

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 916 460**

51 Int. Cl.:

**C02F 1/469** (2006.01)  
**B01D 61/24** (2006.01)  
**B01D 61/44** (2006.01)  
**C02F 1/44** (2006.01)  
**C02F 1/66** (2006.01)  
**C02F 1/52** (2006.01)  
**C02F 101/10** (2006.01)  
**C02F 101/16** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.11.2018 PCT/EP2018/082700**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **31.05.2019 WO19102035**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.11.2018 E 18815959 (4)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.03.2022 EP 3717409**

54 Título: **Método para recuperar N de una corriente residual líquida**

30 Prioridad:

**27.11.2017 EP 17203835**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**01.07.2022**

73 Titular/es:

**UNIVERSITEIT GENT (100.0%)  
Sint-Pietersnieuwstraat 25  
9000 Gent, BE**

72 Inventor/es:

**DERESE, SEBASTIAAN y  
VERLIEFDE, ARNE**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 916 460 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 recuperar N de una corriente residual líquida

**CAMPO DE LA INVENCION**

5 La presente invención se refiere a un método para recuperar N de una corriente residual líquida; tal como una corriente de orina, tal como orina humana, o estiércol, comprendiendo dicho método hacer pasar dicha corriente residual a través de un sistema de membrana bipolar de electrodiálisis de múltiples compartimentos (EDBM).

**ANTECEDENTES DE LA INVENCION**

10 El nitrógeno (N) es un elemento esencial para todos los organismos vivos, tanto plantas como animales. La orina humana en particular es una fuente clave que contiene una cantidad significativa de compuestos inorgánicos y orgánicos, por ejemplo los que contienen N (p. ej. urea, ácido úrico, amonio). Sin embargo, con la introducción del saneamiento general, el residuo humano se elimina indirectamente en masas de agua y el incremento de la dilución hace prácticamente inútiles los componentes fertilizantes valiosos de las aguas residuales.

15 Se conocen varias tecnologías de retirada y recuperación para extraer recursos de agua residual o de orina en particular. Sin embargo, estos a menudo son química, energética y/u operativamente intensivos, el propio procedimiento de extracción tiene efectos medioambientales adversos, y/o el producto en el que se recuperan los nutrientes está contaminado con sustancias nocivas para la salud humana.

20 A menudo, las corrientes también contienen productos indeseables que idealmente se retiran, tales como  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  o contaminantes orgánicos. Los procedimientos de tratamiento destinados a la recuperación de nutrientes de corrientes residuales tienen que evitar que estos materiales inorgánicos acaben en sus productos de recuperación de valor añadido, ya que la presencia de salinidad no deseada reduce el valor de los productos. Habitualmente, el reto técnico implica la separación selectiva de iones elegidos con un valor añadido (p. ej.  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{K}^+$ , etc.) de la masa (sustancias orgánicas, salinidad de fondo).

25 Además, muchos procedimientos de recuperación/extracción requieren un ajuste del pH para asegurar un buen rendimiento (p. ej. la precipitación de estruvita requiere un pH 8-9; la separación de amoníaco requiere un pH 9-10; la acidificación para liberar fosfato requiere un pH <2). En procedimientos clásicos, el ajuste del pH se realiza al dosificar soluciones cáusticas y ácidas concentradas, planteando una amenaza para las personas presentes, los trabajadores y el medio ambiente, aunque el valor reducido del producto provocado por la adición de iones no deseados (p. ej.  $\text{Na}^+$  cuando se dosifica  $\text{NaOH}$ ) se disminuye como 'parte del procedimiento'. Las modificaciones para alterar el procedimiento requieren un rediseño completo de la instalación existente. Finalmente, la limpieza de este tipo de instalación se realiza habitualmente al enjuagar con una solución de  $\text{HOCl}$ , que se tiene que transportar, e implica costes y peligros.

30 Las técnicas de dosificación química de la técnica, basadas a menudo en  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{NaOH}$ , típicamente están acompañadas por peligros de seguridad significativos y pueden ser bastante costosas. Los sistemas electroquímicos de la técnica proporcionan una alternativa más segura, pero típicamente tienen gastos de capital y corrosión del electrodo elevados. La dosificación de ácidos y bases concentrados también produce calor, y requiere unidades de almacenamiento y transporte que puedan manejar las características corrosivas. Típicamente, los sistemas de dosificación electroquímica existentes requieren grandes cantidades de costosas superficies de electrodo. El documento CN 106 380 029 describe un sistema de membrana bipolar de electrodiálisis que se puede usar para la desaminación de agua residual. El documento US 2001/040093 A1 describe un aparato y un procedimiento que produce sales mediante una operación de electrodiálisis.

45 De ahí que sea un objetivo de la presente invención superar uno o más de los problemas de la técnica. En particular, existe una necesidad de un método mejorado que pueda recuperar N sin las susodichas desventajas.

**SUMARIO DE LA INVENCION**

50 El método o los métodos y el sistema o los sistemas ahora descritos se dirigen a uno o más problemas de la técnica descritos anteriormente.

55 Según un primer aspecto, la presente invención se refiere a un método para la recuperación de N de una corriente residual líquida que comprende un compuesto que comprende N, preferiblemente una corriente residual líquida que comprende orina, excreciones y/o agua residual, comprendiendo dicho método hacer pasar dicha corriente residual a través de un sistema de membrana bipolar de electrodiálisis de múltiples compartimentos (EDBM). El sistema de EDBM comprende típicamente un ánodo, un cátodo, una membrana bipolar, al menos una membrana de intercambio de cationes (preferiblemente monovalentes), al menos una membrana de intercambio de aniones

- (preferiblemente monovalentes). El sistema comprende al menos cuatro canales de flujo que comprenden un primer canal de flujo proporcionado en el lado anódico del sistema de EDBM y unido por una membrana de intercambio de cationes monovalentes, un segundo canal de flujo unido por la membrana de intercambio de cationes monovalentes y el lado productor de OH<sup>-</sup> de una membrana bipolar, y que tiene una entrada para proporcionar la corriente residual líquida al segundo canal de flujo, un tercer canal de flujo, unido por el lado productor de H<sup>+</sup> de una membrana bipolar y una membrana de intercambio de aniones monovalentes, y un cuarto canal de flujo, proporcionado en el lado catódico del sistema de EDBM y unido por la membrana de intercambio de aniones monovalentes. El método comprende las etapas de:
- 5 (a) incrementar el pH de la corriente residual líquida y transferir cationes monovalentes al poner en contacto dicha corriente residual líquida simultáneamente con el lado productor de OH<sup>-</sup> de la membrana bipolar y con una membrana de intercambio de cationes monovalentes del sistema de EDBM de múltiples compartimentos, obteniendo así una corriente residual líquida de pH ajustado;
- 10 (b) retirar el compuesto que comprende N de la corriente residual líquida de pH ajustado, obteniendo de ese modo una corriente residual pobre en N;
- 15 (c) opcionalmente, concentrar la corriente residual pobre en N a través de la retirada de agua, preferiblemente mediante un sistema de destilación con membrana, obteniendo de ese modo una corriente residual pobre en N concentrada;
- (d) separar al menos parte de la corriente residual pobre en N, opcionalmente concentrada, en una primera parte y una segunda parte; y,
- 20 (e) devolver o reciclar al menos parte de la corriente residual pobre en N, opcionalmente concentrada, al sistema de EDBM de múltiples compartimentos, mientras:
- 25 (i) se retiran los iones monovalentes de la etapa (a) de la primera parte de la corriente residual pobre en N, opcionalmente concentrada, preferiblemente al poner en contacto dicha corriente residual pobre en N, opcionalmente concentrada, con un medio de extracción de iones monovalentes, preferiblemente una membrana de intercambio de cationes monovalentes; y
- (ii) retirar aniones monovalentes, preferiblemente Cl<sup>-</sup>, de la segunda parte de la corriente residual pobre en N, opcionalmente concentrada, al poner en contacto dicha corriente residual pobre en N, opcionalmente concentrada, con una membrana de intercambio de aniones monovalentes.
- 30 En algunas realizaciones preferidas, el método comprende además la etapa de recuperar P y K de dicha corriente residual pobre en N, opcionalmente concentrada, a través de cristalización, preferiblemente mediante adición de iones Mg, obteniendo así una corriente residual pobre en N-P-K opcionalmente concentrada.
- 35 En algunas realizaciones preferidas, la etapa de recuperación de P y K se realiza después de la etapa (c) mediante la adición de MgCl<sub>2</sub> y la recuperación posterior de cristales de estruvita K, y en donde en la etapa (e) al menos parte de la corriente residual pobre en N-P-K, opcionalmente concentrada, se devuelve al sistema de EDBM de múltiples compartimentos.
- 40 En algunas realizaciones preferidas, en la etapa (b) la corriente residual líquida de pH ajustado se pone en contacto con una solución receptora acidificada a través de una membrana para transferir el compuesto que comprende N a la solución receptora acidificada, preferiblemente en una unidad de interruptor de membrana.
- 45 En algunas realizaciones preferidas, la solución receptora acidificada comprende una corriente de agua, que se recicla en el lado productor de H<sup>+</sup> de la membrana bipolar y que simultáneamente captura los aniones monovalentes, preferiblemente Cl<sup>-</sup>, retirados en la etapa (e) de la corriente residual pobre en N, opcionalmente concentrada.
- 50 En algunas realizaciones preferidas, la corriente de agua comprende agua recuperada de la corriente residual líquida de pH ajustado de la etapa (c).
- En algunas realizaciones preferidas, el compuesto que comprende N retirado en la etapa (b) es amoníaco, que se recupera en la solución receptora acidificada como NH<sub>4</sub>Cl.
- En algunas realizaciones preferidas, el método comprende además la etapa de enjuagar los electrodos con una solución de enjuague, preferiblemente en donde la solución de enjuague comprende NaCl, que se recicla entre el ánodo y el cátodo, y preferiblemente generar NaOCl en dicha solución de enjuague.

En algunas realizaciones preferidas, la corriente residual líquida, preferiblemente la corriente residual líquida que comprende orina, se filtra antes de la etapa (a), preferiblemente para retirar materia en partículas.

5 En algunas realizaciones preferidas, el sistema de EDBM de múltiples compartimentos comprende un cátodo, un ánodo, un primer canal de flujo, proporcionado en el lado anódico del sistema de EDBM y unido por una membrana de intercambio de cationes monovalentes, un segundo canal de flujo, unido por la membrana de intercambio de cationes monovalentes y el lado productor de OH<sup>-</sup> de una membrana bipolar, un tercer canal de flujo, unido por el lado productor de H<sup>+</sup> de una membrana bipolar y una membrana de intercambio de aniones monovalentes, y un cuarto canal de flujo, proporcionado en el lado catódico del sistema de EDBM y unido por la membrana de intercambio de aniones monovalentes. Preferiblemente, el sistema de EDBM comprende dos canales de enjuague, cada uno unido por un electrodo y una membrana de intercambio de aniones y proporcionado adyacente al primer y el cuarto canal de flujo, en donde el primer canal está unido por una membrana de intercambio de aniones y la membrana de intercambio de cationes monovalentes, y en donde el cuarto canal está unido por una membrana de intercambio de aniones y la membrana de intercambio de aniones monovalentes.

15 Según un segundo aspecto, la presente invención se refiere a un sistema adecuado para el uso en el método según el primer aspecto, o sus realizaciones. Por lo tanto, la presente invención también se refiere a un sistema para la recuperación de N, y opcionalmente P y/o K, de una corriente residual líquida, preferiblemente una corriente residual líquida que comprende orina, excreciones y/o agua residual. El sistema comprende:

- 20 - un sistema de membrana bipolar de electrodiálisis de múltiples compartimentos (EDBM), que comprende un ánodo y un cátodo, un primer canal de flujo, proporcionado en el lado anódico del sistema de EDBM y unido por una membrana de intercambio de cationes monovalentes, un segundo canal de flujo, unido por la membrana de intercambio de cationes monovalentes y el lado productor de OH<sup>-</sup> de una membrana bipolar, que tiene una entrada para proporcionar la corriente residual líquida, preferiblemente la corriente residual líquida que comprende orina, al segundo canal de flujo; un tercer canal de flujo, unido por el lado productor de H<sup>+</sup> de una membrana bipolar y una membrana de intercambio de aniones monovalentes, y un cuarto canal de flujo, proporcionado en el lado catódico del sistema de EDBM y unido por la membrana de intercambio de aniones monovalentes y, preferiblemente, dos canales de enjuague, cada uno unido por un electrodo y una membrana de intercambio de aniones y proporcionado adyacente al primer y cuarto canal de flujo, en donde el primer canal está unido por una membrana de intercambio de aniones y la membrana de intercambio de cationes monovalentes, y en donde el cuarto canal está unido por una membrana de intercambio de aniones y la membrana de intercambio de aniones monovalentes;
- 25 - una unidad para la recuperación de N, en donde una entrada de dicha unidad está conectada a una salida del segundo canal de flujo y a una salida del tercer canal de flujo; y
- 30 - opcionalmente, un concentrador, en donde una entrada de dicho concentrador está conectada a una salida de la unidad para la recuperación de N, configurado para concentrar la corriente residual después de pasar a través del segundo canal de flujo y la unidad para la recuperación de N mediante la retirada de agua, permitiendo así obtener una corriente residual pobre en N concentrada, y en donde una salida de dicho concentrador está conectada a una entrada del primer y el cuarto canal de flujo, configurada para devolver al menos parte de la corriente residual pobre en N concentrada al sistema de EDBM de múltiples compartimentos.

Dicha unidad para la recuperación de N se configura

- 45 ° para retirar compuesto que comprende N de la corriente residual, permitiendo así obtener una corriente residual pobre en N;
- ° para separar al menos parte de la corriente residual pobre en N en una primera parte y una segunda parte;
- ° para devolver o reciclar al menos parte de la corriente residual pobre en N al sistema de EDBM de múltiples compartimentos mientras
- 50 - se retiran iones monovalentes de la primera parte de la corriente residual pobre en N, opcionalmente concentrada, al poner en contacto dicha corriente residual pobre en N, opcionalmente concentrada, con un medio de extracción de iones monovalentes; y
- se retiran aniones monovalentes de la segunda parte de la corriente residual pobre en N, opcionalmente concentrada, al poner en contacto dicha corriente residual pobre en N, opcionalmente concentrada, con la membrana de intercambio de aniones monovalentes.

5 En algunas realizaciones preferidas, la unidad para la recuperación de N es una unidad de interruptor de membrana que tiene un primer y un segundo compartimento, en donde una entrada del primer compartimento está conectada con la salida del segundo canal de flujo y en donde una salida del primer compartimento está conectada al concentrador, en donde una entrada del segundo compartimento está conectada con una salida del tercer canal del sistema de EDBM.

10 En algunas realizaciones preferidas, el concentrador es un sistema de destilación con membrana configurado para la concentración de la corriente residual después de pasar a través del segundo canal de flujo y la unidad para la recuperación de N, y en donde el sistema está configurado para reciclar el agua retirada de la corriente residual en el concentrador al tercer canal de flujo.

15 En algunas realizaciones preferidas, el sistema comprende además una unidad cristalizadora configurada para recuperar P y K a través de cristalización a partir de una corriente residual concentrada, en donde la entrada de la unidad cristalizadora está conectada a la salida del concentrador y la salida de la unidad cristalizadora está conectada al primer y al cuarto canal de flujo. Según un tercer aspecto, la presente invención se refiere al uso del sistema según el segundo aspecto, o sus realizaciones, para la recuperación de N, y opcionalmente P y/o K, de una corriente residual líquida, preferiblemente una corriente residual líquida que comprende orina, excreciones y/o agua residual.

20 Los inventores han encontrado sorprendentemente que estos métodos y sistemas ajustan el pH al generar iones  $H^+$  y  $OH^-$  in situ, sin introducir nuevas sustancias no deseadas. Por otra parte, el pH se puede cambiar cambiando parámetros del procedimiento en lugar de realizando cambios infraestructurales. No son necesarios tanques separados de NaOH y/o HCl, mejorando de ese modo la seguridad y eliminando la adición de iones  $Na^+$  y  $Cl^-$  no deseados a la corriente.

25 La división y el reciclado de la corriente residual pobre en N elimina la necesidad de una corriente adicional para transportar el exceso de iones. Esta corriente adicional sería indeseable e implica costes adicionales.

30 Los métodos y sistemas tienen poco o ningún peligro, muestran formación de incrustaciones limitada y tienen pocos gastos de capital.

El sistema permite la recuperación de  $NH_4^+/K^+$  de la corriente residual pobre en N, lo que permite una retirada adicional de N.

35 Los métodos y sistemas retiran sales monovalentes no deseadas presentes en la solución alimentada original. También es posible la generación in situ de HOCl para la limpieza del sistema sin adición de más productos químicos, o se puede realizar fácilmente a partir de una solución de NaCl de manejo seguro. Puesto que la solución de enjuague de los electrodos se puede usar como un agente de limpieza, no hay necesidad de soluciones de HOCl externas.

40 La membrana bipolar poco costosa evita superficies de electrodo costosas. Además, las membranas pueden ser selectivas y cambiarse cuando sea/sí es necesario.

La potencia aplicada permite una cinética más rápida. Proporcionar más pares de celdas permite un efecto más fuerte, mientras que no está limitado a la superficie del electrodo.

45 Por otra parte, los sistemas pueden ser modulares, dirigiéndose de ese modo a diferentes corrientes residuales y/o diferentes productos finales. Típicamente, la instalación no requiere cambios infraestructurales adicionales.

## BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

50 La **FIG. 1** ilustra un sistema según una realización de la invención, que se usaba para los experimentos de EDBM de la sección de ejemplos.

La **FIG. 2A** ilustra un apilamiento de EDBM según una realización de la invención, que se usaba para los experimentos con orina real.

55 La **FIG. 2B** ilustra un apilamiento de EDBM que comprende múltiples pares de celdas según una realización de la invención.

La **FIG. 3** ilustra el cambio de pH durante las pruebas sobre orina sintética.

60 La **FIG. 4** ilustra el cambio de la corriente y el voltaje aplicados durante las pruebas sobre orina sintética.

La **FIG. 5** ilustra el cambio en la composición iónica de las diversas soluciones usadas en los experimentos con orina sintética.

La FIG. 6 ilustra el cambio de pH durante los experimentos con orina real.

La FIG. 7 ilustra el voltaje y la corriente aplicados durante los experimentos con orina real.

5 La FIG. 8 ilustra el cambio en la concentración de iones principales en todas las corrientes probadas durante el experimento con orina real.

La FIG. 9 ilustra las membranas (de ánodo a cátodo) vírgenes antes de todos los experimentos

10 La FIG. 10 ilustra las membranas (solo las membranas, no los espaciadores) dobladas después de una primera ronda inicial con orina.

La FIG. 11 ilustra las membranas dobladas después de una segunda ronda final con orina real.

15 La FIG. 12 ilustra el ajuste del pH durante la Fase 1 del ejemplo 2.

La FIG. 13 ilustra el ajuste del pH durante la Fase 2 del ejemplo 2.

20 La FIG. 14 (A a C) ilustra el movimiento de iones a través del apilamiento de EDBM durante la Fase 1 del ejemplo 2.

La FIG. 15 (A a E) ilustra el movimiento de iones a través del apilamiento de EDBM y el interruptor de membrana externo durante la Fase 2 del ejemplo 2.

#### DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

25 Antes de que se describan los presentes métodos y sistemas, se ha de entender que esta invención no se limita a las unidades y los métodos o las combinaciones particulares descritos, puesto que estas unidades y métodos y combinaciones, por supuesto, pueden variar. Se ha de entender además que la terminología usada en la presente no está destinada a ser limitativa, puesto que el alcance de la presente invención estará limitado solamente por las reivindicaciones adjuntas.

30 Según se usan en la presente, las formas singulares "un", "uno(a)", y "el/la" incluyen referencias tanto singulares como plurales a menos que el contexto dicte claramente otra cosa.

35 Los términos "que comprende", "comprende" y "comprendido por", según se usan en la presente, son sinónimos con "que incluye", "incluye" o "que contiene", "contiene", y son inclusivos o abiertos y no excluyen miembros, elementos o etapas del método no citados adicionales. Será apreciable que los términos "que comprende", "comprende" y "comprendido por", según se usan en la presente, comprenden los términos "que consiste en", "consiste" y "consiste en".

40 La referencia a intervalos y puntos extremos numéricos incluye todos los números y fracciones incorporados dentro de los intervalos respectivos, así como los puntos extremos citados.

45 Mientras que los términos "uno o más" o "al menos uno", tales como uno o más o al menos un miembro de un grupo de miembros, son claros de por sí, a modo de ejemplificación adicional, el término abarca entre otras cosas uno cualquiera de dichos miembros, o dos o más cualesquiera de dichos miembros, tales como, p. ej., cualesquiera  $\geq 3$ ,  $\geq 4$ ,  $\geq 5$ ,  $\geq 6$  o  $\geq 7$ , etc. de dichos miembros, y hasta la totalidad de dichos miembros.

50 A menos que se defina otra cosa, todos los términos usados al divulgar la invención, incluyendo los términos técnicos y científicos, tienen el significado que es entendido comúnmente por un experto normal en la técnica a la que pertenece esta invención. A modo de guía adicional, se incluyen definiciones de los términos para apreciar mejor las enseñanzas de la presente invención.

55 En los siguientes pasajes, se definen con más detalle diferentes aspectos de la invención. Cada aspecto así definido se puede combinar con cualquier otro aspecto o aspectos a menos que se indique claramente lo contrario. En particular, cualquier particularidad indicada como preferida o ventajosa se puede combinar con cualquier otra particularidad o particularidades indicadas como preferidas o ventajosas.

60 La referencia a lo largo de esta memoria descriptiva a "una realización" significa que una particularidad, estructura o característica descrita en relación con la realización está incluida en al menos una realización de la presente invención. Así, las apariciones de la expresión "en una realización" en diversos lugares a lo largo de esta memoria descriptiva no necesariamente se refieren totalmente a la misma realización, pero pueden. Por otra parte, las particularidades, estructuras o características particulares se pueden combinar de cualquier modo adecuado, como será evidente para un experto en la técnica a partir de esta divulgación, en una o más realizaciones. Por otra parte, aunque algunas

realizaciones descritas en la presente incluyen algunas pero no otras particularidades incluidas en otras realizaciones, se entiende que las combinaciones de particularidades de diferentes realizaciones están dentro del alcance de la invención, y forman diferentes realizaciones, como se entenderá por los expertos en la técnica. Por ejemplo, en las reivindicaciones adjuntas, cualquiera de las realizaciones reivindicadas se puede usar en cualquier combinación.

5 En la presente descripción de la invención, se hace referencia a los dibujos adjuntos que forman parte de la misma, y en los que se muestran solamente a modo de ilustración de realizaciones específicas en las que se puede poner en práctica la invención. Los números de referencia entre paréntesis y/o en negrita unidos a los elementos respectivos meramente ejemplifican los elementos a modo de ejemplo, con lo que no se pretende limitar los elementos respectivos.

10 Se ha de entender que se pueden utilizar otras realizaciones y se pueden realizar cambios estructurales o lógicos sin apartarse del alcance de la presente invención. Por lo tanto, la siguiente descripción detallada no se debe tomar en sentido limitativo, y el alcance de la presente invención está definido por las reivindicaciones adjuntas.

15 El método o los métodos y el sistema o los sistemas actualmente descritos se dirigen a uno o más problemas de la técnica descritos anteriormente.

Según un primer aspecto, la presente invención se refiere a un método para la recuperación de N de una corriente residual líquida que comprende un compuesto que comprende N, preferiblemente una corriente residual líquida que comprende orina, excreciones y/o agua residual, comprendiendo dicho método hacer pasar dicha corriente residual a través de un sistema de membrana bipolar de electrodiálisis de múltiples compartimentos (EDBM). El sistema de EDBM comprende un ánodo, un cátodo, una membrana bipolar, al menos una membrana de intercambio de cationes, preferiblemente monovalentes, al menos una membrana de intercambio de aniones, preferiblemente monovalentes. El sistema de EDBM comprende al menos cuatro canales de flujo que comprenden un primer canal de flujo proporcionado en el lado anódico del sistema de EDBM y unido por una membrana de intercambio de cationes monovalentes, un segundo canal de flujo unido por la membrana de intercambio de cationes monovalentes y el lado productor de OH de una membrana bipolar, y que tiene una entrada para proporcionar la corriente residual líquida al segundo canal de flujo, un tercer canal de flujo, unido por el lado productor de H<sup>+</sup> de una membrana bipolar y una membrana de intercambio de aniones monovalentes, y un cuarto canal de flujo, proporcionado en el lado catódico del sistema de EDBM y unido por la membrana de intercambio de aniones monovalentes. El método comprende las etapas de:

20

25

30

(a) incrementar el pH de la corriente residual líquida y la transferencia de cationes monovalentes al poner en contacto dicha corriente residual líquida simultáneamente con el lado productor de OH<sup>-</sup> de la membrana bipolar y con una membrana de intercambio de cationes monovalentes del sistema de EDBM de múltiples compartimentos, obteniendo así una corriente residual líquida de pH ajustado;

35 (b) retirar el compuesto que comprende N de la corriente residual líquida de pH ajustado, obteniendo de ese modo una corriente residual pobre en N;

(c) opcionalmente, concentrar la corriente residual pobre en N a través de la retirada de agua, preferiblemente mediante un sistema de destilación con membrana, obteniendo de ese modo una corriente residual pobre en N concentrada;

40 (d) separar al menos parte de la corriente residual pobre en N, opcionalmente concentrada, en una primera parte y una segunda parte; y,

(e) devolver o reciclar al menos parte de la corriente residual pobre en N, opcionalmente concentrada, al sistema de EDBM de múltiples compartimentos, mientras:

45 (i) se retiran los iones monovalentes transferidos en la etapa (a) de la primera parte de la corriente residual pobre en N, opcionalmente concentrada, preferiblemente al poner en contacto dicha corriente residual pobre en N, opcionalmente concentrada, con un medio de extracción de iones monovalentes, preferiblemente una membrana de intercambio de cationes monovalentes; y

50 (ii) se retiran aniones monovalentes, preferiblemente Cl<sup>-</sup>, de la segunda parte de la corriente residual pobre en N, opcionalmente concentrada, al poner en contacto dicha corriente residual pobre en N, opcionalmente concentrada, con una membrana de intercambio de aniones monovalentes.

Las etapas (a) y (e) trabajan en combinación, puesto que los iones elegidos (p. ej. NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, etc.) se retiran de la corriente pobre en N (concentrada) o la corriente pobre en N-P-K (concentrada) hacia la corriente residual líquida.

55 La recuperación de N se puede realizar a través de la recuperación de un compuesto que contiene N. La recuperación no se limita a ninguna forma específica de compuesto que contiene N; se puede usar adecuadamente cualquier forma

de N o compuesto que contiene N con la condición de que su recuperación sea posible usando el método y/o sistema descrito en la presente. Compuestos que contienen N adecuados pueden incluir: amoníaco o compuestos que contienen amonio, aminas volátiles tales como trietilamina (Et3N), monoetilamina (MEA), y similares, isobutilidurea, isobutilidendiurea (IBDU), urea, etc., y/o sus combinaciones. La última lista de compuestos ejemplares se debe considerar no limitativa.

Según se usa en la presente, un "medio de extracción de iones monovalentes" se refiere a un dispositivo o sistema que sea sustancialmente permeable a cationes monovalentes incluyendo protones, menos permeable a cationes metálicos multivalentes y sustancialmente impermeable a aniones (ya sean multivalentes o monovalentes). Se puede alcanzar selectividad para la extracción de cationes monovalentes de una corriente residual pobre en N opcionalmente concentrada, por ejemplo, mediante la aplicación de un campo eléctrico adecuadamente fuerte sobre un medio de extracción de iones que tenga propiedades monovalentes adecuadas. El medio de extracción de iones monovalentes puede comprender una membrana de intercambio de cationes monovalentes.

Según se usa en la presente, una "membrana de intercambio de cationes monovalentes" se refiere a una membrana de intercambio de cationes sustancialmente permeable a cationes monovalentes incluyendo protones, menos permeable a cationes metálicos multivalentes y sustancialmente impermeable a aniones (ya sean multivalentes o monovalentes). "Sustancialmente permeable" en el contexto de las membranas de intercambio de cationes monovalentes se refiere a que la relación de permeabilidad de cationes monovalentes a cationes multivalentes sea mayor de 1, y preferiblemente sea mayor de 10. La extracción selectiva de cationes monovalentes se puede asegurar mediante una combinación de un campo eléctrico aplicado junto con las propiedades monovalentes de una membrana de intercambio de cationes monovalentes. Preferiblemente, la membrana de intercambio de cationes es una membrana de intercambio de cationes monovalentes. Según se usa en la presente, una "membrana de intercambio de aniones monovalentes" se refiere a una membrana de intercambio de aniones sustancialmente permeable a aniones monovalentes, menos permeable a aniones multivalentes y sustancialmente impermeable a cationes (ya sean multivalentes o monovalentes). "Sustancialmente permeable" en el contexto de las membranas de intercambio de aniones monovalentes se refiere a que la relación de permeabilidad de aniones monovalentes a aniones multivalentes sea mayor de 1, y preferiblemente sea mayor de 10. La extracción selectiva de aniones monovalentes se puede asegurar mediante una combinación de un campo eléctrico aplicado junto con las propiedades monovalentes de una membrana de intercambio de aniones monovalentes. Preferiblemente, la membrana de intercambio de aniones es una membrana de intercambio de aniones monovalentes.

Según se usa en la presente, una "membrana bipolar" se refiere a una membrana que comprende una capa permeable a aniones y una capa permeable a cationes. Cuando se use junto con un campo eléctrico, una membrana bipolar puede disociar eficazmente una molécula de agua en un protón y un ion hidroxilo.

La presente invención se refiere a un método para la recuperación de N de una corriente residual líquida. La corriente residual líquida es preferiblemente una corriente de orina, una corriente (p. ej. agua) que comprende excreciones (p. ej. heces, estiércol, digestato, fertilizante), o agua residual (concentrada), por ejemplo, agua residual municipal (p. ej. de alcantarillado, séptica) y/o industrial (p. ej. industria de alimentos y piensos, agricultura, minería, etc.); más preferiblemente orina, tal como orina humana o animal; lo más preferiblemente orina humana.

Este método es inespecífico e independiente del tipo o la fuente de una corriente residual con la condición de que la corriente sea líquida (es decir, tenga propiedades fluidas) y su composición comprenda N, y opcionalmente K y P. El N, el K y el P pueden estar presentes cada uno en concentraciones bajas, es decir menores de como mucho 100 mg/l, por ejemplo 25 mg/l, 50 mg/l, 75 o 99 mg/l; en concentraciones intermedias, es decir entre al menos 100 mg/l y como mucho 10000 mg/l, por ejemplo 500 mg/l, 1000 mg/l, 2500 mg/l, 5000 mg/l o 7500 mg/l; o en concentraciones altas, es decir mayores de al menos 10000 mg/l, por ejemplo 15000 mg/l, 25000 mg/l o 50000 mg/l. Alternativamente, el N (y opcionalmente K y P) también puede estar presente en concentraciones variables, tales como una concentración baja de P, por ejemplo 50 mg/l de P, una concentración intermedia de N, por ejemplo 1000 mg/l de N, y una concentración alta de K, por ejemplo 10000 mg/l de K.

El término "corriente residual" según se usa en la presente se refiere a agua (residual) que ha sido afectada adversamente en calidad por influencia de seres humanos o animales. En algunas realizaciones, la corriente residual comprende materia (orgánica) descargada de un cuerpo biológico, tal como una bacteria, un animal o un ser humano. La materia orgánica puede tener una forma sólida o semilíquida tal como heces, estiércol, digestato de digestores anaeróbicos, o ser completamente líquida, tal como orina. La corriente residual puede ser agua residual (todavía) no sometida a nitrificación/desnitrificación, tal como agua residual doméstica. En otras realizaciones, la corriente residual comprende sustancias inutilizables o no deseadas (p. ej. subproducto o productos residuales industriales) que estén completamente o parcialmente disueltas, tales como cenizas volantes suspendidas o disueltas, aguas residuales de la producción industrial de alimentos y piensos o la agricultura, otros productos químicos potencialmente nocivos para la salud humana. Se apunta además que, aunque se prefieren corrientes líquidas para el presente método, la mayoría de las formas sólidas (p. ej. grumos, suspensiones) también se pueden hacer suficientemente líquidas a través de disolución o mezcladura con un disolvente adecuado, tal como agua.

En algunas realizaciones preferidas, la corriente residual es una corriente de orina, o es una corriente que comprende excreciones (p. ej. heces, estiércol, digestato, fertilizante), o es agua residual (concentrada), por ejemplo, agua residual municipal (p. ej. de alcantarillado, séptica) y/o es agua residual industrial (p. ej. industria de alimentos y piensos, agricultura, minería).

5 En algunas realizaciones preferidas, la corriente residual es orina, más preferiblemente orina humana o animal; lo más preferiblemente orina humana. La orina tiene una concentración de fosfato muy superior que el agua fangosa, permitiendo un procedimiento más simple y menos costoso para la precipitación de fosfatos.

10 En algunas realizaciones, la corriente residual tiene una conductividad de al menos 200  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , y contiene al menos 0,1% en masa de N, más preferiblemente al menos 0,1% en masa de N, 0,05% en masa de P, lo más preferiblemente al menos 0,1% en masa de N, 0,05% en masa de P y 0,1% en masa de K.

15 Las composiciones preferidas para la orina no tienen restricciones sobre el pH o las concentraciones de sal.

Preferiblemente, la concentración de  $\text{NH}_4\text{-N}$  es al menos 50 mg de N/l

Las composiciones preferidas para la orina comprenden  $\text{Cl}^-$  y/o  $\text{SO}_4^{2-}$  en equivalentes molares con respecto a la concentración de  $\text{NH}_4\text{-N}$ .

20 Las composiciones preferidas para la solución de enjuague comprenden una solución de NaCl. Sin embargo, se puede utilizar cualquier solución salina no incrustante y no corrosiva. Se prefiere NaCl ya que en este caso se produce HOCl, que se puede utilizar como un agente limpiador para el apilamiento de EDBM.

25 En algunas realizaciones preferidas, antes de la etapa a), preferiblemente en donde la corriente residual es orina, la corriente residual se hidroliza. La presencia de N como  $\text{NH}_4^+$  es ventajosa cuando el N se recupera en instalaciones exteriores. Por ejemplo, la hidrólisis se puede asegurar al mezclar orina reciente con orina (parcialmente) hidrolizada y permitir 2 días de tiempo de contacto (mezcladas) a temperatura ambiente (25°C). La orina hidrolizada tiene un valor de pH típico de al menos 9, y tiene >90% de todo el N reducido presente bien como el ion amonio o bien como amoníaco gaseoso (disuelto); así el pH es más óptimo para el método y el N está presente como amoníaco. Adicionalmente o alternativamente, el método puede comprender etapas adicionales para mejorar el proceso de hidrólisis: añadir un catalizador de hidrólisis tal como ureasa (es decir enzima); calentar hasta una temperatura de 65°C o superior; permitir y/o promover el crecimiento bacteriano (natural) en un ambiente no estéril.

35 La corriente residual líquida comprende un compuesto que comprende N.

El término "compuesto" según se usa en la presente se refiere a una sustancia que consiste en átomos o iones de dos o más elementos diferentes en proporciones definidas ligados por enlaces químicos en una molécula. Por extensión, "compuesto que comprende N" se refiere así a un compuesto que comprende al menos un átomo de N, preferiblemente dos o más átomos de N. Ejemplos incluyen urea, isobutildiurea, ácido úrico, amoníaco, proteínas, aminoácidos, (N procedente de peces), y otros. En algunas realizaciones, el compuesto que comprende N es un compuesto de N unido orgánicamente; preferiblemente amoníaco, urea, isobutildiurea y/o una amina o un compuesto que contiene amina. Todos los compuestos listados se pueden medir a través del método de medición de Kjeldahl. En algunas realizaciones preferidas, el compuesto que comprende N es amoníaco.

45 De forma similar, un compuesto que comprende K comprende al menos un átomo de K, preferiblemente dos o más átomos de K. Ejemplos incluyen el ion potasio ( $\text{K}^+$ ), KCl,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KNO}_3$ , y otros. Un compuesto que comprende P comprende al menos un átomo de P, preferiblemente dos o más átomos de P. Ejemplos incluyen iones fosfato, (ortofosfato), ácido fosfórico, todos los tipos de sales de fosfato inorgánicas y orgánicas, y fosfatos unidos orgánicamente (p. ej. ADN, tensioactivos, etc.) y otros.

50 El método comprende preferiblemente la siguiente etapa:

(a) incrementar el pH de la corriente residual líquida y la transferencia de cationes monovalentes al poner el contacto dicha corriente residual líquida simultáneamente con el lado productor de  $\text{OH}^-$  de la membrana bipolar y con una membrana de intercambio de cationes monovalentes del sistema de EDBM de múltiples compartimentos, obteniendo así una corriente residual líquida de pH ajustado.

55 En algunas realizaciones, durante la etapa (a), el pH se incrementa hasta de al menos 7 a como mucho 14; preferiblemente de al menos 8 a como mucho 13, preferiblemente de al menos 9 a como mucho 12, lo más preferiblemente de al menos 10 a como mucho 11. El valor preferido de pH de 10 a 11 permite la retirada más eficaz de amoníaco debido a que el  $\text{NH}_3$  está presente en una concentración de más de 95%, por ejemplo 97% o 99%. Un incremento del pH permite que todo el  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$  esté presente como  $\text{NH}_3$ . A un pH 10, más de 95% está presente como  $\text{NH}_3$ , a pH 11 esto es más de 99%. Sin embargo, un incremento de pH adicional requiere más potencia para el apilamiento de EDBM sin tener una influencia significativa sobre la concentración de  $\text{NH}_3$ , y así la presión de vapor

requerida para la recuperación en el sistema de recuperación de N. Adicionalmente, un pH por encima de 11 reduce la pureza del producto recuperado en el sistema cristizador, ya que se producen más coprecipitados tales como  $Mg_3(PO_4)_2$ . Un pH menor de 10 reduce la presencia de  $NH_3$  y así la velocidad de retirada. Adicionalmente, un pH inferior reduce la recuperación de P y K en el cristizador, ya que a este pH inferior se produce una precipitación incompleta. Los inventores han encontrado que un pH en los intervalos anteriores, y preferiblemente entre 10 y 11, proporciona un equilibrio óptimo. Otros intervalos de pH adecuados incluyen: de al menos 8 a como mucho 14; de al menos 9 a como mucho 14; de al menos 10 a como mucho 14; de al menos 7 a como mucho 13; de al menos 9 a como mucho 13; de al menos 10 a como mucho 13; de al menos 7 a como mucho 12; de al menos 8 a como mucho 12; de al menos 10 a como mucho 12; de al menos 11 a como mucho 12; de al menos 7 a como mucho 11; de al menos 8 a como mucho 11; de al menos 9 a como mucho 11.

El método comprende preferiblemente la siguiente etapa:

(b) retirar el compuesto que comprende N de la corriente residual líquida de pH ajustado, obteniendo de ese modo una corriente residual pobre en N.

Esta retirada puede usar cualquier tipo de tecnología de retirada de N.

En algunas realizaciones, después de la etapa (b), la concentración de N en la corriente residual pobre en N es como mucho 100,0 mg/l; preferiblemente 75,0 mg/l; más preferiblemente 50,0 mg/l; lo más 25,0 mg/l; por ejemplo 20,0 mg/l; con la concentración total de N en la corriente residual medida utilizando el método de medición de Kjeldahl según ISO 5663:1984.

En algunas realizaciones, durante la etapa (b), se retira al menos 80,0% de N reducido (en el que el N tiene un estado de oxidación negativo); preferiblemente 90,0%; más preferiblemente 95,0%; lo más preferiblemente 98,0%; por ejemplo aproximadamente 99,0%; con el % basado en la cantidad total de N en la corriente residual medida utilizando el método de medición de Kjeldahl según ISO 5663:1984, que es un método para la determinación cuantitativa de nitrógeno orgánico en sustancias químicas como amoníaco.

En algunas realizaciones, después de la etapa (b), la corriente residual pobre en N comprende como mucho 0,01% en peso N, por ejemplo 0,009% en peso o 0,007% en peso; preferiblemente como mucho 0,005% en peso, por ejemplo 0,004% en peso o 0,002% en peso; más preferiblemente como mucho 0,001% en peso, por ejemplo 0,0009% en peso o 0,0007% en peso; lo más preferiblemente como mucho 0,0005% en peso, por ejemplo 0,0004% en peso, 0,0002% en peso, 0,0001% en peso o menos; basándose el % en peso en el peso total de la corriente residual pobre en N.

En algunas realizaciones preferidas, en la etapa (b), la corriente residual líquida de pH ajustado se pone en contacto con una solución receptora acidificada a través de una membrana para transferir el compuesto que comprende N a la solución receptora acidificada, preferiblemente en una unidad de interruptor de membrana.

El término "solución" se refiere en la presente a una mezcla líquida en la que el componente menor (es decir el soluto) está uniformemente distribuido dentro del componente principal (es decir el disolvente). El término "solución concentrada" se refiere en la presente a una solución con una concentración incrementada de soluto en comparación con la solución inicial (proporcionada), al contrario que una "solución pobre", que se refiere en cambio a una solución con una concentración disminuida de soluto.

La solución receptora acidificada puede ser un ácido inorgánico (p. ej. HCl,  $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$ ,  $H_2S$ ,  $HNO_3$ , etc.), cualquier ácido orgánico (ácido fórmico, acético, propiónico, oxálico, cítrico) o una solución que se pueda acidificar en el procedimiento de EDBM, que es cualquier tipo de solución acuosa. La solución receptora acidificada también puede ser agua. Típicamente, los aniones entran desde la orina de retorno; los protones entran desde la membrana bipolar en la EDBM.

Si se usa una solución neutra sin ninguna forma de capacidad tamponadora, entonces el compuesto que comprende N solo se puede recuperar hasta un cierto porcentaje, ya que la presión de vapor (la fuerza directriz en el sistema de retirada de N) será la misma a ambos lados de la membrana de destilación con membrana. Al acidificar esta solución, la presión de vapor en el lado ácido de la membrana se mantiene baja, permitiendo que se transporte más N a este lado.

La elección de elegir un ácido inorgánico u orgánico puede influir en el precio de mercado del producto final (solución acidificada que contiene el N), y como tal la rentabilidad del método.

En algunas realizaciones preferidas, la solución receptora acidificada comprende una corriente acuosa, que se recircula en el lado productor de  $H^+$  de la membrana bipolar y que captura simultáneamente los aniones monovalentes, preferiblemente  $Cl^-$ , retirados en la etapa (e) de la corriente residual pobre en N, opcionalmente concentrada. La ventaja de la solución acuosa usada en EDBM es que a) se puede usar cualquier tipo de solución acosa, b) no se tienen que pagar costes de transporte para transportar soluciones externas y c) no hay peligros para la seguridad.

## ES 2 916 460 T3

En algunas realizaciones preferidas, la corriente acuosa comprende agua recuperada de la corriente residual líquida de pH ajustado en la etapa (c). Esto elimina la necesidad de transportar una corriente acuosa diferente y proporciona un sistema completamente cerrado, sin necesidad de productos químicos externos.

- 5 En algunas realizaciones preferidas, el compuesto que comprende N retirado en la etapa (b) es amoníaco, que se recupera en la solución receptora acidificada como  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

El método comprende opcionalmente la siguiente etapa:

- 10 (c) opcionalmente, concentrar la corriente residual pobre en N a través de la retirada de agua, preferiblemente mediante un sistema de destilación con membrana, obteniendo de ese modo una corriente residual pobre en N concentrada.

15 Esta etapa permite la compatibilidad con sistemas existentes, por ejemplo según se describe en algunas realizaciones, la retirada de agua se realiza hasta que la retirada de agua sea al menos 50,0%; preferiblemente al menos 60,0%; más preferiblemente al menos 70,0%; lo más preferiblemente al menos 80,0%; en donde 100,0% es la cantidad total de agua presente en la corriente residual pobre en N. En algunas realizaciones, la etapa b. se realiza hasta que la retirada de agua sea al menos 50,0% y como mucho 99,0%; preferiblemente al menos 60,0% y como mucho 95,0%; más preferiblemente al menos 70,0% y como mucho 92,0%; lo más preferiblemente al menos 80,0% y como mucho 20 90,0%; en donde 100,0% es la cantidad total de agua presente en la corriente residual pobre en N.

25 Cuando esté presente esta etapa, se puede recuperar agua para la reutilización. Si las concentraciones de K y P del afluente son relativamente bajas, el concentrador puede incrementar esas concentraciones para permitir la recuperación más completa de K y P.

30 Cuando no esté presente esta etapa, el método preferiblemente está interconectado del mismo modo: del sistema de retirada de N de nuevo al sistema de EDBM (canal 1 y 4). No se esperan cambios significativos en el rendimiento de EDBM, sin embargo, debido al efecto beneficioso de la concentración sobre la etapa de cristalización (cinética más rápida). Una ventaja es que la demanda energética de la instalación total (sin concentrador) será inferior.

El método comprende la siguiente etapa:

- 35 (d) separar al menos parte de la corriente residual pobre en N, opcionalmente concentrada, en una primera parte y una segunda parte.

40 Separar la corriente en dos partes separadas permite tanto recuperar iones valiosos (es decir K,  $\text{NH}_4^+$ ) en la corriente residual líquida como recuperar aniones (es decir  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) en la corriente acidificada. Si esta corriente no se separa en dos partes, solo se puede cumplir una de estas operaciones. Adicionalmente, no dividir esta corriente tendrá el efecto de que la corriente de enjuague del electrodo se agotará a largo plazo, ya que los iones se están retirando continuamente de esta corriente.

45 En algunas realizaciones, al menos 10% en volumen de la corriente residual pobre en N, opcionalmente concentrada, se separa en una primera parte y una segunda parte, preferiblemente al menos 20%, preferiblemente al menos 30%, preferiblemente al menos 40%, preferiblemente al menos 50%, preferiblemente al menos 60%, preferiblemente al menos 70%, preferiblemente al menos 80%, preferiblemente al menos 90%, por ejemplo al menos 95%, por ejemplo al menos 98%, por ejemplo al menos 99%, por ejemplo aproximadamente 100%. Solo es posible la reutilización parcial de la corriente residual pobre en N ya que esta corriente pobre en N es muy rica en iones, particularmente cuando esté concentrada.

50 En algunas realizaciones, la corriente de separación en una primera parte y una segunda parte se realiza en una relación en volumen de 10:90 a 90:10, preferiblemente de 20:80 a 80:20, preferiblemente de 30:70 a 70:30, preferiblemente de 40:60 a 60:40, preferiblemente de 45:55 a 55:45, preferiblemente de 48:52 a 52:48, preferiblemente de 49:51 a 51:49, preferiblemente aproximadamente 50:50. Preferiblemente, están disponibles suficientes iones en ambas partes de la corriente pobre en N.

55 El método comprende preferiblemente la siguiente etapa:

(e) devolver o reciclar al menos parte de la corriente residual pobre en N, opcionalmente concentrada, al sistema de EDBM de múltiples compartimentos, mientras:

- 60 (i) se retiran los iones monovalentes transferidos en la etapa (a) de la primera parte de la corriente residual pobre en N, opcionalmente concentrada, preferiblemente al poner en contacto dicha corriente residual pobre en N, opcionalmente concentrada, con una membrana de intercambio de cationes monovalentes; y,

(ii) retirar aniones monovalentes, preferiblemente  $\text{Cl}^-$ , de la segunda parte de la corriente residual pobre en N, opcionalmente concentrada, al poner en contacto dicha corriente residual pobre en N, opcionalmente concentrada, con una membrana de intercambio de aniones monovalentes.

5 La retirada de iones monovalentes elegidos ( $\text{K}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ) incrementa adicionalmente la recuperación de estos iones. Para  $\text{NH}_4^+$ , esto significa que los iones  $\text{NH}_4^+$  se pueden transferir de nuevo a la corriente residual líquida, después de lo cual se pueden recuperar a la corriente residual acidificada. Para  $\text{K}^+$ , esto significa que la relación K:P es superior en el cristizador, y como tal se puede esperar menos coprecipitación.

10 En algunas realizaciones preferidas, el método comprende además la etapa de recuperar P y/o K de dicha corriente residual pobre en N, opcionalmente concentrada, obteniendo así una corriente residual pobre en N-P-K, opcionalmente concentrada. Preferiblemente, esta retirada se produce a través de cristalización, por ejemplo con un agente de nucleación, preferiblemente mediante la adición de iones Mg. El término "agente de nucleación" según se usa en la presente se refiere a una sustancia usada para modificar las propiedades de una solución al promover la nucleación para crear un sólido a partir de una solución. El sólido formado se denomina el 'precipitado'; el producto químico que hace que el sólido se forme se denomina el 'precipitante'. Ejemplos de agentes de nucleación (precipitantes) adecuados para el presente método incluyen  $\text{MgCl}_2$  o  $\text{MgO}$ . Ejemplos de compuestos que comprenden K/P (precipitados) adecuados para el presente método incluyen estruvita potásica.

20 En algunas realizaciones preferidas, la etapa de recuperación de P y/o K se realiza después de la etapa (c) mediante la adición de  $\text{MgCl}_2$  y la recuperación posterior de cristales de estruvita K. En algunas realizaciones preferidas, en la etapa (e) al menos parte de la corriente residual pobre en N-P-K, opcionalmente concentrada, se devuelve al sistema de EDBM de múltiples compartimentos.

25 En algunas realizaciones, la recuperación de P se realiza hasta que la solución concentrada contenga una concentración de P de al menos 50 mg/l, por ejemplo 75 mg/l o 90 mg/l; preferiblemente al menos 100 mg/l, por ejemplo 250 mg/l, 500 mg/l o 750 mg/l; más preferiblemente 1000 mg/l, por ejemplo 2500 mg/l, 5000 mg/l o 7500 mg/l; lo más preferiblemente 10000 mg/l, por ejemplo 12000 mg/l, 13000 mg/l o 15000 mg/l. En algunas realizaciones, la retirada de K se realiza hasta que la solución concentrada contenga una concentración de K de al menos 100 mg/l, por ejemplo 200 mg/l, 300 mg/l o 400 mg/l; preferiblemente al menos 500 mg/l, por ejemplo 600 mg/l, 750 mg/l o 900 mg/l; más preferiblemente al menos 1000 mg/l, por ejemplo 1250 mg/l, 1500 mg/l o 1750 mg/l; lo más preferiblemente al menos 10000 mg/l, por ejemplo 11000 mg/l, 12000 mg/l o 15000 mg/l. La concentración mínima de 50 mg/l proporciona que el método sea capaz de producir suficiente producto que contenga suficiente K y P. Al incrementar la concentración, se puede producir más cantidad de producto con calidad similar o mejor, los productos residuales (efluentes) pueden contener menos nutrientes totales (reduciendo los costes asociados) y el procedimiento de precipitación puede producir más compuestos que comprenden K/P por unidad de tiempo; la concentración superior se puede elevar con la condición de que las propiedades del líquido (p. ej. la viscosidad) permanezcan inalteradas.

40 En algunas realizaciones preferidas, el agente de nucleación en la etapa c. es un compuesto que comprende Mg; más preferiblemente el agente de nucleación es  $\text{MgCl}_2$  y/o  $\text{MgO}$ ; lo más preferiblemente el agente de nucleación es una solución concentrada de  $\text{MgCl}_2$  y/o  $\text{MgO}$ . Alternativamente, se podría usar un electrodo de magnesio sacrificial, así como cualquier solución que contenga iones Mg en una concentración por encima de 1,0 g/l, por ejemplo agua residual o una solución de otras sales de Mg, o un sólido que, cuando se disuelva en un disolvente, libere iones  $\text{Mg}^{2+}$ . Sin embargo, se prefieren  $\text{MgO}$  y/o  $\text{MgCl}_2$  debido a que estas sales se disuelven bien y liberan suficientemente iones  $\text{Mg}^{2+}$ , así como (en el caso del  $\text{MgO}$ ) proporcionan iones  $\text{OH}^-$  para incrementar el pH. Según esto,  $\text{MgO}$  y/o  $\text{MgCl}_2$  mejoran adicionalmente la precipitación de un compuesto que contiene K/P. Otra alternativa es una celda electroquímica que pueda proporcionar reacciones de semicelda.

50 En algunas realizaciones, la concentración de  $\text{Mg}^{2+}$  que se añade en la solución concentrada es al menos 1,0 g/l, por ejemplo 2,0 g/l, 3,0 g/l o 4,0 g/l; preferiblemente al menos 5,0 g/l, por ejemplo 6,0 g/l, 7,5 g/l o 9,0 g/l; más preferiblemente al menos 10,0 g/l, por ejemplo 20,0 g/l, 30,0 g/l o 40,0 g/l; lo más preferiblemente al menos 50,0 g/l, por ejemplo 60,0 g/l, 75,0 g/l o 100,0 g/l. Proporcionar una concentración mínima de Mg de 1,0 g/l permite la precipitación suficiente de un compuesto que contiene K/P para producir suficiente producto que contiene K y P. Al incrementar la concentración de  $\text{Mg}^{2+}$  se puede producir más cantidad de producto, así, la concentración superior se puede elevar con la condición de las propiedades del líquido permanezcan inalteradas (p. ej. viscosidad). Por lo tanto, un agente de nucleación que contenga una concentración muy alta de Mg es el que mejor funciona, ya que contribuye muy poco al volumen y como tal no diluye la solución concentrada.

60 En algunas realizaciones, la velocidad de dosificación promedio de concentración de Mg añadida a la solución concentrada se ajusta a la concentración de P en la solución concentrada medida usando el método de Scheel según Scheel K.C. (1936) según se publica en Anal. Chem. 105, 256-269.

Preferiblemente, la velocidad de dosificación promedio de concentración de Mg es de al menos 1,0  $\text{mg} \times \text{mol Mg}^{2+}$  por mol de P a como mucho 1,5  $\text{mg} \times \text{mol de Mg}^{2+}$  por mol de P; preferiblemente de al menos 1,1  $\text{mg} \times \text{mol de Mg}^{2+}$  por mol de P a como mucho 1,4  $\text{mg} \times \text{mol de Mg}^{2+}$  por mol de P, por ejemplo 1,2  $\text{mg} \times \text{mol de Mg}^{2+}$  por mol de P o 1,3  $\text{mg} \times \text{mol}$

de  $Mg^{2+}$  por mol de P. Cuando la concentración de P se determina mediante el método de Scheel, el Mg se debe añadir preferiblemente en cantidades equimolares al P tratado en menos de una hora. Ventajosamente, al menos 1,0  $mg \times mol$  de  $Mg^{2+}$  por mol de P se dosifica usando la solución de Mg, de otro modo la concentración de Mg puede ser demasiado baja para producir todo el compuesto de K/P posible a partir de los K y P disponibles. Sin embargo, cuando se dosifica más de 1,5  $mg \times mol$  de  $Mg^{2+}$  por mol de P, la alta concentración de  $Mg^{2+}$  puede iniciar la coprecipitación de fosfatos de Mg no deseados, impidiendo así la precipitación de un compuesto que comprende K/P.

Alternativamente, se puede obtener otro compuesto que comprende K/P, aunque con una eficacia química o funcional reducida. Alternativas incluyen  $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ , que se puede precipitar si la retirada de amoníaco en la etapa b. es incompleta; o  $Mg_3(PO_4)_2 \cdot xH_2O$ , que se puede precipitar en ausencia de iones potasio; o  $CaKPO_4 \cdot xH_2O$  y/o fosfatos cálcicos, que se pueden precipitar si en lugar de una fuente de Mg se utiliza una fuente de Ca. Sin embargo, la solubilidad máxima del compuesto que comprende Mg/P debe ser preferiblemente 1 g/l o se puede perder demasiado P al efluente. También es posible una combinación del último con un compuesto que comprende K/P.

En algunas realizaciones preferidas, el método comprende además la etapa de enjuagar los electrodos con una solución de enjuague, preferiblemente en donde la solución de enjuague comprende NaCl, que se recircula entre el ánodo y el cátodo, y preferiblemente generar NaOCl en dicha solución de enjuague. Esta solución se puede usar para limpiar los otros compartimentos de la instalación, ya que tiene un fuerte efecto bactericida y oxidativo. Se prefiere limpiar eficazmente las superficies para mantener el sistema en funcionamiento durante períodos prolongados. La ventaja es que este procedimiento se produce simultáneamente con todos los otros procedimientos, y, como tal, esto hace más valiosa la configuración general.

En algunas realizaciones preferidas, la corriente residual líquida, preferiblemente la corriente residual líquida que comprende orina, se filtra antes de la etapa (a), preferiblemente para retirar materia en partículas. La materia en partículas también comprende sales que pueden precipitar durante un incremento de pH (p. ej.  $CaCO_3$ ) así como materia orgánica disuelta que puede conducir a crecimiento bacteriano. Esta etapa tiene las ventajas de que existe menos bloqueo (y por consiguiente tiempo de inactividad), menos mantenimiento (y por consiguiente tiempo de inactividad), menor viscosidad y así mayor corriente iónica, menos limpieza necesaria y un riesgo reducido de fallo del procedimiento debido a destrucción de la membrana (si se presentan zonas muertas debido a la presencia de capas de incrustaciones).

En algunas realizaciones, un voltaje por unidad repetitiva de celdas (típicamente una combinación de AEM/CEM/BPM/MAEM) es como mucho 4 V por unidad repetitiva de celdas colocadas en serie. Este voltaje puede ser superior cuando se colocan más celdas en paralelo; donde son posibles hasta 200 V.

En algunas realizaciones, el método comprende la etapa de retirar residuo de la corriente residual líquida, preferiblemente después de hacer pasar dicha corriente residual al menos una vez a través del sistema de EDBM configurado para realizar el método de recuperación de N. La retirada se puede realizar después de hacer pasar dicha corriente residual una pluralidad de veces a través del sistema, tal como dos o tres veces, para incrementar adicionalmente la retirada de cationes y/o aniones, preferiblemente monovalentes. Un ejemplo de trabajo genérico de un método según una realización de la invención se detalla posteriormente, y se ilustra en la **FIG. 2A**.

La orina entra en el sistema de EDBM, y se pone en contacto con la corriente residual pobre en N-P-K (concentrada) que se ha sometido tanto a tecnología de retirada de N (preferiblemente destilación con membrana) como a tecnología de retirada de P-K (preferiblemente cristalización) opcional por medio de una membrana de intercambio de cationes monovalentes en el sistema de EDBM. Esta membrana permite el paso de: posibles  $NH_4$ , Na y K restantes.

Después de esto, la orina, que se ha enriquecido con  $NH_4$ , Na y K, pasa a la tecnología de retirada de N (preferiblemente destilación con membrana), y posteriormente a una posible etapa de concentración, y después de eso a la tecnología de retirada de K-P (preferiblemente cristalización). Finalmente, esta corriente residual pobre en N-P-K (concentrada) se divide a continuación en 2 corrientes separadas y se envía de nuevo al sistema de EDBM: una parte se envía para ponerse en contacto con la orina para recuperar  $NH_4$ , Na y K, todavía presentes en esta corriente residual; y una parte se pone en contacto con la corriente ácida que se usa en la destilación con membrana (retirada de N) por medio de una membrana de intercambio de aniones, para transferir  $Cl^-$  como un ion conjugado para la producción de  $H^+$  de la membrana bipolar.

Según un segundo aspecto, la presente invención se refiere a un sistema adecuado para el uso en el método según el primer aspecto, o sus realizaciones. Por lo tanto, la presente invención también se refiere a un sistema para la recuperación de N, y opcionalmente P y/o K, de una corriente residual líquida, preferiblemente una corriente residual líquida que comprende orina. La recuperación de N y opcionalmente P y/o K se puede realizar a través de la recuperación de un compuesto que contiene N, y opcionalmente un compuesto que contiene P y/o K. La recuperación no se limita a ningún compuesto específico con la condición de que su recuperación sea posible usando el sistema descrito en la presente.

El sistema comprende:

- 5 - un sistema de membrana bipolar de electrodiálisis de múltiples compartimentos (EDBM), que comprende un ánodo y un cátodo, un primer canal de flujo, proporcionado en el lado anódico del sistema de EDBM y unido por una membrana de intercambio de cationes monovalentes, un segundo canal de flujo, unido por la membrana de intercambio de cationes monovalentes y el lado productor de OH<sup>-</sup> de una membrana bipolar, que tiene una entrada para proporcionar la corriente residual líquida, preferiblemente la corriente residual líquida que comprende orina, al segundo canal de flujo; un tercer canal de flujo, unido por el lado productor de H<sup>+</sup> de una membrana bipolar y una membrana de intercambio de aniones monovalentes, y un cuarto canal de flujo, proporcionado en el lado catódico del sistema de EDBM y unido por la membrana de intercambio de aniones monovalentes y, preferiblemente, dos canales de enjuague, cada uno unido por un electrodo y una membrana de intercambio de aniones y proporcionado adyacente al primer y el cuarto canal de flujo, en donde el primer canal está unido por una membrana de intercambio de aniones y la membrana de intercambio de cationes monovalentes, y en donde el cuarto canal está unido por una membrana de intercambio de aniones y la membrana de intercambio de aniones monovalentes;
- 10
- 15 - una unidad para la recuperación de N, en donde una entrada de dicha unidad está conectada a una salida del segundo canal de flujo y a una salida del tercer canal de flujo; y
- opcionalmente, un concentrador, en donde una entrada de dicho concentrador está conectada a una salida de la unidad para la recuperación de N, configurado para concentrar la corriente residual después de pasar a través del segundo canal de flujo y la unidad para la recuperación de N mediante la retirada de agua, permitiendo así obtener una corriente residual pobre en N concentrada, y en donde una salida de dicho concentrador está conectada a una entrada del primer y el cuarto canal de flujo, configurada para devolver al menos parte de la corriente residual pobre en N concentrada al sistema de EDBM de múltiples compartimentos.
- 20

Dicha unidad para la recuperación de N está configurada

- 25 ° para retirar compuesto que comprende N de la corriente residual, permitiendo así obtener una corriente residual pobre en N;
- ° para separar al menos parte de la corriente residual pobre en N en una primera parte y una segunda parte;
- 30 ° para devolver o reciclar al menos parte de la corriente residual pobre en N al sistema de EDBM de múltiples compartimentos mientras
- se retiran iones monovalentes de la primera parte de la corriente residual pobre en N, opcionalmente concentrada, al poner en contacto dicha corriente residual pobre en N, opcionalmente concentrada, con un medio de extracción de iones monovalentes; y
- 35 - se retiran aniones monovalentes de la segunda parte de la corriente residual pobre en N, opcionalmente concentrada, al poner en contacto dicha corriente residual pobre en N, opcionalmente concentrada, con la membrana de intercambio de aniones monovalentes.

40 El sistema de EDBM comprende un ánodo, un cátodo, una membrana bipolar, al menos una membrana de intercambio de cationes y al menos una membrana de intercambio de aniones; y preferiblemente un medio de extracción de iones. El medio de extracción de iones puede comprender una membrana de intercambio de cationes.

45 En algunas realizaciones preferidas, el sistema de EDBM de múltiples compartimentos comprende un cátodo, un ánodo, un primer canal de flujo, proporcionado en el lado anódico del sistema de EDBM y unido por una membrana de intercambio de cationes monovalentes, un segundo canal de flujo, unido por la membrana de intercambio de cationes monovalentes y el lado productor de OH<sup>-</sup> de una membrana bipolar, un tercer canal de flujo, unido por el lado productor de H<sup>+</sup> de una membrana bipolar y una membrana de intercambio de aniones monovalentes, y un cuarto canal de flujo, proporcionado en el lado catódico del sistema de EDBM y unido por la membrana de intercambio de aniones monovalentes, y preferiblemente un medio de extracción de iones monovalentes. El sistema de EDBM también comprende dos canales de enjuague, cada uno unido por un electrodo y una membrana de intercambio de aniones y proporcionado adyacente al primer y el cuarto canal de flujo, en donde el primer canal está unido por una membrana de intercambio de aniones y la membrana de intercambio de cationes monovalentes, y en donde el cuarto canal está unido por una membrana de intercambio de aniones y la membrana de intercambio de aniones monovalentes. El medio de extracción de iones monovalentes puede comprender una membrana de intercambio de cationes monovalentes.

55

En algunas realizaciones, el sistema comprende:

- un sistema de membrana bipolar de electrodiálisis de múltiples compartimentos (EDBM), que comprende un ánodo y un cátodo, un primer canal de flujo, proporcionado en el lado anódico del sistema de EDBM y unido por una membrana de intercambio de cationes monovalentes, un segundo canal de flujo, unido por la membrana de intercambio de cationes monovalentes y el lado productor de OH<sup>-</sup> de una membrana bipolar, que tiene una entrada para proporcionar la corriente residual líquida, preferiblemente la corriente residual líquida que comprende orina, al segundo canal de flujo; un tercer canal de flujo, unido por el lado productor de H<sup>+</sup> de una membrana bipolar y una membrana de intercambio de aniones monovalentes, y un cuarto canal de flujo, proporcionado en el lado catódico del sistema de EDBM y unido por la membrana de intercambio de aniones monovalentes y, preferiblemente, dos canales de enjuague, cada uno unido por un electrodo y una membrana de intercambio de aniones y proporcionado adyacente a primer y el cuarto canal de flujo, en donde el primer canal está unido por una membrana de intercambio de aniones y la membrana de intercambio de cationes monovalentes, y en donde el cuarto canal está unido por una membrana de intercambio de aniones y la membrana de intercambio de aniones monovalentes, y preferiblemente un medio de extracción de iones monovalentes.

En algunas realizaciones preferidas, el ánodo es resistente al ataque por cloro con HOCl. En algunas realizaciones preferidas, tanto las membranas bipolares como las membranas de intercambio de iones son adecuadas tanto a pH alto (como mucho 12) como bajo (al menos 2).

En algunas realizaciones, el sistema comprende una unidad para la recuperación de N. Preferiblemente, una entrada de dicha unidad está conectada a una salida del segundo canal de flujo y a una salida del tercer canal de flujo (donde se produce el ácido que captura el compuesto de N).

En algunas realizaciones preferidas, la unidad para la recuperación de N es un interruptor de membrana que tiene un primer y un segundo compartimento, en donde una entrada del primer compartimento está conectada con la salida del segundo canal de flujo y en donde una salida del primer compartimento está conectada al concentrador, en donde una entrada del segundo compartimento está conectada con una salida del tercer canal del sistema de EDBM.

En algunas realizaciones, el sistema comprende un concentrador. Preferiblemente, una entrada de dicho concentrador está conectada a una salida de la unidad para la recuperación de N, configurada para concentrar la corriente residual después de pasar a través del segundo canal de flujo y la unidad para la recuperación de N mediante la retirada de agua, permitiendo así obtener una corriente residual pobre en N concentrada, y en donde una salida de dicho concentrador está conectada a una entrada del primer y el cuarto canal de flujo, configurada para devolver al menos parte de la corriente residual pobre en N concentrada al sistema de EDBM de múltiples compartimentos. Cuando no esté presente el concentrador, preferiblemente el método está interconectado del mismo modo: del sistema de retirada de N de nuevo al sistema de EDBM (canal 1 y 4).

En algunas realizaciones, el sistema comprende una unidad de retirada de agua configurada para concentrar la corriente residual pobre en N a través de la retirada de agua para obtener una solución concentrada. La unidad de retirada de agua puede retirar agua al aplicar un gradiente de presión de vapor; preferiblemente a través de residuos de baja calidad o calor solar. Preferiblemente, la unidad de retirada de agua es un dispositivo de destilación con membrana con entrehierro (AGMD). Ventajosamente, la unidad de retirada de agua se puede adaptar para utilizar cualquier configuración modular. Ventajosamente, la unidad de retirada de agua puede utilizar un tipo de membrana hidrófobo u omnífobo, lo que permite aumentar a escala fácilmente desde la producción a baja escala (~1 l/h) hasta gran escala (100 m<sup>3</sup>/h y superior). Adicionalmente o alternativamente, el agua se puede retirar utilizando ósmosis inversa utilizando cualquier tipo de membrana de ósmosis inversa comercial y tamaño de módulo, con la condición de que la retirada de sal sea suficiente. Típicamente, se pueden colocar cubetas tamponadoras entre los diferentes módulos y se puede utilizar cualquier tipo de bomba de desplazamiento comercial (p. ej. pistón, membrana, positiva).

En algunas realizaciones preferidas, el concentrador es un sistema de destilación con membrana configurado para la concentración de la corriente residual después de pasar a través del segundo canal de flujo y la unidad para la recuperación de N, y en donde el sistema está configurado para reciclar el agua retirada de la corriente residual en el concentrador al tercer canal de flujo.

En algunas realizaciones preferidas, el sistema comprende además una unidad cristalizadora configurada para recuperar P y K a través de cristalización desde una corriente residual concentrada, en donde la entrada de la unidad cristalizadora está conectada a la salida del concentrador y la salida de la unidad cristalizadora está conectada al primer y el cuarto canal de flujo.

En algunas realizaciones, el aparato comprende una unidad cristalizadora o unidad de cristalización configurada para añadir un agente de nucleación a la solución concentrada (etapa c) y precipitar un compuesto que comprende K/P de la solución concentrada. Preferiblemente, se añade una fuente de Mg para inducir la precipitación de un compuesto que comprende K/P. Idealmente, la unidad de cristalización es un reactor de tubo y pantalla o un reactor de lecho fluidizado con un flujo ascendente para inducir un crecimiento suficiente de compuesto que comprende K/P (cristal).

Los compuestos que comprenden K/P (como cristales) se recogen en una sección de recogida que puede estar situada en el fondo de la unidad. Ventajosamente, la sección de recogida se puede drenar bajo gravedad o expulsar por bombeo. El agua (limpia) puede salir a través de un vertedero de desbordamiento. La unidad de cristalización preferiblemente es de forma circular, pero si se desea puede ser rectangular, y contiene pantallas para inducir la sedimentación de los cristales. El flujo ascendente se puede inducir mediante una bomba o un propulsor. El reactor se puede aumentar a escala fácilmente desde una producción a baja escala (~1 l/h) hasta gran escala (100 m<sup>3</sup>/h y superior) al incrementar el tamaño del reactor, mientras se mantienen en su lugar las proporciones relativas.

5 En algunas realizaciones, el sistema comprende medios para bombear la corriente residual que comprende N desde un depósito de almacenamiento, tal como un recipiente, al aparato; o, alternativamente, directamente para bombear la corriente residual directamente desde la fuente de corriente residual. En algunas realizaciones preferidas, el aparato está configurado para aumentar a escala la producción desde una producción a baja escala (~1 l/h) hasta una a gran escala (100 m<sup>3</sup>/h y superior).

15 En algunas realizaciones, el sistema comprende una unidad de retirada de corriente residual configurada para la retirada de la corriente residual. La corriente residual se puede retirar después de que se alcance una recuperación suficiente de cationes y/o aniones, preferiblemente monovalentes, deseados. Adicionalmente o alternativamente, el sistema puede comprender un depósito de residuo para almacenar corriente residual. La corriente residual puede fluir al interior de dicho depósito o se puede bombear activamente al mismo. La corriente residual almacenada también se puede devolver al sistema en caso de que se desee una recuperación adicional de N.

20 Se detalla posteriormente un ejemplo de trabajo genérico de un sistema según una realización de la invención, y se ilustra en la **FIG. 1**.

25 El sistema consiste típicamente en un apilamiento de membranas electroquímicas que consiste en:

- un ánodo y un cátodo (sin material especificado);
- una membrana bipolar;
- una o varias membranas de intercambio de cationes y aniones; y
- una solución de alimentación que contiene compuestos elegidos en una mezcla compleja.

30 En algunas realizaciones, el sistema puede comprender un solo apilamiento de membranas electroquímicas; una realización ejemplar del cual se ilustra en la **FIG. 2A**.

En algunas realizaciones, el sistema puede comprender una pluralidad de apilamientos de membranas electroquímicas, consistiendo cada apilamiento en

- 35
- una membrana bipolar;
  - una o varias membranas de intercambio de cationes y aniones; y
  - una solución de alimentación que contiene compuestos elegidos en una mezcla compleja;

40 en donde el sistema comprende un ánodo y un cátodo (sin material especificado), que puede ser único para cada apilamiento o puede ser compartido por una pluralidad de apilamientos. Preferiblemente, se proporcionan un solo ánodo y un solo cátodo dispuestos en el primer apilamiento y el último apilamiento, respectivamente. La pluralidad de los apilamientos puede estar ordenada como unidades repetitivas en serie; una realización ejemplar de esto se ilustra en la **FIG. 2B**. No existe limitación sobre la cantidad de unidades repetitivas; por ejemplo, un sistema puede comprender 2 apilamientos, 3 apilamientos, 10 apilamientos, o más. Un sistema que comprende una pluralidad de apilamientos puede mejorar la recuperación de iones monovalentes y/o con mayor eficacia.

45 Preferiblemente, el sistema, que comprende preferiblemente al menos un apilamiento de membranas electroquímicas, se expande con uno o más (preferiblemente la totalidad) de los siguientes elementos:

- un interruptor de membrana (para la retirada económica de amoníaco de la solución de alimentación) un sistema de destilación con membrana (para la concentración de la solución de alimentación); y/o,
- 50 - una unidad cristalizadora (para la recuperación de fosfato y potasio a través de cristalización).

En un sistema ejemplar, la solución residual pasa a través del siguiente tratamiento cronológico:

- La solución de alimentación entra en el sistema de EDBM en el lado productor de  $\text{OH}^-$  de la membrana bipolar. Los iones monovalentes se retiran de la alimentación tratada concentrada a través de una membrana de intercambio de cationes (véase más adelante).
- 5 - La solución de alimentación tiene ahora una alta presión de vapor de amoníaco y se envía al lado del interruptor de membrana, donde se pone en contacto con la solución receptora acidificada. Esta solución receptora es inicialmente una corriente de agua del grifo/agua desionizada, que se recircula en el lado productor de  $\text{H}^+$  de la membrana bipolar. Los iones monovalentes ( $\text{Cl}^-$ ) se transportan a esta solución receptora desde la alimentación tratada concentrada, produciendo una solución de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .
- 10 - La solución de alimentación carece de amoníaco, y se envía al sistema de destilación con membrana para la concentración y la recuperación de agua desionizada (que se puede utilizar como solución receptora).
- La solución de alimentación concentrada se envía al cristizador, donde se añaden iones Mg (a través de dosificación de  $\text{MgCl}_2$ ), y se produce precipitación y sedimentación de estruvita K.
- 15 - La solución de alimentación concentrada tratada se recircula de nuevo al sistema de EDBM para recibir iones  $\text{Na}^+$  desde la corriente de alimentación y donar iones  $\text{Cl}^-$  a la solución receptora acidificada.
- La solución de enjuague del electrodo (ERS), que consiste en una solución de  $\text{NaCl}$ , se recircula sobre ambos electrodos y como tal contiene  $\text{HOCl}$  a través de semirreacción con el  $\text{Cl}^-$ . Esta solución se puede usar para limpiar membranas, espaciadores y más instalaciones cuando se produzcan incrustaciones.

20 El sistema de EDBM se puede cambiar fácilmente de tal modo que todas las soluciones se puedan acidificar (si es necesario para la estabilización - p. ej. para la recuperación de urea de la orina) o el pH se pueda incrementar. Las propiedades de electrodiálisis adicionales pueden servir para una salinización adicional si es necesario. Según un tercer aspecto, la presente invención se refiere al uso del sistema según el segundo aspecto, o sus realizaciones, para la recuperación de N, y opcionalmente P y/o K, de una corriente residual líquida, preferiblemente una corriente residual líquida que comprende orina.

25 Se podrían observar otros usos en el sector de la recuperación de nutrientes y recursos, tales como:

- recuperación de nutrientes de corrientes residuales de animales y seres humanos con altas cargas de nutrientes;
- recuperación de metales de residuos de minería, incluyendo extracción; y/o,
- recuperación mejorada de amoníaco de lavadores de gases.

30 La presente invención también se refiere al uso del sistema según el segundo aspecto, o sus realizaciones, para la recuperación de N, y opcionalmente P y/o K, de una corriente residual líquida procedente de la minería. El sistema puede proporcionar extracción ácida así como precipitación cáustica con, p. ej., sulfuros o sulfatos, un sistema que se utiliza, p. ej., en la minería del cobre. Otros ejemplos podrían incluir la minería del litio a partir de aguas residuales ricas en litio. Ventajas del uso de estas aguas residuales incluyen la ausencia de productos químicos peligrosos, p. ej. ácidos y bases inorgánicos, la necesidad reducida de superficie de electrodo (ya que un par de celdas se puede repetir hasta 50 veces), y la extracción selectiva de iones monovalentes si se desea.

## EJEMPLOS

### Ejemplo 1

40 Se realizaron varias pruebas en un sistema a escala de laboratorio que consistían en una electrodiálisis con un apilamiento de membrana bipolar y un interruptor de membrana, con corrientes de orina tanto sintética como real.

### Materiales y métodos

La configuración utilizada se representa en la FIG. 1, consistiendo en cuatro soluciones de alimentación, un apilamiento de EDBM acoplado a una fuente de electrones (fuente de electricidad de corriente continua) y un interruptor de membrana (procedimiento de separación con membrana de SATURN). Las soluciones se recircularon

utilizando bombas peristálticas Masterflex L/S (Cole-Palmer, EE. UU. de A.) a un caudal de 100 ml/min. Durante los primeros 10 minutos, las soluciones se recircularon sin un potencial en el apilamiento de EDBM, para permitir el equilibrado dentro del apilamiento de EDBM y para expulsar aire.

5 Experimentos con orina real: Enjuague: solución de NaCl 0,5 M, Orina concentrada: solución de orina concentrada 5x, orina: orina hidrolizada recogida de individuos sanos con la composición mostrada en la **Tabla**, de la que el pH se ajustaba hasta pH 10 antes del experimento (para asegurar que el lado ácido no alcance un valor de pH demasiado bajo para las membranas, ya que se produce una cantidad equivalente de protones e iones hidroxilo), ácido: inicialmente agua desionizada, el pH se ajusta durante el procedimiento. De todas las soluciones, se utilizó un volumen inicial de 1 l.

Experimentos con orina sintética: véase la composición en la Tabla 1.

### Apilamiento de EDBM y fuente de electrones

15 El apilamiento de EDBM se montó utilizando membranas proporcionadas por PCA GmbH (Alemania) según se muestra en la **FIG. 2A** (válido para los experimentos con orina real). Entre las membranas, se utilizó un espaciador electroconductor. En los experimentos con orina sintética, la membrana MCEM entre la orina y la orina concentrada era una membrana AEM. Sin embargo, debido a la difusión, el OH<sup>-</sup> se perdía hacia la orina concentrada y a continuación a la solución de enjuague, dificultando el procedimiento (véase más adelante). Cada una de las membranas utilizadas tenía una anchura y una longitud de 0,1 m. La fuente de electricidad de corriente continua (AFX 2930SB) utilizada era capaz de aportar hasta 30 V.

### Experimentos con orina sintética

Para los experimentos con orina sintética, se prepararon soluciones con una composición mostrada en la Tabla 1. Todos los productos químicos utilizados eran de calidad analítica.

25 **Tabla 1:** Composición de las soluciones utilizadas en los experimentos con orina sintética

Componente	Orina		Orina conc.		Agua amoniacal		ESO	
NaCl	4,6	g/l	46	g/l	0	g/l	0	g/l
NaSO <sub>4</sub>	2,3	g/l	23	g/l	0	g/l	0	g/l
CaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	0,65	g/l	6,5	g/l	0	g/l	0	g/l
KCl	1,78	g/l	17,8	g/l	0	g/l	0	g/l
Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> ·2H <sub>2</sub> O	0,65	g/l	6,5	g/l	0	g/l	0	g/l
Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0,02	g/l	0,2	g/l	0	g/l	0	g/l
C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub> O	1,1	g/l	11	g/l	0	g/l	0	g/l
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	3,29	g/l	32,9	g/l	0	g/l	0	g/l
NH <sub>4</sub> Cl	17,68	g/l	0,35	g/l	0	g/l	0	g/l
NaNO <sub>3</sub>	0	g/l	0	g/l	0	g/l	85	g/l
pH inicial	9,23	pH inicial	10	pH inicial	7			

### Experimentos con orina real

30 Para los experimentos con orina real, se recogió orina de varones sanos, con una composición como la mostrada en la Tabla 2. Se preparó orina concentrada mediante una concentración 5x usando una configuración de destilación con membrana (idéntica a la configuración de interruptor de membrana descrita posteriormente), con una temperatura de la orina de 50°C y una temperatura del agua desionizada fría de 20°C hasta que se alcanzaba una concentración 5x.

**Tabla 2:** Composición de las soluciones utilizadas en los experimentos con orina real

Componente	Orina		Orina conc.		Agua amoniacal	ESO	
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	3498	mg/l	5582	mg/l	0	mg/l	0 mg/l
Na <sup>+</sup>	5791	mg/l	8834	mg/l	0	mg/l	11500 mg/l
K <sup>+</sup>	1660	mg/l	4168	mg/l	0	mg/l	0 mg/l
Ca <sup>2+</sup>	46	mg/l	8	mg/l	0	mg/l	0 mg/l
Mg <sup>2+</sup>	77	mg/l	38	mg/l	0	mg/l	0 mg/l
Cl <sup>-</sup>	3406	mg/l	9112	mg/l	0	mg/l	17725 mg/l
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	345	mg/l	88	mg/l	0	mg/l	0 mg/l
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1072	mg/l	10670	mg/l	0	mg/l	0 mg/l
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	992	mg/l	956	mg/l	0	mg/l	0 mg/l
TOC	7	mg/l	4759	mg/l	0	mg/l	0 mg/l
pH inicial	9,4	pH inicial	9,7	pH inicial	7		

### Interruptor de membrana

5 La membrana utilizada para los experimentos con interruptor de membrana era una membrana de polietileno patentada por Aquastill en un módulo de membrana de PMMA construido a medida. La superficie activa de la membrana tenía una longitud de 0,25 m y una anchura de 0,05 m. La temperatura de la orina y las soluciones de agua amoniacal se controló usando un calentador sumergible de 1 kW en el lado de la orina (50°C, Polyscience, EE. UU. de A.) y una unidad de control de la temperatura de 2,2 kW en el lado del agua amoniacal (20°C, VWR, Bélgica) para asegurar una rápida transferencia del amoníaco a través de la membrana. Para la concentración de la orina humana (para producir la corriente de orina concentrada), se utilizó la misma configuración sin conexión con la configuración de EDBM. En el lado de la orina, se utilizó orina humana no concentrada, mientras que, en el lado del ácido, se utilizó una solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M. Durante este experimento, se midió el volumen de la orina y el experimento se detuvo tan pronto como se alcanzara un factor de concentración de 5.

### Mediciones

15 El pH se midió utilizando una sonda manual de pH (Consort, Bélgica). La temperatura de todas las soluciones se registró utilizando un electrodo Pt100 (Consort, Bélgica).

20 La concentración de Na, K, Ca y Mg se midió utilizando un Vista ICP-OES (Varian, EE. UU. de A.). El TOC se midió utilizando un TOC-Vcpn (Shimadzu, Japón). Las concentraciones de amonio se midieron en un AutoAnalyzer AA3 (BranLuebbe, Alemania) siguiendo el método del nitroprusiato. Todos los aniones se midieron en un cromatógrafo iónico Compact IC Flex 930 (Metrohm AG, Suiza).

### Resultados – Orina sintética

25 En la **FIG. 3** se muestra el cambio de pH durante el experimento con orina sintética. Se puede observar que el sistema es capaz de reducir el pH de la corriente ácida (agua amoniacal) hasta pH 2. Sin embargo, debido a la presencia de la AEM entre la corriente de orina y de orina concentrada y entre la solución concentrada y de enjuague del electrodo, los iones OH<sup>-</sup> están siendo transportados hacia el lado del ánodo, incrementando el pH de la solución de enjuague. Como tal, el pH de la corriente de orina no se podría incrementar más de pH 8,45. Para aliviar este problema, la membrana AEM entre la corriente de orina y orina concentrada se cambió por una membrana MCEM para la prueba con orina real. Alternativamente, también se podía utilizar una membrana CEM, sin embargo, preferiblemente no se utilizan membranas AEM o MAEM, puesto que permiten el paso de iones OH<sup>-</sup>. La ventaja de una membrana MCEM sobre una membrana CEM es que la mayoría de los cationes elegidos son iones monovalentes: K<sup>+</sup> y NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. Una CEM también podría permitir el paso de Mg<sup>2+</sup> y Ca<sup>2+</sup>, que típicamente no tiene ningún valor añadido.

35 En la **FIG. 4**, se muestran el voltaje y la corriente aplicados durante los experimentos que utilizan orina sintética. Durante una fase inicial, el agua amoniacal no es suficientemente acidificada por la membrana bipolar, y el voltaje como tal se incrementaba. Debido a la ausencia inicial de iones en la corriente de agua amoniacal (y la alta resistencia), la corriente es bastante baja. A este efecto, se prefiere agua del grifo como solución inicial.

40 En la **FIG. 5**, se muestra el cambio en la composición iónica durante los experimentos con orina sintética. PO<sub>4</sub>-P y SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> se transporta solamente en un grado menor. Por el contrario, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (que viene de la solución de enjuague del

electrodo basada en  $\text{NaNO}_3$ ) y  $\text{Cl}^-$  se transportan en un grado mayor. El  $\text{NO}_3^-$  se transporta principalmente desde la solución de enjuague hasta la orina concentrada, mientras que  $\text{Cl}^-$  se transporta más allá de la orina concentrada hasta la orina, el agua amoniacal y la solución de enjuague. Al utilizar  $\text{NaCl}$  como una solución de enjuague, se podría evitar esta pérdida innecesaria de  $\text{NO}_3^-$ , ya que se podría transportar  $\text{Cl}^-$  desde la orina concentrada hacia el enjuague en el lado anódico, mientras que ocurriría lo opuesto en el lado catódico. El transporte de  $\text{Cl}^-$  hacia el lado del agua amoniacal podría permitir la producción de cloruro amónico, una sal con un valor de mercado superior que las soluciones de amonio diluidas. De otro modo, se está transportando (lentamente)  $\text{PO}_4\text{-P}$  desde el lado de la orina concentrada hasta el de la orina. Lo mismo es cierto para  $\text{SO}_4^{2-}$ . No obstante, la recuperación de cantidades vestigiales de  $\text{PO}_4\text{-P}$  de la orina concentrada por lo demás residual es un efecto secundario inesperado. Se transporta  $\text{NH}_4\text{-N}$  desde la orina hasta el agua amoniacal en el interruptor de membrana, ya que la membrana bipolar no permite el paso de iones, que es por lo que  $\text{NH}_4\text{-N}$  está creciendo en el agua amoniacal y reduciéndose en la orina. Sin embargo, debido al hecho de que el pH de la orina no se puede incrementar suficientemente debido a las pérdidas de  $\text{OH}^-$  (véase anteriormente), la recuperación de amoníaco es incompleta. Al instalar una membrana MCEM o CEM, se evita el paso de iones  $\text{OH}^-$ .

## 15 Resultados – Orina real

Como los experimentos con orina sintética mostraban que el pH de la orina no se mantenía fácilmente en 10 (pH elegido) con una AEM entre la orina y la orina concentrada, esta membrana se reemplazó por una membrana de intercambio de cationes monovalentes. Otras condiciones se mantuvieron iguales.

20 En la **FIG. 6**, se puede observar que, durante los experimentos con orina real, el sistema es capaz tanto de reducir el pH del agua amoniacal como de incrementar el pH de la corriente de orina. Las otras corrientes (orina concentrada y la solución de enjuague) se mantienen más o menos constantes con respecto al pH. Con respecto al pH, esta configuración de membranas es óptima. La **FIG. 7** muestra la corriente y el voltaje aplicados durante el experimento con orina real. Se puede observar que, aunque el apilamiento de membranas pueda requerir un 'empujón' en el voltaje y la corriente para conseguir que el sistema trabaje como se requiere, una vez que se alcanzan los puntos fijados de pH correctos, se puede aplicar un voltaje bajo de 4,5 V al apilamiento, requiriendo solo +- 5W de energía eléctrica.

El cambio en la concentración de todos los iones importantes presentes en el procedimiento se muestra en la **FIG. 8**. De forma similar a la orina sintética, en la orina real el fosfato y el sulfato no se transportan en grandes cantidades. Sin embargo, el efecto de recuperar  $\text{PO}_4\text{-P}$  de la orina concentrada (que por lo demás se descarta) hacia la corriente de orina es claro, así como el transporte de sulfato desde la orina concentrada hasta el agua amoniacal, donde sirve como un ion conjugado para el  $\text{NH}_4\text{-N}$  que se transporta en el interruptor de membrana. Como también se encuentran algunas pérdidas para  $\text{NH}_4\text{-N}$  (ya que los matraces de las soluciones eran difíciles de cerrar completamente, como tal, el amoníaco se pierde al aire), es difícil distinguir los procesos de transporte exactos. Sin embargo, tiene lugar transporte entre la orina concentrada y la orina (debido a la presencia de la membrana MCEM y el gradiente de carga) en el apilamiento, mientras que el  $\text{NH}_4\text{-N}$  se transporta desde el lado de la orina hasta el del agua amoniacal en el interruptor de membrana externo. De forma similar al experimento con orina sintética, los iones  $\text{Cl}^-$  son transportados desde la orina concentrada hasta el agua amoniacal, donde pueden servir como ion conjugado para el amonio. Finalmente, debido a la presencia de la MCEM, también se transportan Na y K desde la orina concentrada hasta la orina. Aunque los flujos iónicos a través de las membranas predicen un efecto solo limitado de las incrustaciones, las membranas se investigaron antes de la operación así como después de la operación. La **FIG. 9** muestra las membranas antes del experimento, mientras que la **FIG. 10** y la **FIG. 11** muestran las membranas después de la prueba con orina real. No se apreciaron diferencias después de los experimentos con orina sintética.

45 Las membranas revelan que las incrustaciones no eran un problema importante. Aunque los espaciadores conductores mostraban algo de deformación debido a la presencia de partículas pequeñas en la orina alimentada que quedaban pegadas en los poros del espaciador, las propias membranas solo mostraban muy poca adhesión débil de posibles incrustantes – enjuagar con agua desmineralizada retiraba completamente esta capa incrustada. Solo las membranas AEM, que atraen compuestos hidrófobos cargados negativamente presentes en la orina (tales como bilirrubina y biliverdina), y colorean la membrana.

## Ejemplo 2

Se realizaron pruebas adicionales sobre estiércol de cerdo utilizando un sistema a escala de laboratorio que consistía en una electrodiálisis con apilamiento de membrana bipolar y un interruptor de membrana.

## Materiales y métodos

55 Se recogió estiércol de cerdo de lechones y cerdos de una granja situada en Nevele, Bélgica. El estiércol se procesó a través del procedimiento de separación con membrana de SATURN (véase el Ejemplo 1). Las composiciones de las muestras de estiércol de cerdo se pueden encontrar listadas en la **Tabla 3** a continuación.

**Tabla 3:** Composición de las soluciones usadas en los experimento con estiércol de cerdo.

Componente	Estiércol	Estiércol separado	Agua amoniacal	ESO
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg/l)	1453	55	0	0
Na <sup>+</sup> (mg/l)	509	5466	65	11500
K <sup>+</sup> (mg/l)	1535	1178	0	0
Ca <sup>2+</sup> (mg/l)	169	N.D.	0	0
Mg <sup>2+</sup> (mg/l)	62	105	0	0
Cl <sup>-</sup> (mg/l)	646	1643	100	17725
NO <sub>3</sub> (mg/l)	6	22	0	0
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (mg/l)	56	81	0	0
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/l)	53	466	0	0

5 En el presente experimento, se aplicaron dos fases durante el experimento: en una primera fase, el interruptor de membrana externo no estaba conectado al sistema de EDBM (el propósito de esta fase era ajustar el pH de la corriente de estiércol y agua amoniacal); en una segunda fase, el interruptor de membrana externo se acoplaba al sistema de EDBM.

#### Interruptor de membrana

10 Para los experimentos con estiércol de cerdo, se usó la misma configuración que en el Ejemplo 1, con la excepción de que no se conseguía una concentración adicional. Como tal, en el lado ácido de la membrana, se utilizó una solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M que no estaba diluida; en el lado de alimentación de la membrana, se utilizó estiércol de cerdo procedente de un lote anterior.

#### Resultados

15 Como se puede observar a partir de los resultados presentados en la **FIG. 12** (Fase 1) y la **FIG. 13** (Fase 2), el apilamiento de EDBM es capaz de ajustar el pH hasta el nivel deseado (> 10 para el lado del estiércol; <3 para el lado del ácido) al desacoplar temporalmente el interruptor de membrana (Fase 1) así como mantener estos niveles de pH durante la Fase 2, donde el interruptor de membrana está conectado aguas abajo al apilamiento de EDBM. Esto muestra la capacidad del sistema de EDBM para reemplazar completamente la dosificación en masa de ácido y base requerida para ajustar el pH antes de la unidad de separación con membrana así como mantener los niveles de pH  
20 deseados cuando el sistema de separación con membrana se añade aguas abajo.

En la **FIG. 14 (A a C)**, se muestra el movimiento de iones a través del apilamiento de EDBM durante la Fase 1. Durante esta fase, ya algo de Cl<sup>-</sup> se transporta desde el efluente (estiércol separado) y la solución de enjuague de electrodo (ESO) a la corriente de producto (agua amoniacal), donde sirve como un ion conjugado para NH<sub>4</sub><sup>+</sup> cuando se acopla la unidad de separación con membrana. De otro modo, se puede observar que Na<sup>+</sup> y K<sup>+</sup> también son transportados selectivamente al lado del estiércol, lo que es beneficioso para la recuperación aguas abajo de K a través de la precipitación de estruvita K (según se describe en el procedimiento de SATURN). Al mismo tiempo, se reduce la salinidad del estiércol separado, y por lo tanto es menos propenso a provocar salificación en suelos, si se va a usar  
25 como un mejorador del suelo.

30 En la **FIG. 15 (A a E)**, se muestra el movimiento de iones a través del apilamiento de EDBM y el interruptor de membrana externo durante la Fase 2 (acoplamiento de EDBM con separador de membrana). Como se puede observar, continúa el transporte selectivo de Cl<sup>-</sup> y SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> desde la solución de enjuague del electrodo y el estiércol separado. Como la relación de Cl<sup>-</sup> a SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> es >10, el producto (agua amoniacal) se puede considerar de alta pureza. Durante Fase 2, se puede observar el transporte selectivo de Na<sup>+</sup> y K<sup>+</sup> para alcanzar un valor de equilibrio. Finalmente, el NH<sub>4</sub><sup>+</sup>  
35 se transporta como amoniaco a través de la membrana hidrófoba del separador de membrana con alto flujo másico, mientras que los niveles de pH en el estiércol permanecen constantes. Por lo tanto, el acoplamiento del separador de membrana al apilamiento de EDBM tiene alto potencial como una solución libre de productos químicos en masa incluso para corrientes de materia orgánica altamente cargadas tales como estiércol.

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Método para la recuperación de N de una corriente residual líquida que comprende un compuesto que comprende N, preferiblemente una corriente residual líquida que comprende orina, excreciones y/o agua residual, comprendiendo dicho método hacer pasar dicha corriente residual a través de un sistema de membrana bipolar de electrodiálisis de múltiples compartimentos (EDBM);
- 10 en donde dicho sistema de EDBM comprende un ánodo, un cátodo, una membrana bipolar, al menos una membrana de intercambio de cationes monovalentes, al menos una membrana de intercambio de aniones monovalentes, y al menos cuatro canales de flujo que comprenden un primer canal de flujo, proporcionado en el lado anódico del sistema de EDBM y unido por una membrana de intercambio de cationes monovalentes, un segundo canal de flujo, unido por la membrana de intercambio de cationes monovalentes y el lado productor de OH<sup>-</sup> de una membrana bipolar, un tercer canal de flujo, unido por el lado productor de H<sup>+</sup> de una membrana bipolar y una membrana de intercambio de aniones monovalentes, y un cuarto canal de flujo, proporcionado en el lado catódico del sistema de EDBM y unido por la membrana de intercambio de aniones monovalentes;
- 15 comprendiendo dicho método las etapas de:
- 20 (a) incrementar el pH de la corriente residual líquida y la transferencia de cationes monovalentes al poner en contacto dicha corriente residual líquida simultáneamente con el lado productor de OH<sup>-</sup> de la membrana bipolar y con una membrana de intercambio de cationes monovalentes del sistema de EDBM de múltiples compartimentos, obteniendo así una corriente residual líquida de pH ajustado;
- 25 (b) retirar el compuesto que comprende N de la corriente residual líquida de pH ajustado, obteniendo de ese modo una corriente residual pobre en N;
- 30 (c) opcionalmente, concentrar la corriente residual pobre en N a través de la retirada de agua, preferiblemente mediante un sistema de destilación con membrana, obteniendo de ese modo una corriente residual pobre en N concentrada;
- 35 (d) separar al menos parte de la corriente residual pobre en N, opcionalmente concentrada, en una primera parte y una segunda parte; y
- (e) devolver o reciclar al menos parte de la corriente residual pobre en N, opcionalmente concentrada, al sistema de EDBM de múltiples compartimentos, mientras
- 40 (i) se retiran los iones monovalentes transferidos en la etapa (a) de la primera parte de la corriente residual pobre en N, opcionalmente concentrada, al poner en contacto dicha corriente residual pobre en N, opcionalmente concentrada, con un medio de extracción de iones monovalentes; y
- 45 (ii) se retiran aniones monovalentes, preferiblemente Cl<sup>-</sup>, de la segunda parte de la corriente residual pobre en N, opcionalmente concentrada, al poner en contacto dicha corriente residual pobre en N, opcionalmente concentrada, con una membrana de intercambio de aniones monovalentes.
- 50 2. El método según la reivindicación 1, que comprende además la etapa de recuperar P y K de dicha corriente residual pobre en N, opcionalmente concentrada, a través de cristalización, preferiblemente mediante la adición de iones Mg, obteniendo así una corriente residual pobre en N-P-K, opcionalmente concentrada,.
- 55 3. El método según la reivindicación 2, en donde la etapa de recuperación de P y K se realiza después de la etapa (c) mediante la adición de MgCl<sub>2</sub> y la recuperación posterior de cristales de estruvita K, y en donde en la etapa (e) al menos parte de la corriente residual pobre en N-P-K, opcionalmente concentrada, se devuelve al sistema de EDBM de múltiples compartimentos.
- 60 4. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde en la etapa (b) la corriente residual líquida de pH ajustado se pone en contacto con una solución receptora acidificada a través de una membrana para transferir el compuesto que comprende N a la solución receptora acidificada, preferiblemente en una unidad de interruptor de membrana.
- 65 5. El método según la reivindicación 4, en donde la solución receptora acidificada comprende una corriente acuosa, que se recircula en el lado productor de H<sup>+</sup> de la membrana bipolar y que simultáneamente captura los aniones monovalentes, preferiblemente Cl<sup>-</sup>, retirados en la etapa (e) de la corriente residual pobre en N, opcionalmente concentrada.
6. El método según la reivindicación 5, en donde la corriente acuosa comprende agua recuperada de la corriente residual líquida de pH ajustado en la etapa (c).

7. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 6, en donde el compuesto que comprende N retirado en la etapa (b) es amoníaco, que se recupera en la solución receptora acidificada como  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .
- 5 8. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que comprende además la etapa de enjuagar los electrodos con una solución de enjuague, preferiblemente en donde la solución de enjuague comprende  $\text{NaCl}$ , que se recircula entre el ánodo y el cátodo, y preferiblemente generar  $\text{NaOCl}$  en dicha solución de enjuague.
- 10 9. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde la corriente residual líquida, preferiblemente la corriente residual líquida que comprende orina, se filtra antes de la etapa (a), preferiblemente para retirar materia en partículas.
- 15 10. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde el sistema de EDBM de múltiples compartimentos comprende dos canales de enjuague, cada uno unido por un electrodo y una membrana de intercambio de aniones y proporcionado adyacente al primer y el cuarto canal de flujo, en donde el primer canal está unido por una membrana de intercambio de aniones y la membrana de intercambio de cationes monovalentes, y en donde el cuarto canal está unido por una membrana de intercambio de aniones y la membrana de intercambio de aniones monovalentes.
- 20 11. Un sistema para la recuperación de N, y opcionalmente P y/o K, de una corriente residual líquida, preferiblemente una corriente residual líquida que comprende orina, excreciones y/o agua residual, comprendiendo dicho sistema:
- un sistema de membrana bipolar de electrodiálisis de múltiples compartimentos (EDBM), que comprende un ánodo y un cátodo, un primer canal de flujo, proporcionado en el lado anódico del sistema de EDBM y unido por una membrana de intercambio de cationes monovalentes, un segundo canal de flujo, unido por la membrana de intercambio de cationes monovalentes y el lado productor de  $\text{OH}^-$  de una membrana bipolar, que tiene una entrada para proporcionar la corriente residual líquida, preferiblemente la corriente residual líquida que comprende orina, al segundo canal de flujo; un tercer canal de flujo, unido por el lado productor de  $\text{H}^+$  de una membrana bipolar y una membrana de intercambio de aniones monovalentes, y un cuarto canal de flujo, proporcionado en el lado catódico del sistema de EDBM y unido por la membrana de intercambio de aniones monovalentes, y, preferiblemente, dos canales de enjuague, cada uno unido por un electrodo y una membrana de intercambio de aniones y proporcionado adyacente al primer y el cuarto canal de flujo, en donde el primer canal está unido por una membrana de intercambio de aniones y la membrana de intercambio de cationes monovalentes, y en donde el cuarto canal está unido por una membrana de intercambio de aniones y la membrana de intercambio de aniones monovalentes;
  - una unidad para la recuperación de N, en donde una entrada de dicha unidad está conectada a una salida del segundo canal de flujo y a una salida del tercer canal de flujo; y
- 40 en donde dicha unidad para la recuperación de N está configurada para
- retirar compuesto que comprende N de la corriente residual, permitiendo así obtener una corriente residual pobre en N;
  - separar al menos parte de la corriente residual pobre en N en una primera parte y una segunda parte;
  - devolver o reciclar al menos parte de la corriente residual pobre en N al sistema de EDBM de múltiples compartimentos mientras
- se retiran iones monovalentes de la primera parte de la corriente residual pobre en N, opcionalmente concentrada, al poner en contacto dicha corriente residual pobre en N, opcionalmente concentrada, con un medio de extracción de iones monovalentes; y
  - retirar aniones monovalentes de la segunda parte de la corriente residual pobre en N, opcionalmente concentrada, al poner en contacto dicha corriente residual pobre en N, opcionalmente concentrada, con la membrana de intercambio de aniones monovalentes; y
  - opcionalmente, un concentrador, en donde una entrada de dicho concentrador está conectada a una salida de la unidad para la recuperación de N, configurada para concentrar la corriente residual después de pasar a través del segundo canal de flujo y la unidad para la recuperación de N mediante la retirada de agua, permitiendo así obtener una corriente residual pobre en N concentrada, y en donde una salida de dicho concentrador está conectada a una entrada del primer y el cuarto canal de flujo, configurada para devolver al menos parte de la corriente residual pobre en N concentrada al sistema de EDBM de múltiples compartimentos.

5 12. El sistema según la reivindicación 11, en donde la unidad para la recuperación de N es un una unidad de interruptor de membrana que tiene un primer y un segundo compartimento, en donde una entrada del primer compartimento está conectada con la salida del segundo canal de flujo y en donde una salida del primer compartimento está conectada al concentrador, en donde una entrada del segundo compartimento está conectada con una salida del tercer canal del sistema de EDBM.

10 13. El sistema según una de las reivindicaciones 11 o 12, en donde el concentrador es un sistema de destilación con membrana configurado para la concentración de la corriente residual después de pasar a través del segundo canal de flujo y la unidad para la recuperación de N, y en donde el sistema está configurado para reciclar el agua retirada de la corriente residual en el concentrador al tercer canal de flujo.

15 14. El sistema según una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13, que comprende además una unidad cristalizadora configurada para recuperar P y K a través de cristalización de una corriente residual concentrada, en donde la entrada de la unidad cristalizadora está conectada a la salida del concentrador y la salida de la unidad cristalizadora está conectada al primer y el cuarto canal de flujo.

20 15. Utilización del sistema según una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 14 para la recuperación de N, y opcionalmente P y/o K, de una corriente residual líquida, preferiblemente una corriente residual líquida que comprende orina.

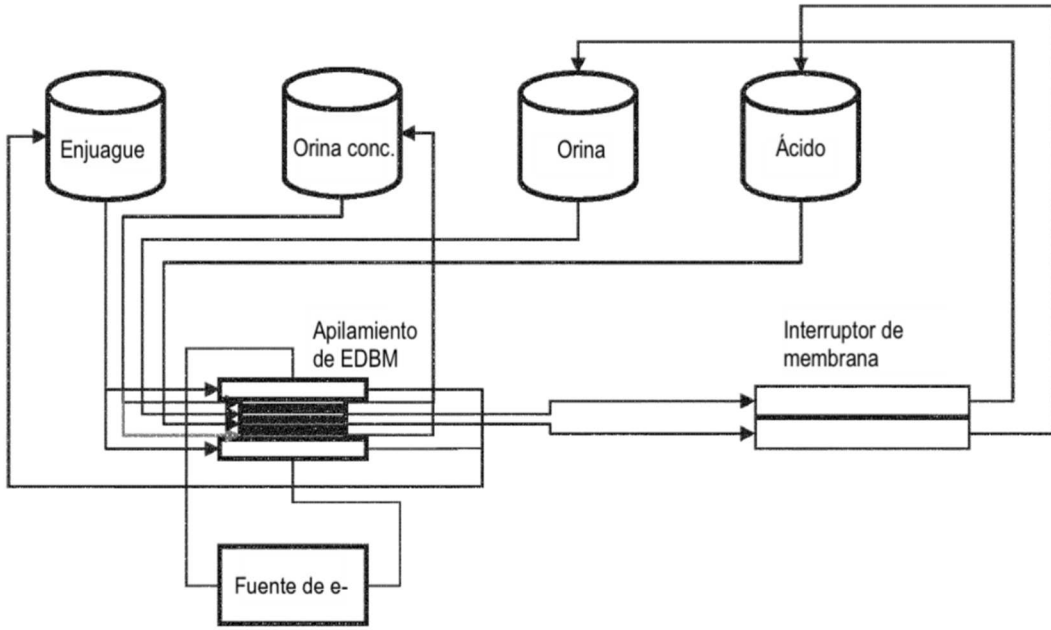


FIG. 1

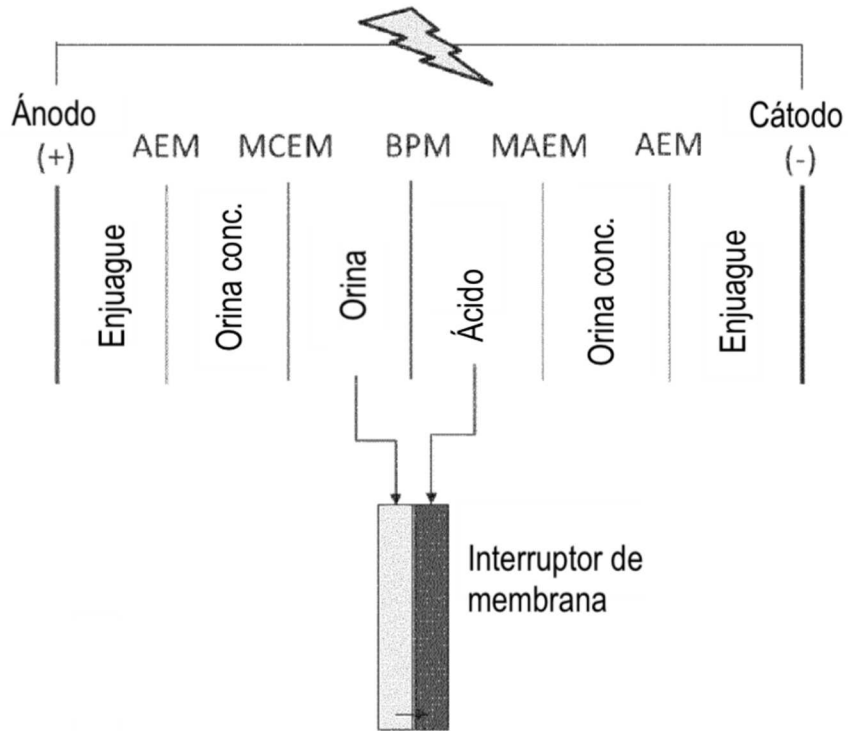


FIG. 2A

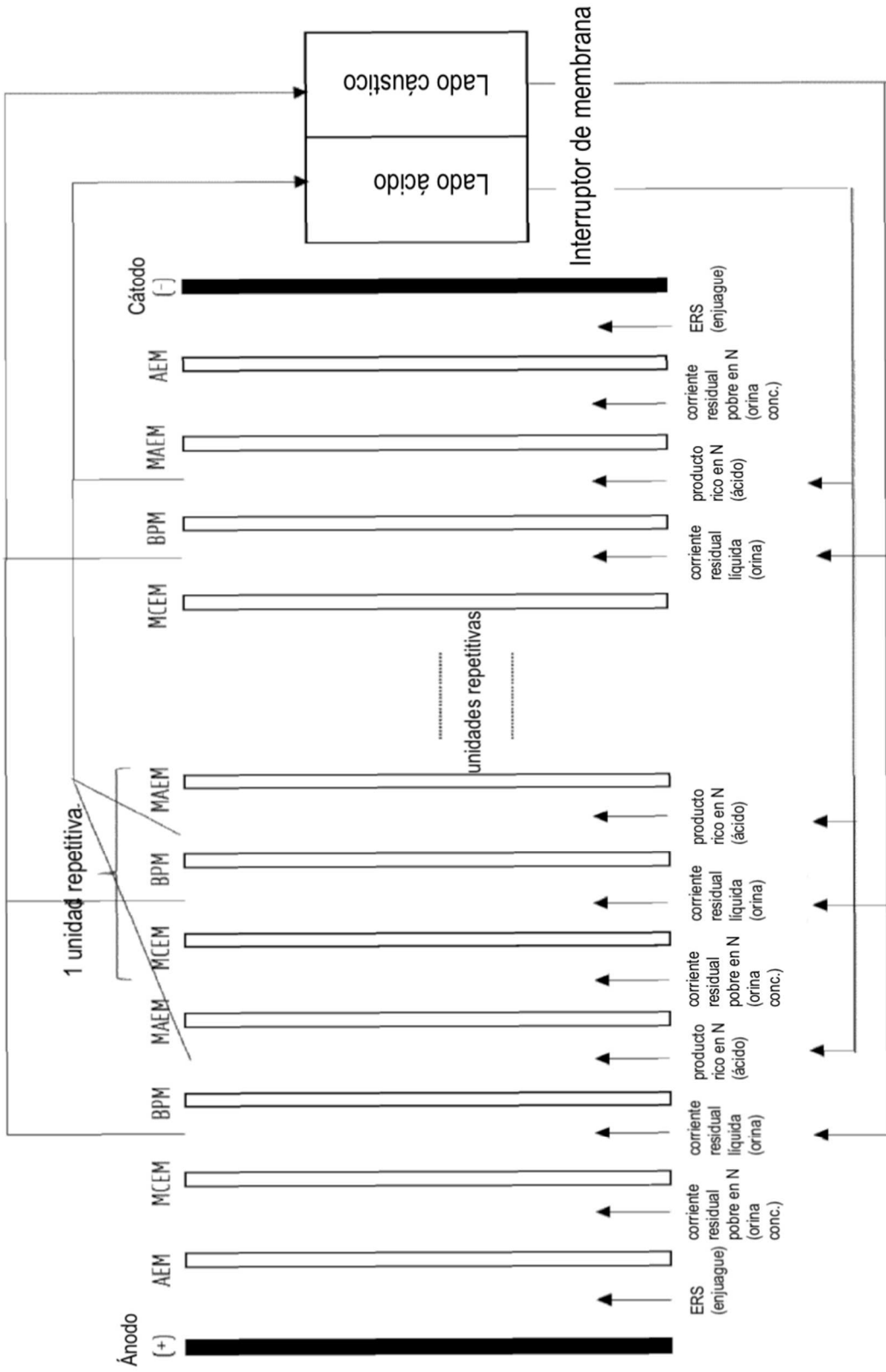


FIG. 2B

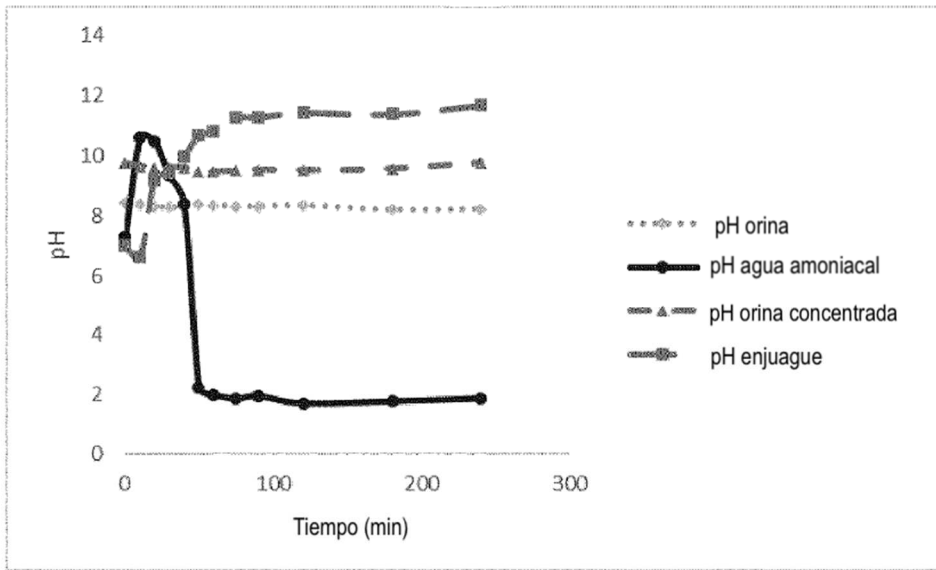


FIG. 3

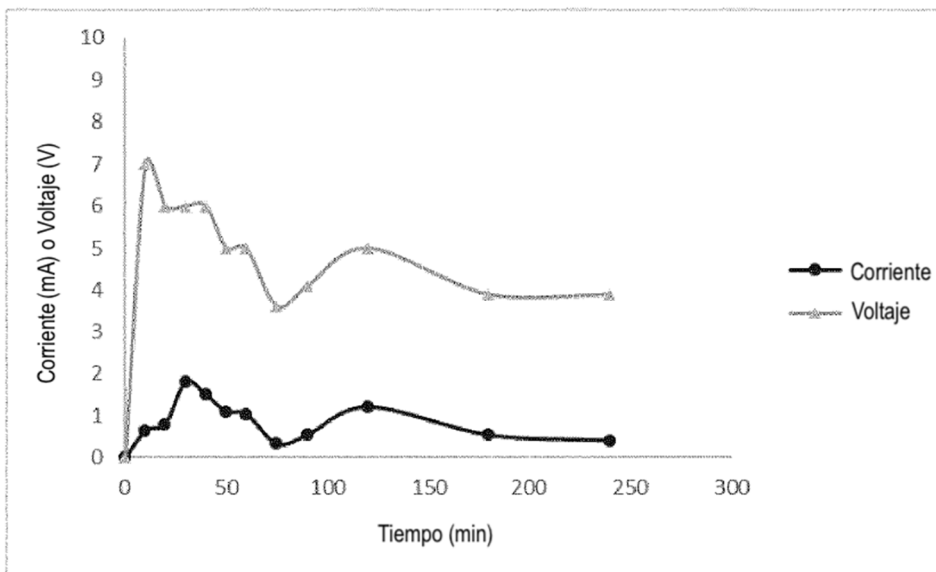


FIG. 4

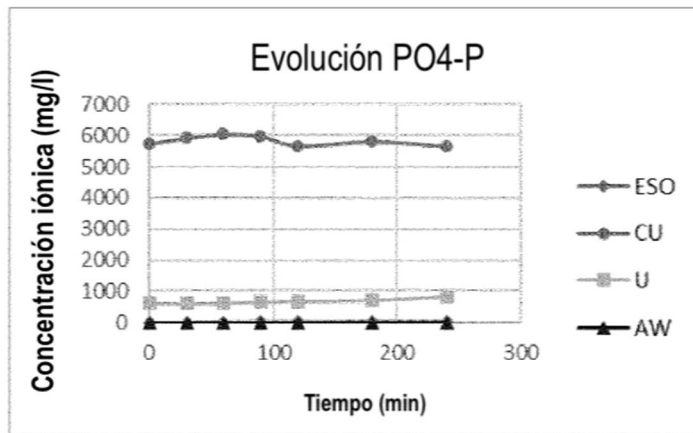


FIG. 5A

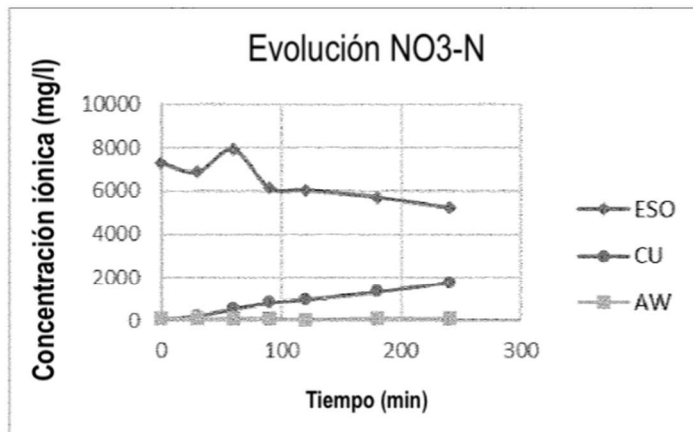


FIG. 5B

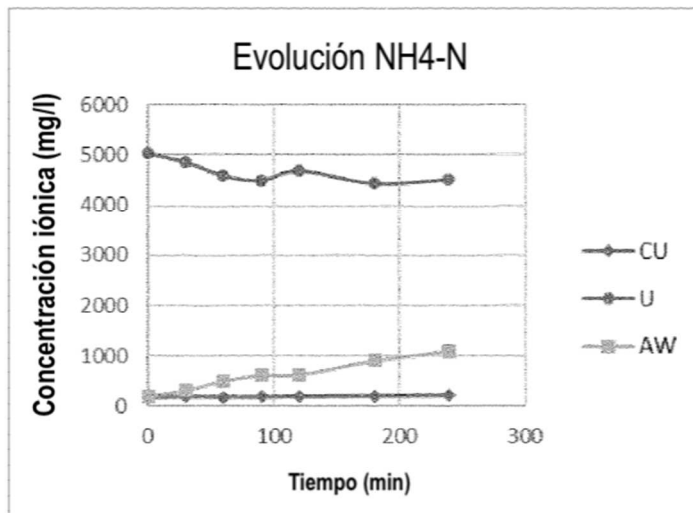


FIG. 5C

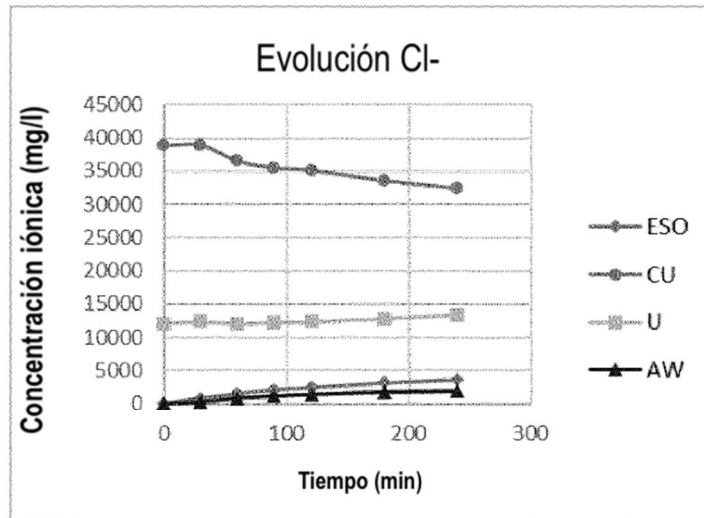


FIG. 5D

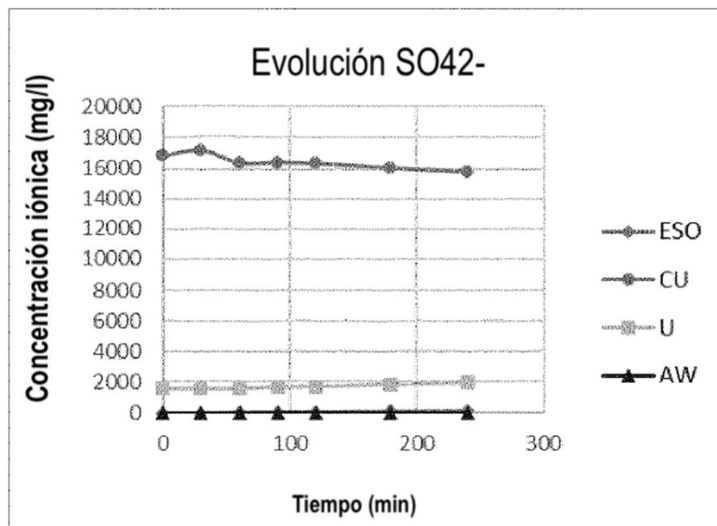


FIG. 5E

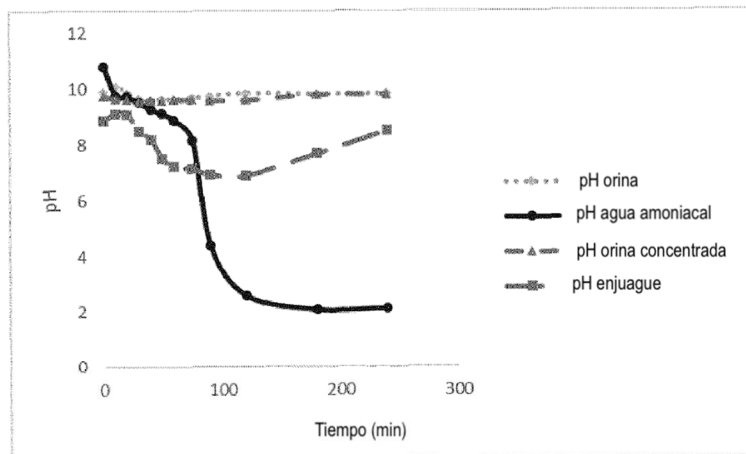


FIG. 6

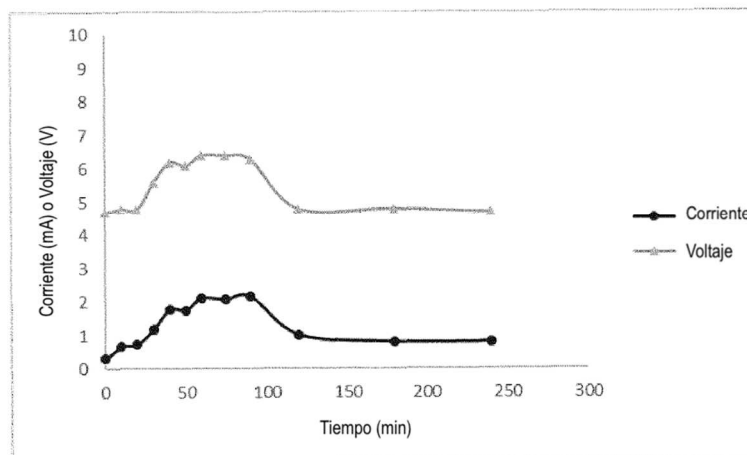


FIG. 7

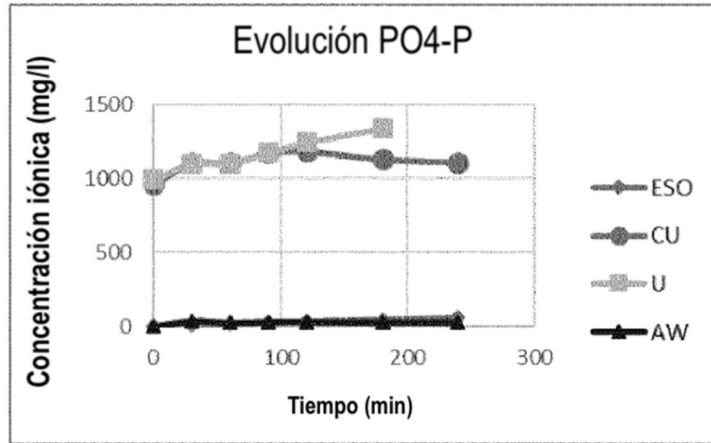


FIG. 8A

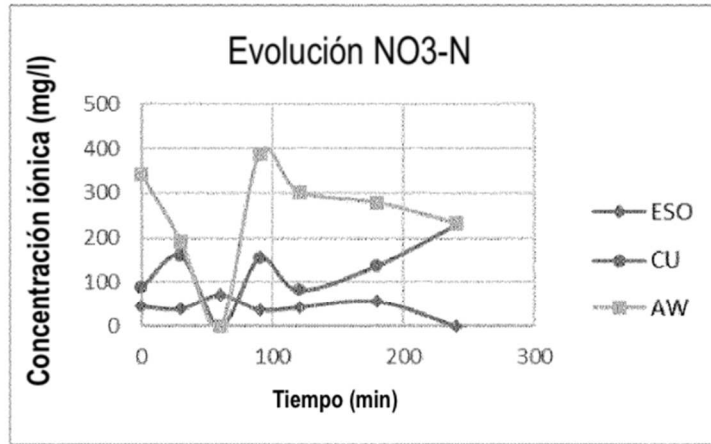


FIG. 8B

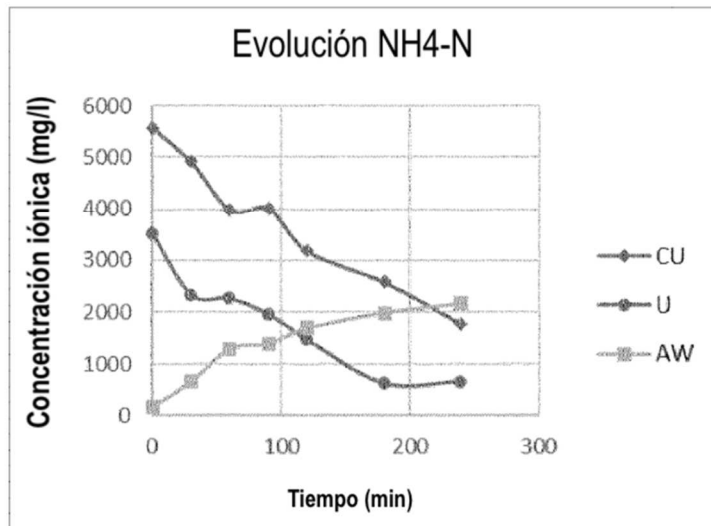


FIG. 8C

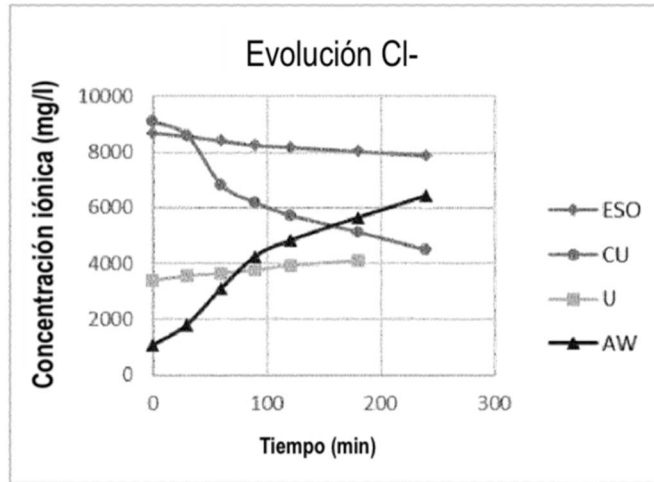


FIG. 8D

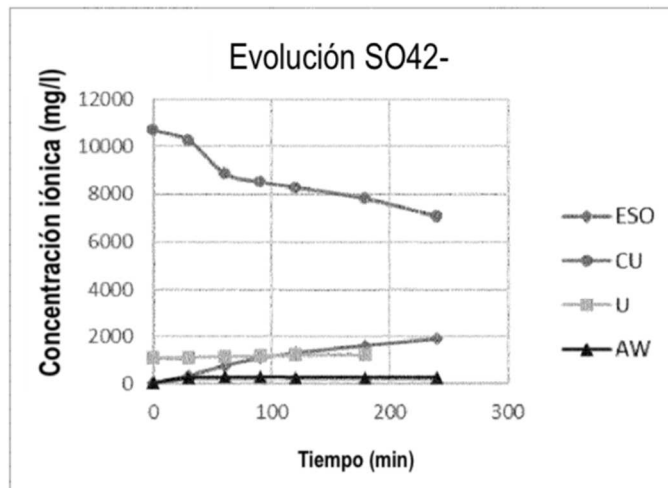


FIG. 8E

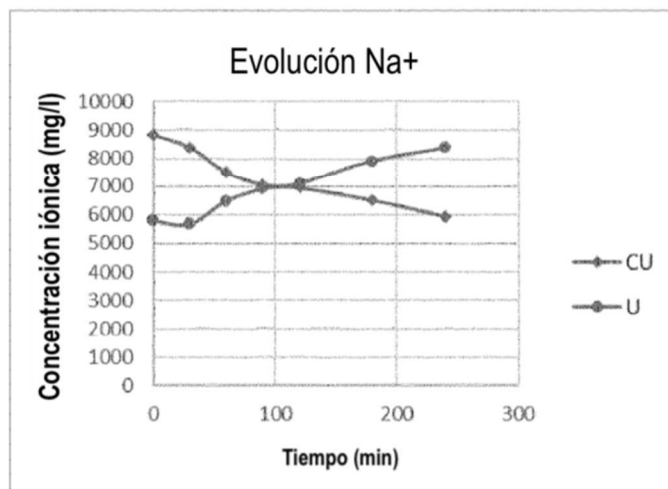


FIG. 8F

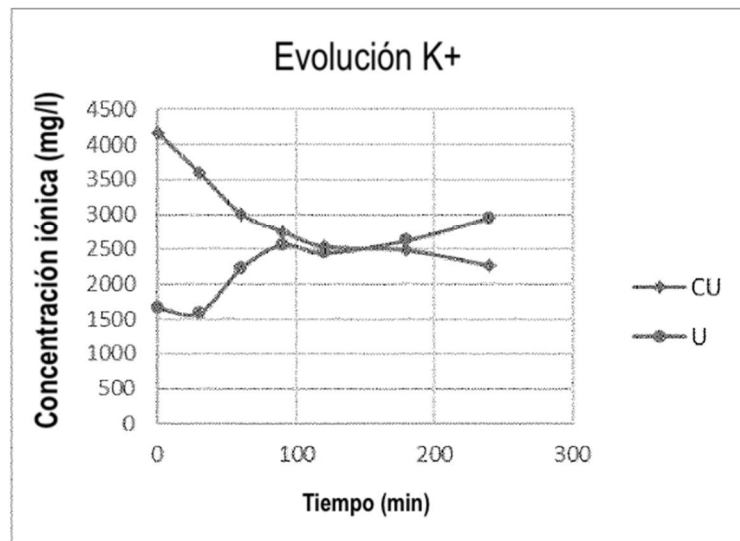


FIG. 8G

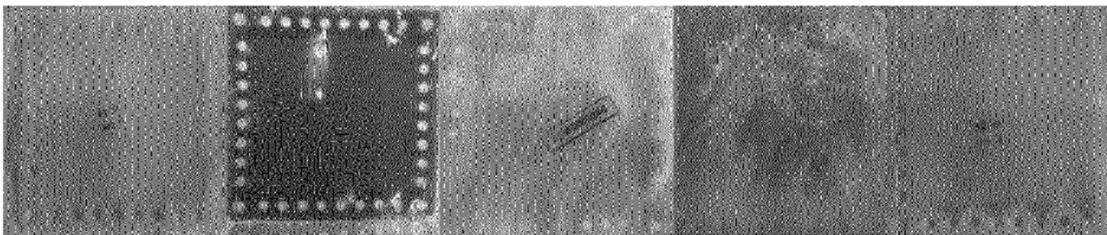


FIG. 9

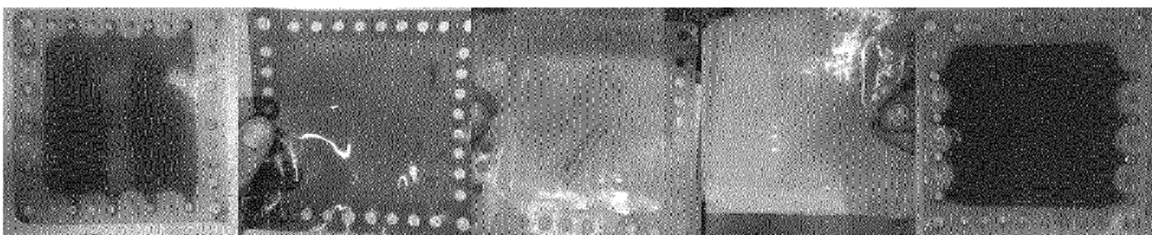


FIG. 10

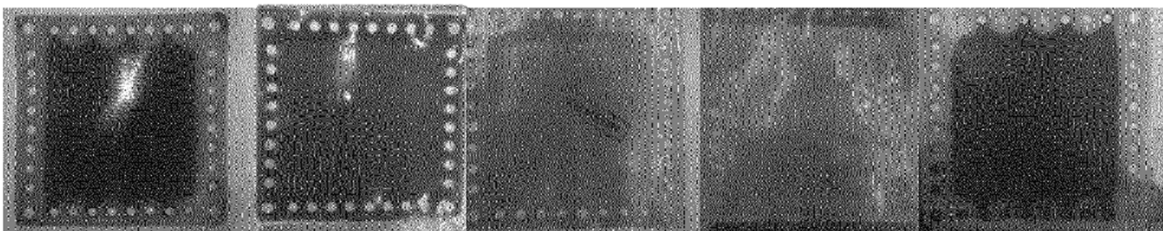
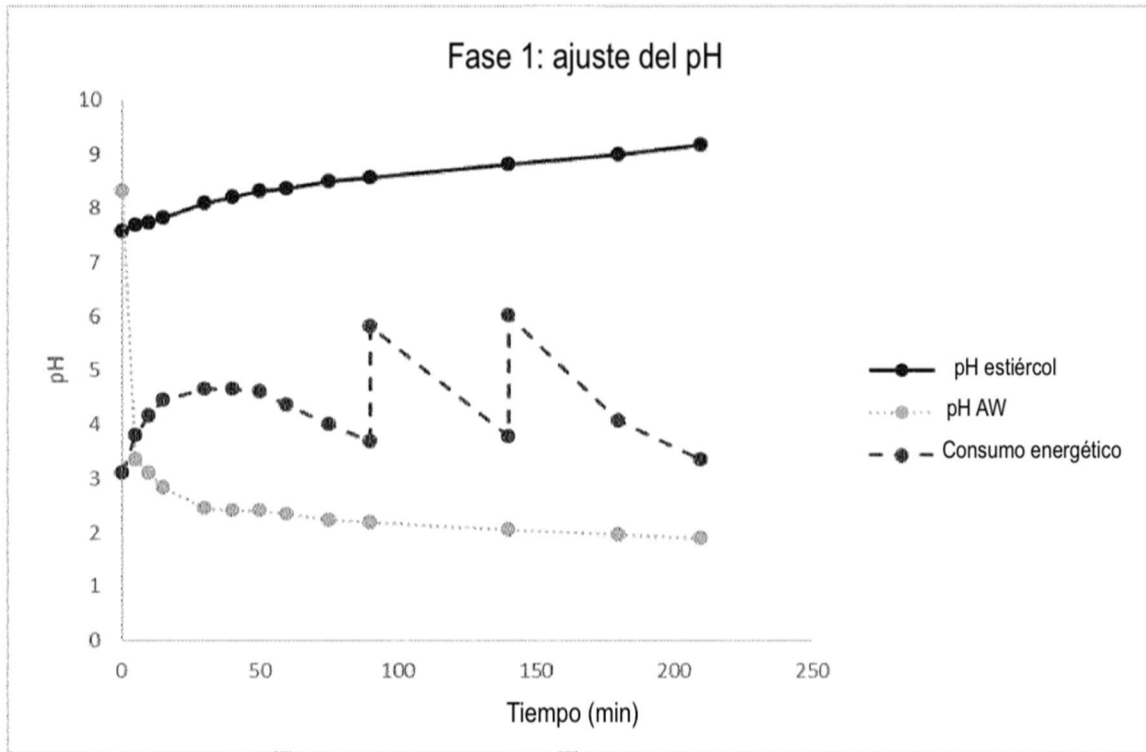
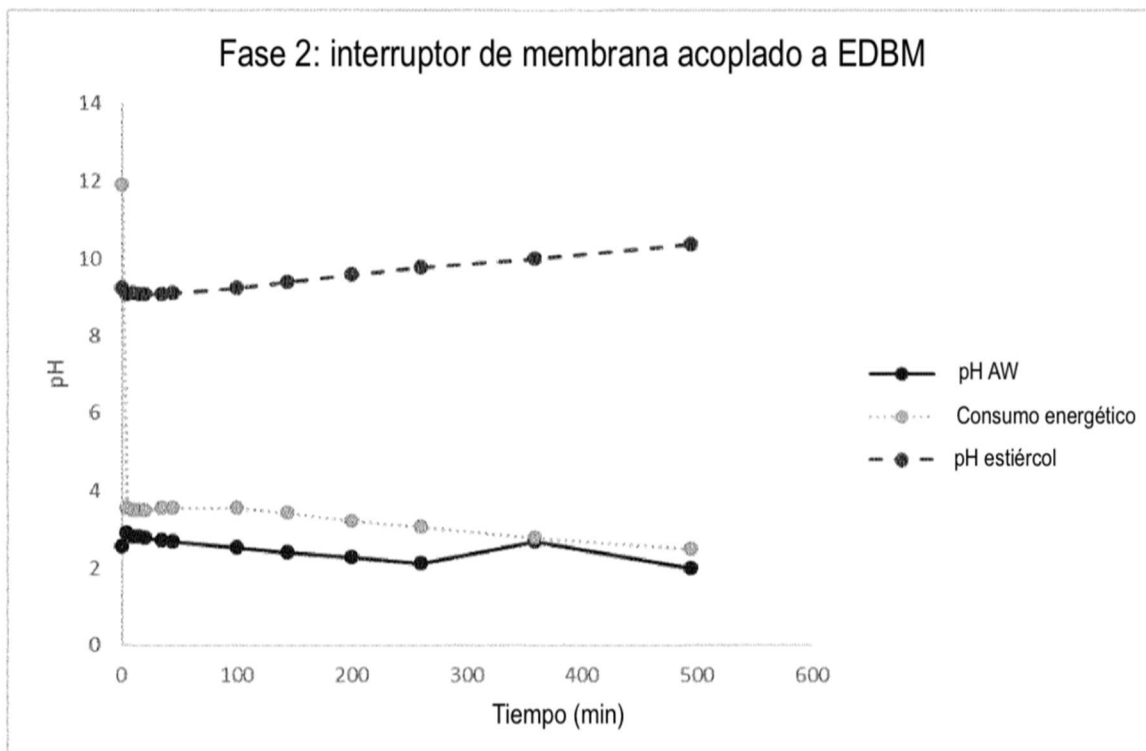


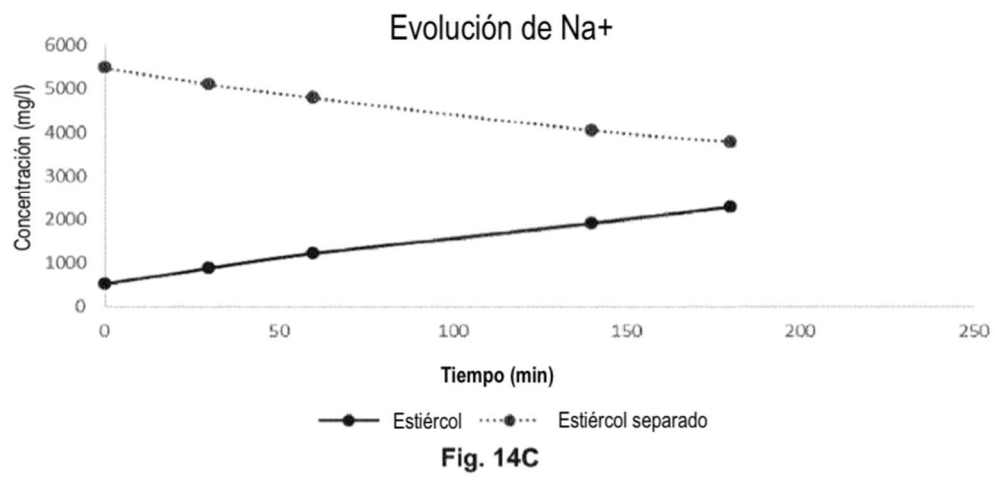
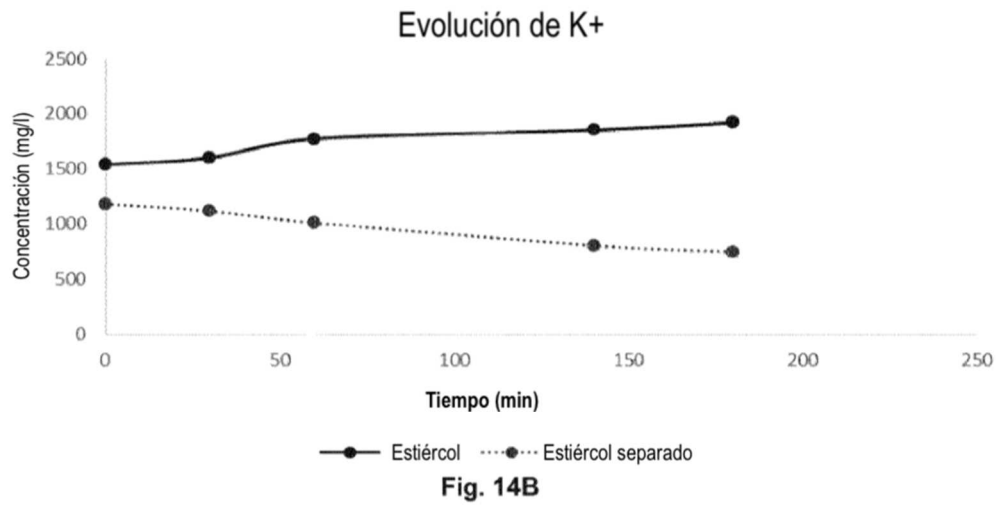
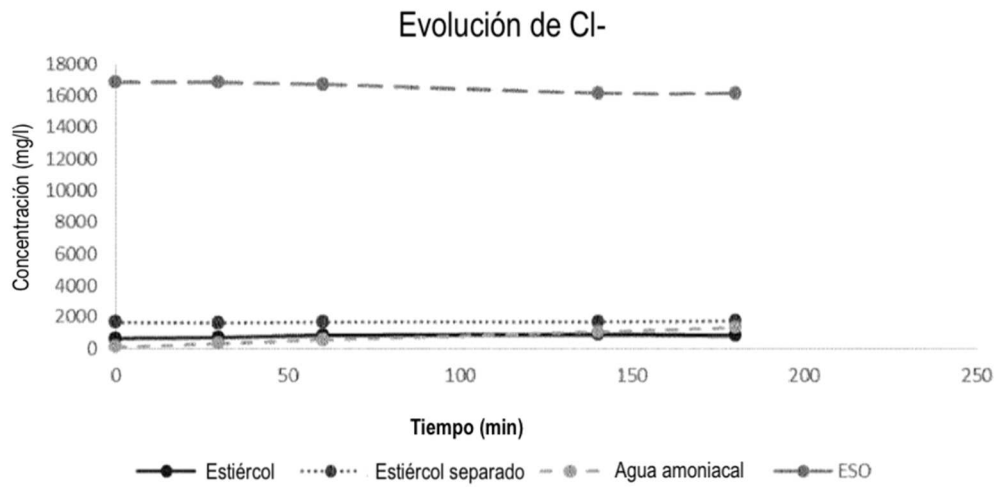
FIG. 11



**FIG. 12**



**FIG. 13**



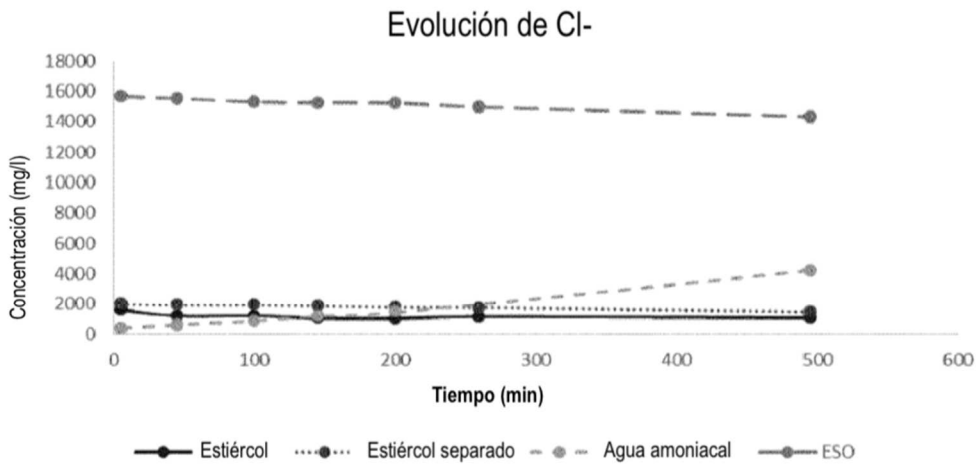


Fig. 15A

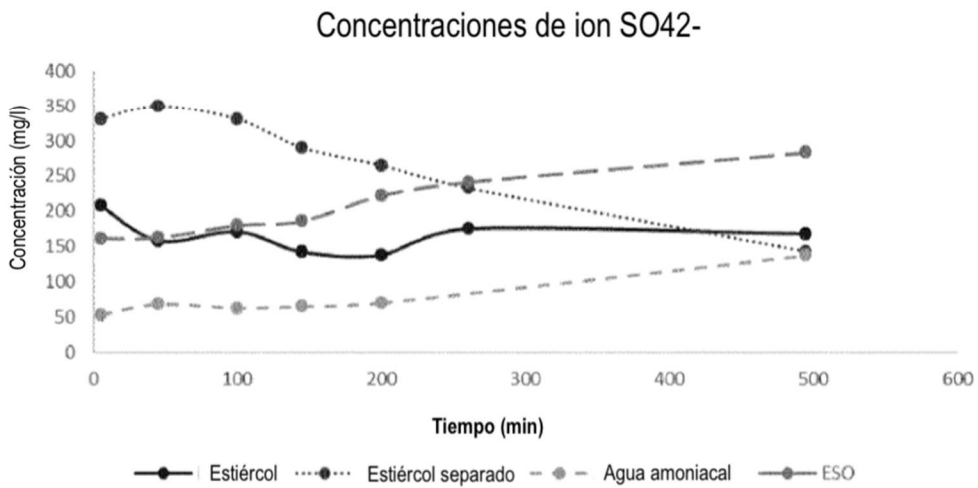


Fig. 15B

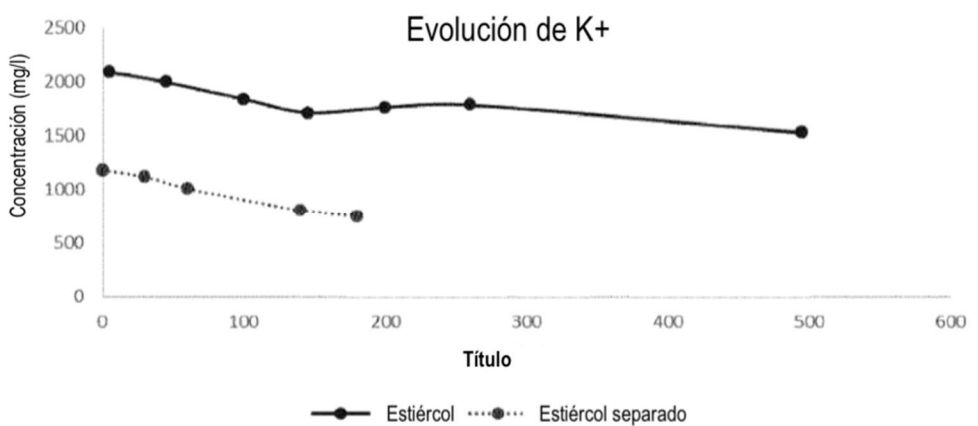


Fig. 15C

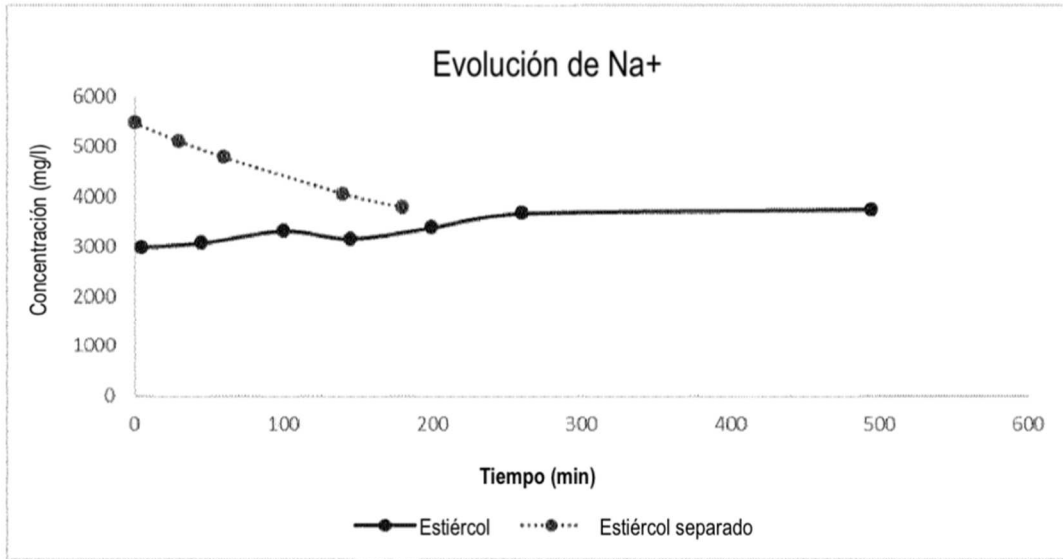


Fig. 15D

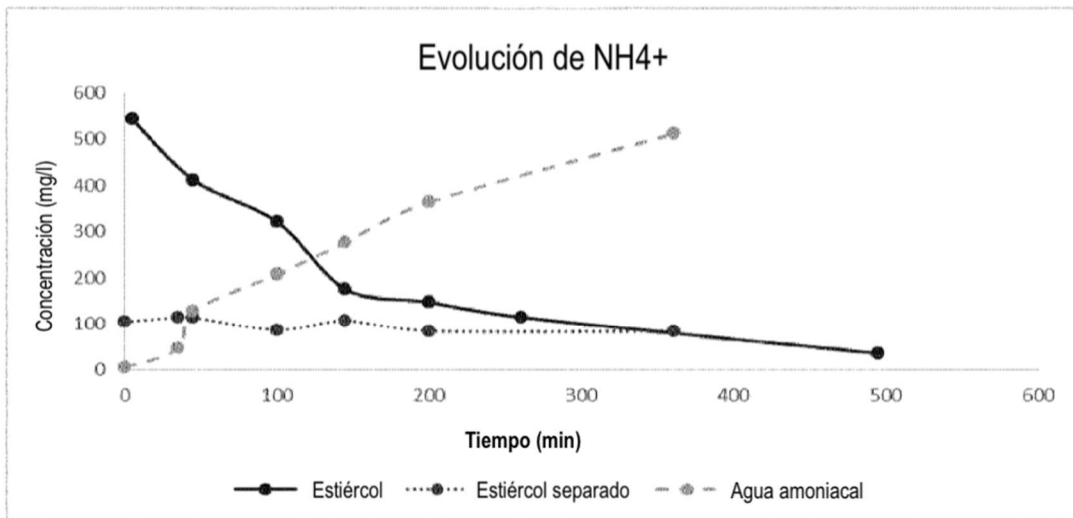


Fig 15E