

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 737 824**

51 Int. Cl.:

C12M 1/107 (2006.01)

A01C 3/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.08.2014 E 14002847 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.05.2019 EP 2837679**

54 Título: **Proceso y planta para retirar nitrógeno del estiércol aviar**

30 Prioridad:

16.08.2013 IT TS20130003

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

16.01.2020

73 Titular/es:

**IGP S.R.L. (100.0%)
Via Errera, 4
34147 Trieste, IT**

72 Inventor/es:

**MIGLIARDI, DANIELA;
TOSTO, MASSIMO y
VECCHIET, MASSIMO**

74 Agente/Representante:

ESPIELL VOLART, Eduardo María

ES 2 737 824 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

Proceso y planta para retirar nitrógeno del estiércol aviar

- 5 Campo de la invención
El campo al que pertenece la invención es el del pretratamiento de residuos ganaderos, en particular el estiércol producido por gallinas ponedoras u otras aves, y otros sustratos similares para la composición, en combinación con la digestión posterior del mismo para la evacuación del agua residual tratada y/o para la producción de biogás.
- 10 Fin de la invención
El fin de la presente invención es retirar el nitrógeno existente en los sustratos con alto contenido de nitrógeno como el pólén producido por gallinas ponedoras u otras aves y/o por otros sustratos similares para la composición, tal como para eliminar la toxicidad con el fin de realizar la digestión anaerobia.
Estado de la técnica
- 15 El documento DE 103 53 728 A1 desvela un tratamiento anaerobio donde la transformación completa en biogás de la suspensión y el estiércol ocurre en un tiempo más corto que los habituales 20 días en los tratamientos anaerobios convencionales. El núcleo del tratamiento es un digestor anaerobio (dimensionado para tiempos de retención de la biomasa sometida al tratamiento mayores de 10 días), combinado con postratamiento y recirculación del digestato para acelerar el proceso de metanación.
- 20 El documento US 2013/0047852 A1 desvela un método de postratamiento para retirar amoniaco o reducir amonio de los líquidos de fermentación de la planta de biogás o los residuos de fermentación de la planta de biogás, en donde el amonio o el amoniaco se reducen por evaporación instantánea de una biomasa residual de una digestión anaerobia convencional.
A partir de la búsqueda bibliográfica en publicaciones científicas sobre la producción de biogás a partir de estiércol (estiércol orgánico obtenido a partir de estiércol aviar) surge como una dificultad principal para su tratamiento anaerobio la alta concentración de nitrógeno del amoniaco (> 3 g/l), que implica el comienzo de la toxicidad por bacterias metanogénicas. Diversos enfoques durante estos años han pretendido reducir el nitrógeno de esta matriz, también a partir de experiencias a escala experimental, así como a escala de plantas de digestión anaerobia.
- 25 La estrategia más común es la dilución de las deyecciones con agua o con otros sustratos a un contenido de nitrógeno limitado y un alto contenido de humedad. Sin embargo, esta solución supone, por un lado, la necesidad de hallar las cantidades necesarias de co-enzimas, y por otro los altos costes para los volúmenes necesarios de digestión y almacenamiento y para la gestión del producto digerido.
Otras experiencias de las que se informa en la bibliografía científica con respecto a tratamientos a escala de laboratorio, dirigidas a la retirada/separación del exceso de nitrógeno, incluyen: precipitación química de estruvita (Demeestere et al., 2001), tratamiento con zeolita (Milan et al 2001, Tada et al., 2005), proceso Annamox de nitrificación y desnitrificación (Dong & Tollner, 2003), extracción del digestato (Lei et al., 2007), extracción por lixiviado del estiércol (Gangagni Rao et al., 2008) y extracción del producto de biogás en fermentación seca de estiércol (Abouelenien et al., 2010).
- 30 La búsqueda de patentes de la técnica anterior mostró un predominio de propuestas dirigidas a la retirada de nitrógeno (tal como ósmosis inversa en el documento EP2215241B1, destilación en el documento EP1683766B1), fundamentalmente aguas abajo del proceso de digestión anaerobio. Estas soluciones no tienen puntos en común con la presente invención, puesto que no proporcionan procesos de aumento amoniaco ni de aumento de la eficacia del proceso de retirada, sino que están restringidos a la retirada del nitrógeno por filtración y/o destilación.
El documento EP1478600A4, no obstante, revela el mezclado de estiércol y digestato para hacer a la mezcla bombeable, filtración para obtener una fracción líquida enriquecida en nitrógeno amoniaco, su calentamiento a 65 ÷ 110 °C, extracción, enfriamiento y finalmente la reunificación de la fracción sólida en el digestor anaerobio. También en este caso, por lo tanto, se propone la extracción del amoniaco, sin embargo, en ausencia de procesos biológicos (hidrólisis) concebidos para aumentar el amoniaco y procesos químicos y físicos (retirada de CO₂ con la consecuente elevación de los valores de pH) actúa aumentando la eficiencia de la extracción de NH₃, que es la esencia de nuestra invención.
- 35 El documento EP1929024B1 revela el mezclado de estiércol y digestato tratado para hacer que la mezcla sea bombeable y revela una digestión anaerobia en dos etapas (hidrólisis/acidogénesis + metanogénesis). El digestato se divide posteriormente en dos líneas, de las cuales una parte se recircula a la preparación del sustrato aguas arriba del proceso y la segunda línea se calienta, se extrae (75° ÷ 90 °C) y se somete adicionalmente a separación mecánica; el líquido se hace fluir en la cabeza del proceso y el sólido se seca y se retira del sistema. El tratamiento propone, por lo tanto, la reducción de amoniaco aguas abajo del proceso de digestión anaerobia, usando el mismo digestato como un medio de dilución del nitrógeno del estiércol y del amoniaco. Esta configuración usa la digestión anaerobia
- 40
- 45
- 50
- 55
- 60

- para promover la mineralización y la formación de amoníaco. En este proceso el contenido de nitrógeno del estiércol en la entrada al proceso, antes de la etapa de la digestión anaerobia, no provoca una reducción en la masa, sino solo una reducción en la concentración (por dilución con digestato); teniendo lugar la extracción del digestato solo después de la digestión anaerobia, durante la cual se retira el nitrógeno.
- 5 Inconvenientes en el estado de la técnica
El proceso al que se hace referencia en el documento EP1929024B1, por lo tanto, difiere del tratamiento de la presente propuesta, que se ha diseñado como un pretratamiento para reducir el nitrógeno de los sustratos antes de que entren en digestión, posibilitando así el uso en la digestión de sustratos modificados con la reducción del contenido de nitrógeno.
- 10 El documento EP 2208712 se refiere a una planta para la producción de biogás, donde las etapas de hidrólisis, acidogénesis/acetogénesis y metanogénesis ocurren en reactores diferentes. Se espera que la hidrólisis se produzca en condiciones aerobias con inyección de oxígeno. Aguas abajo de la etapa de hidrólisis existe una sección de retirada del nitrógeno del amoníaco con un sistema de ósmosis inversa.
- 15 El fin de este sistema es la optimización del proceso de digestión anaerobia para la producción de biogás, no siendo un objetivo la retirada de nitrógeno amoniacal, y si la solicitud se realiza mediante una etapa de la filtración con membrana.
El estado de la técnica revela varias técnicas para la reducción de nitrógeno, sin embargo ninguna de estas revela un sistema compuesto de pretratamiento térmico en dos fases (una primera a temperaturas típicas de la hidrólisis/acidogénesis seguido de una segunda de sobrecalentamiento) con el fin, en la etapa hidrolítica, de mineralización parcial del nitrógeno orgánico en amoníaco y, en la etapa de sobrecalentamiento, de alterar el grado de solubilidad de CO₂ con un consecuente aumento en el pH, una condición que desplaza el equilibrio hacia el NH₃ libre en forma gaseosa, a expensas del ión amonio (NH₄⁺) presente en solución.
- 20 El proceso objeto de la invención
En general, la esencia de la invención es implementar un pretratamiento térmico en dos fases para favorecer la transformación del nitrógeno orgánico contenido en los sustratos orgánicos que tienen elevadas concentraciones de nitrógeno total, nitrógeno amoniacal y crear condiciones favorables para la extracción y retirada de amoníaco.
- 30 En particular, el procedimiento implementa una secuencia de procesos biológicos y físico-químico aplicados a sustratos orgánicos que tienen concentraciones elevadas de nitrógeno total para la retirada de nitrógeno con el fin de usar dichos sustratos en la digestión anaerobia, como se enumera brevemente a continuación:
- 35 a) alimentar el sustrato en el reactor de pretratamiento térmico (o en dos reactores en serie)
b) calentar en primer lugar el sustrato a una temperatura controlada y entre 20 y 55 °C, durante el tiempo suficiente para hacer que ocurran los fenómenos de hidrólisis/acidogénesis (unos pocos días);
c) posteriormente calentar el sustrato hidrolizado (salida de la fase b) elevando la temperatura hasta 65 ÷ 95 °C con CO₂ e insolubilización de la alteración de carbonatos/bicarbonatos en el proceso del sustrato y alcalinización del sustrato hasta valores iguales o mayores que 9 con consecuente desplazamiento del equilibrio químico amonio/amoníaco (NH₄⁺/NH₃) hacia la formación de NH₃ en forma gaseosa.
- 40 d) extracción y retirada de nitrógeno, típicamente por inyección de aire en el sustrato.
- 45 Descripción detallada de la invención
La invención se describirá ahora con más detalle con ayuda de un dibujo que muestra los componentes básicos de un sistema adecuado para el fin pretendido y en el que la Fig. 1 es un diagrama del procedimiento.
Las deyecciones (1) se producen a diario y continuamente en la cría intensiva de gallinas ponedoras y/u otras aves. Las deyecciones frescas presentan una consistencia pastosa y densa, y un contenido seco de entre el 15 y el 30 %. Además de altas concentraciones de nitrógeno, las deyecciones de las gallinas ponedoras contienen una alta cantidad de carbonato de calcio (de grano grueso y fino), añadido a la propia alimentación para ayudar en la digestión y la formación de la cáscara de huevo.
El sustrato (1) (estiércol y/u otro sustrato orgánico con un alto contenido de nitrógeno) puede mezclarse también (2) con agua y/o suspensión, y/o digestato (3) para obtener una mezcla (4) bombeable y promover los procesos de hidrólisis y acidogénesis. Tal operación de dilución hace más fácil la separación de sustancias con diferentes pesos específicos (5).
- 55 El procedimiento comienza con la alimentación del sustrato (4) en el reactor en el cual se calienta inicialmente a una temperatura entre 20 y 55 °C para el proceso de hidrólisis/acidogénesis (6), que tiene lugar a una temperatura controlada y constante. En el transcurso de la hidrólisis/acidogénesis (6) la materia orgánica compleja es transformada por microorganismos hidrolíticos en compuestos más sencillos (azúcares sencillos, proteínas, aminoácidos, lípidos, glicerol, ácidos grasos libres), los
- 60

- 5 productos de la hidrólisis se procesan después por fermentación microbótica en ácidos orgánicos volátiles (por ejemplo, ácido acético, propiónico, butírico, valérico, ácido caproico, etc.). Entre los productos "inorgánicos" liberados después de la hidrólisis de materia orgánica se incluyen nitrógeno de amonio ($\text{NH}_4 + \text{NH}_3$), dióxido de carbono (CO_2) y sulfuro de hidrógeno ($\text{H}_2\text{S} = \text{H} + \text{HS}$). Con respecto al nitrógeno presente en la sustancia orgánica, este está contenido principalmente en los grupos amino de proteínas y en la excreción de metabolitos (por ejemplo, ácido úrico como en el caso del estiércol aviar). Al final de la hidrólisis el nitrógeno orgánico se mineraliza y libera en la fase acuosa como ión amonio ($\text{NH}_4 +$) o como amoníaco libre (NH_3), de acuerdo con el siguiente equilibrio químico:
- 10 $\text{NH}_3 (\text{g}) + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NH}_3 (\text{SOLUCIÓN}) + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NH}_4 + + \text{OH}^-$
- 15 La fase de hidrólisis/acidogénesis (6) también es el tiempo en el cual ocurre la mayor producción de CO_2 . Dada la temperatura relativamente baja mantenida en esta etapa (entre 20 y 55 °C), el CO_2 producido permanece predominantemente disuelto en la mezcla de proceso; siendo un gas, su solubilidad es inversamente proporcional a la temperatura del líquido en el que está disuelto.
- 20 Después de la etapa de hidrólisis/acidogénesis (6), que normalmente dura un par de días, pasa a la segunda etapa de tratamiento térmico (7), durante la cual (en el mismo reactor o en un reactor en serie diferente del primero) el sustrato se calienta hasta valores de temperatura comprendidos entre 65 y 95 °C. La diferencia de temperatura aplicada provoca la reducción de la solubilidad del CO_2 en el proceso de mezcla. Sigue una fuga de gas (8) de la fase líquida y, por lo tanto, la reducción de la concentración de CO_2 disuelto, que a su vez conduce a una alteración del equilibrio químico de carbonatos/bicarbonatos que, como resultado final, conduce a un aumento del pH desde los valores iniciales a valores iguales a o mayores que 9.
- 25 El aumento de temperatura y pH juega un importante papel en el amoníaco químico. Como se muestra mediante la siguiente fórmula, el aumento de pH y temperatura favorece la presencia de NH_3 libre, en detrimento del ión amonio. El amoníaco en la fase acuosa así formado, siempre con efecto del calor, puede experimentar un cambio de estado, pasando de la fase líquida a la fase gaseosa (NH_3 (agua) \leftrightarrow NH_3 (gas)).
- TAN = nitrógeno de amoníaco total
- 30 Dadas las condiciones de alta volatilidad del NH_3 libre, se puede proceder a su retirada del sustrato por extracción (9). Por extracción (9) es posible retirar el nitrógeno del amoníaco en el líquido en forma gaseosa (10).
- 35 El aire y/o el gas de extracción enriquecido en NH_3 (10) puede iniciarse para lavado con agua u otra solución acidificada (por ejemplo con ácido sulfúrico o ácido fosfórico), permitiendo la recuperación de nitrógeno en forma de sales de sulfato, amonio o fosfato de amonio.
- 40 El sustrato con menor contenido de nitrógeno amoniacal puede iniciar entonces la digestión anaerobia para producción de biogás, reduciéndose así la toxicidad inicial que era debida al amoníaco. De hecho, en el proceso objeto de la presente invención, el contenido de nitrógeno del estiércol en la entrada al proceso experimenta una reducción en la masa aguas abajo de la hidrólisis y el posterior tratamiento térmico y, por lo tanto, antes de una posible digestión anaerobia. Debe observarse que una alta concentración de nitrógeno de amoníaco puede dar como resultado efectos tóxicos en la biomasa metanogénica.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Proceso de pretratamiento de sustratos orgánicos con alto contenido de nitrógeno orgánico, tal como el estiércol producido por gallinas ponedoras u otras aves (1), para la reducción del contenido de nitrógeno orgánico antes de completar el tratamiento de digestión anaerobia, estando el proceso **caracterizado por** las siguientes etapas:
- 10 a) mezclar (2) y alimentar el sustrato (4) al reactor (6);
 b) calentar el sustrato orgánico a una temperatura controlada entre 20 y 55 °C para realizar una fase de hidrólisis y acidogénesis (6) hasta que un mínimo del 25 % del nitrógeno total se mineraliza en nitrógeno de amoníaco mientras se facilita la liberación y acumulación de dióxido de carbono CO₂ y ácidos grasos volátiles en el sustrato;
- 15 c) realizar un segundo tratamiento térmico (7) del sustrato al final de la fase de hidrólisis y acidogénesis que consiste en su calentamiento hasta una temperatura entre 65 y 95 °C, reduciendo de esta manera la solubilidad del CO₂ y después separándolo (8) para empezar la alcalinización del sustrato aumentando el parámetro de pH a valores iguales o mayores que 9, desplazando de esta manera el equilibrio químico del amoníaco de la fase acuosa de NH₄OH a la fase gaseosa de NH₃,
 y finalmente:
 d) extraer el nitrógeno NH₃ (9) y retirarlo (10) del sustrato.
- 20 2. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** después de completarse la fase de hidrólisis/acidogénesis (6), puede existir un tiempo antes de empezar el tratamiento térmico (7-8) y la fase de extracción de nitrógeno (9).
- 25 3. Proceso de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 2, **caracterizado por que** el sustrato (1) es estiércol de ganado, o una mezcla de diferentes estiércoles de ganado u otros sustratos con una concentración de nitrógeno orgánico mayor que 30,0 kg Norg por tonelada de materia seca, tal como estiércol aviar, que tiene más de 40 kg de Ntot/ton de materia seca.
- 30 4. Proceso de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** el sustrato (1) se mezcla (2) con agua y/o digestato (3) con el objetivo de obtener una mezcla (4) bombeable y/o favorecer la fase de hidrólisis/acidogénesis (6).
- 35 5. Proceso de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado por que** los sólidos y/o materiales flotantes (5) pueden retirarse del sustrato.
- 40 6. Proceso de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado por que** cada etapa del pretratamiento (2-6-7/8-9) puede realizarse de forma continua o discontinua.
- 45 7. Proceso de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado por que** el sustrato tratado en la fase (6) puede acumularse antes de pasar a la fase (7/8).
8. Proceso de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado por que** el agua y/o agua residual y/o digestato y/o su mezcla (3) puede añadirse a cada etapa (2-6-7/8-9) diferente.
- 50 9. Proceso de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado por que** todo el sustrato pretratado se usa posteriormente como biomasa para la producción de biogás a través de un proceso de digestión anaerobia completo.
- 55 10. Dispositivo para el pretratamiento de sustratos orgánicos antes de la digestión anaerobia completa siguiendo el proceso de una o más de las reivindicaciones anteriores, que comprende:
 - medios para mezclar y alimentar el sustrato;
 - uno o más reactores conectados en serie para realizar las etapas de hidrólisis y tratamiento térmico;
 - medios para extraer el nitrógeno de NH₃ del sustrato después de que se haya completado el tratamiento térmico.

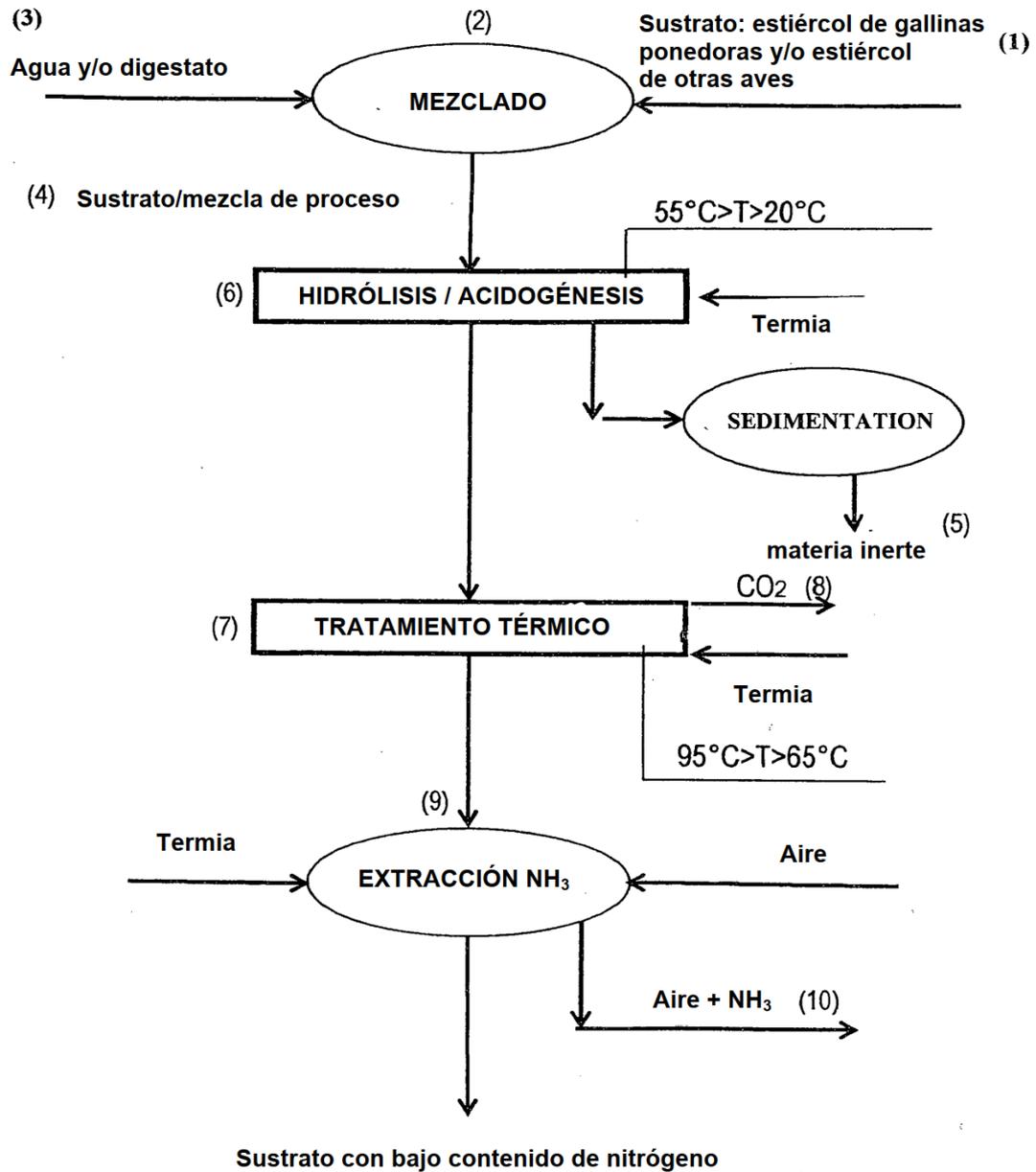


Fig. 1

REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN

Este listado de referencias citadas por el solicitante tiene como único fin la conveniencia del lector. No forma parte del documento de la Patente Europea. Aunque se ha puesto gran cuidado en la compilación de las referencias, no pueden excluirse errores u omisiones y la EPO rechaza cualquier responsabilidad en este sentido.

Documentos de patentes citados en la descripción

- DE 10353728 A1 [0003]
- US 20130047852 A1 [0004]
- EP 2215241 B1 [0008]
- EP 1683766 B1 [0008]
- EP 1478600 A4 [0009]
- EP 1929024 B1 [0010] [0011]
- EP 2208712 A [0012]