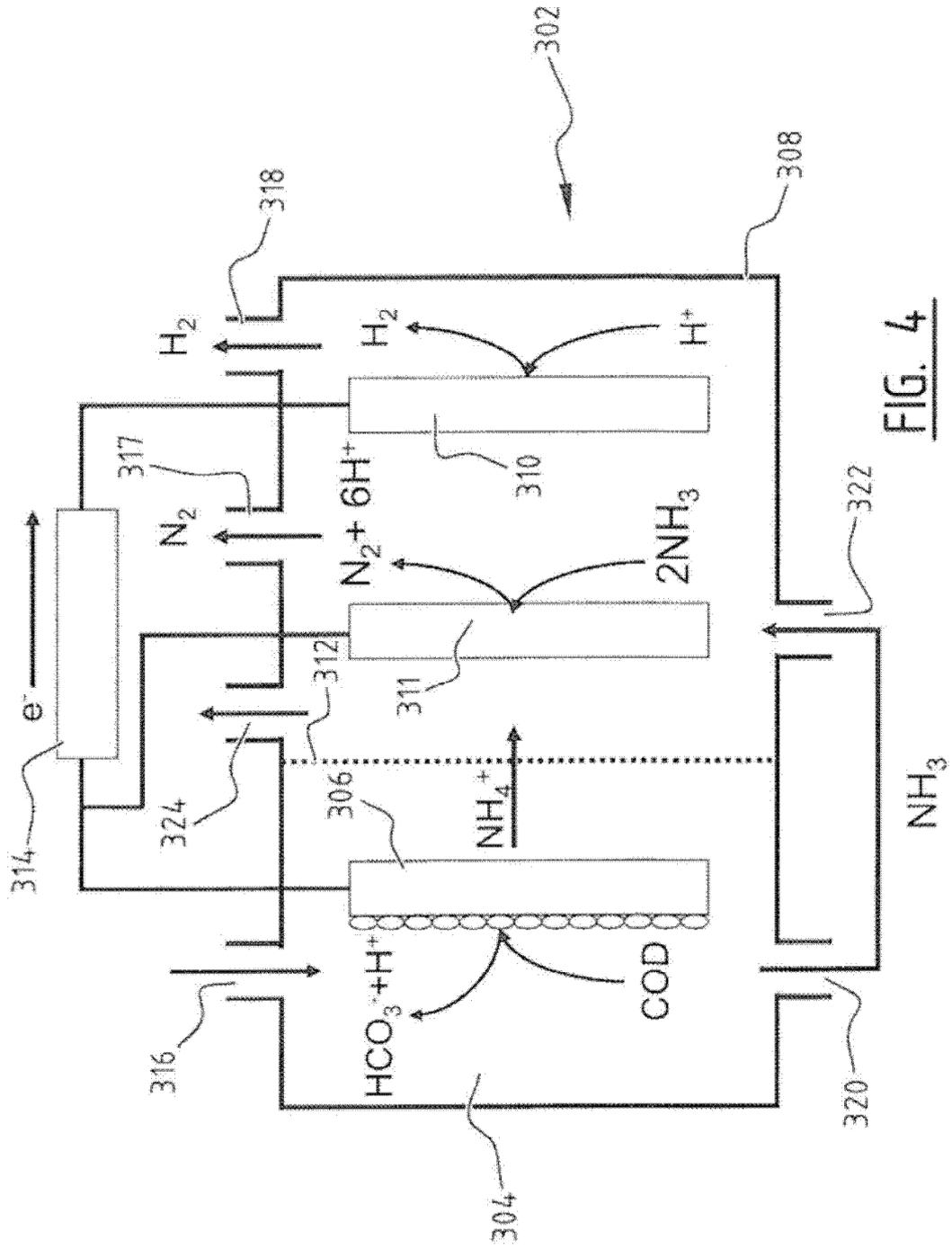


FIG. 4

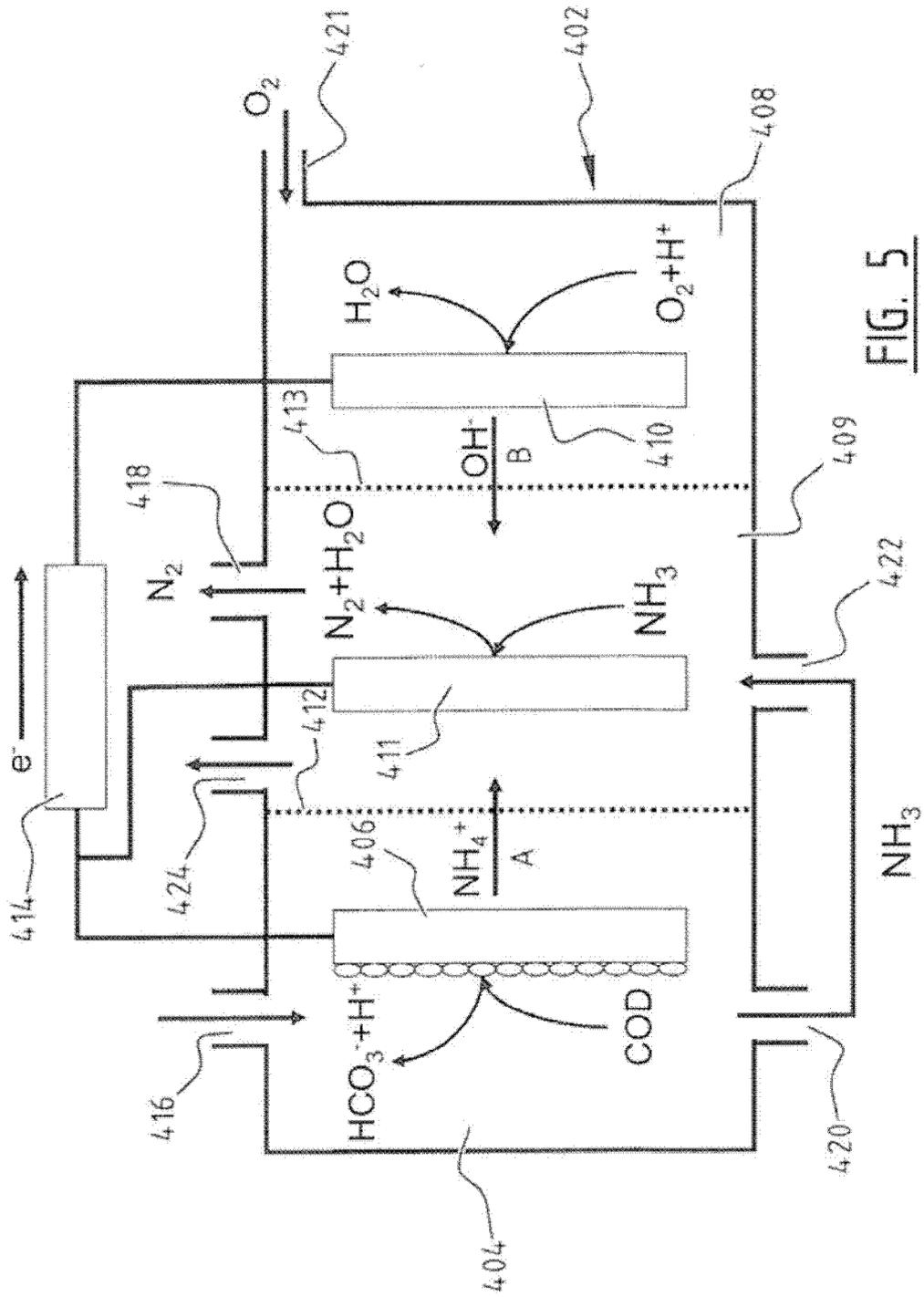


FIG. 5

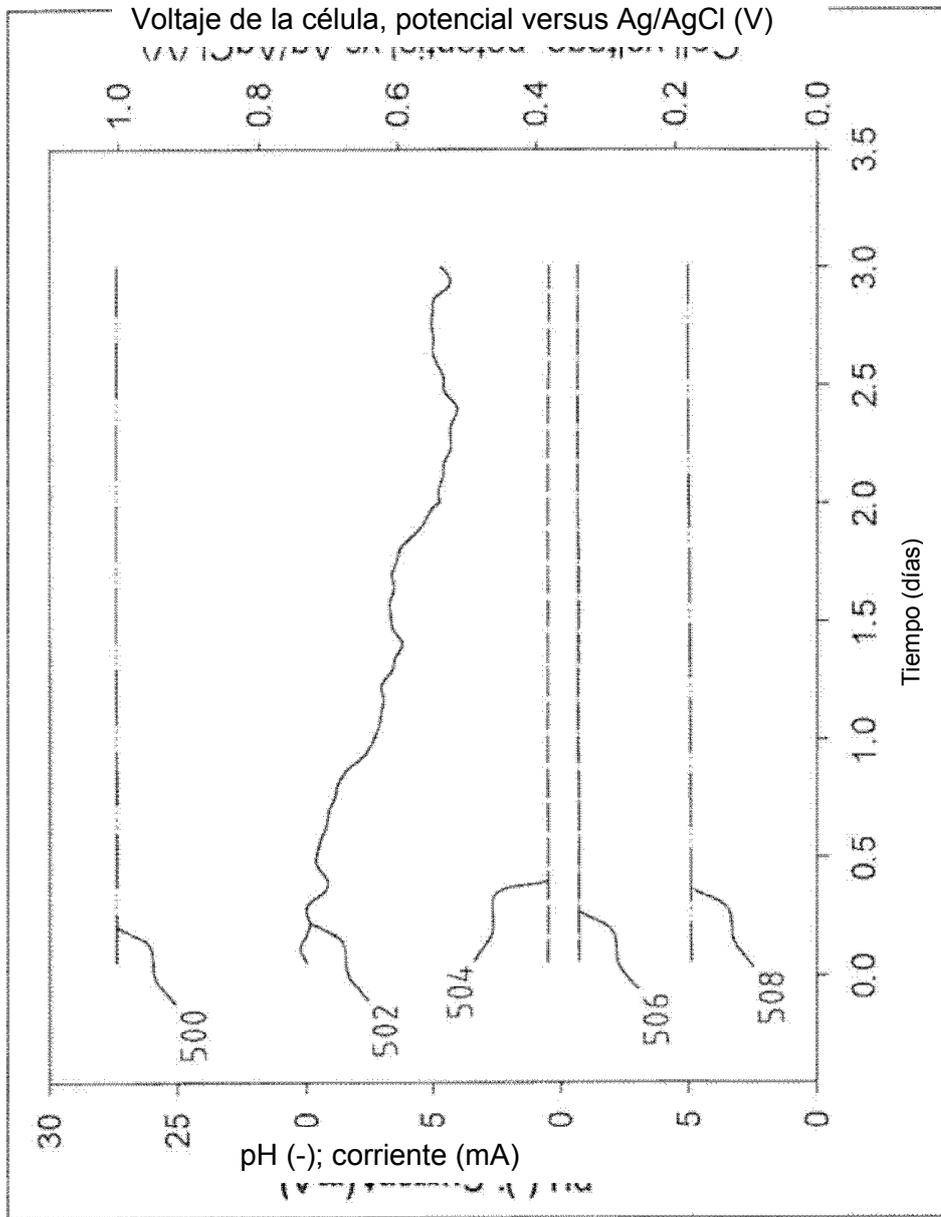


FIG. 6

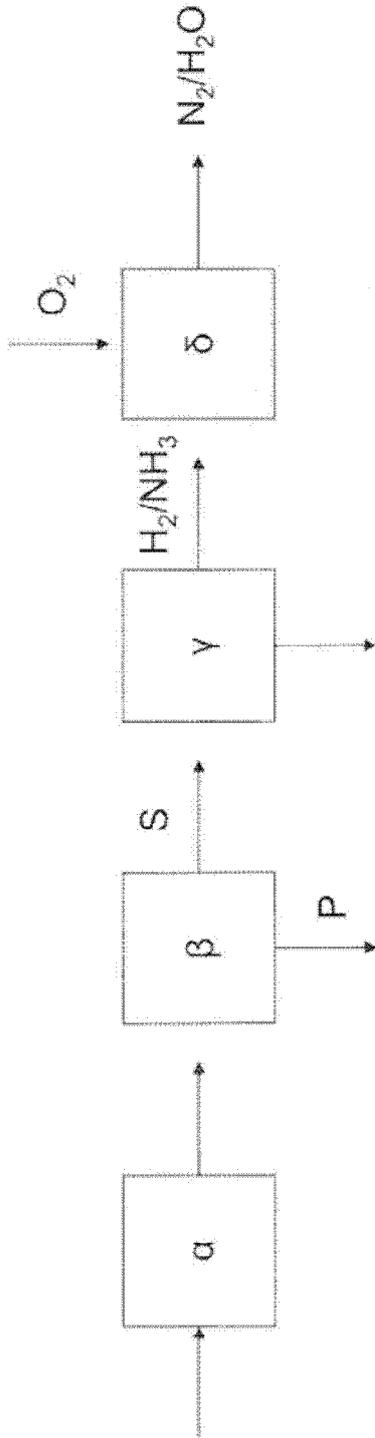


FIG. 7