

**Investigations on the Recovery of Phosphorus from Wastewater
by Crystallization**

by

Laura Pastor

ISBN: 1-58112- 333-7

DISSERTATION.COM



Boca Raton, Florida
USA • 2006

Investigations on the Recovery of Phosphorus from Wastewater by Crystallization

Copyright © 2005 Laura Pastor
All rights reserved.

Dissertation.com
Boca Raton, Florida
USA • 2006

ISBN: 1-58112-333-7

ÍNDICE

1.- ANTECEDENTES.....	1
2.- OBJETIVOS CONCRETOS DE LA INVESTIGACIÓN.....	3
3.- INTRODUCCIÓN.....	4
3.1.- Procesos de eliminación de P.....	4
3.1.1.- Importancia de la eliminación, recuperación de P.....	4
3.1.2.- Eliminación biológica de fósforo.....	5
3.2.- TEORÍA DE LA CRISTALIZACIÓN.....	6
3.2.1.- Generalidades.....	6
3.2.2.- Características de los sólidos cristalinos.....	8
3.2.3.- Equilibrios y rendimientos.....	8
3.2.4.- Cinética de la cristalización.....	11
3.3.- ESTRUVITA.....	15
3.3.1.- Estudios realizados.....	17
3.3.2.- Importancia económica de la estruvita.....	18
4.- TRABAJO EXPERIMENTAL.....	19
4.1.- MATERIALES Y METODOLOGÍA.....	19
4.1.1.- Descripción del dispositivo empleado.....	19
4.1.2.- Disoluciones empleadas.....	21
4.1.3.- Seguimiento analítico.....	22
4.1.4.- Métodos analíticos.....	23
4.2.- PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	25
4.2.1.- Preparación del ensayo y “Start-up”.....	25
4.2.2.- Ensayos realizados.....	25
5.- RESULTADOS OBTENIDOS.....	27
5.1.- CONTROL DE pH.....	27

5.2.- ENSAYOS CON SOBRENADANTE ARTIFICIAL	28
5.2.1.- Cristales obtenidos.....	30
5.3.- ENSAYOS CON SOBRENADANTE DE LA DIGESTIÓN ANAEROBIA....	31
5.3.1.- Cristales obtenidos.....	34
5.4.- DIFRACCIÓN DE RAYOS X.	34
6.- CONCLUSIONES.	36
7.- BIBLIOGRAFÍA.....	37

1.- ANTECEDENTES.

Las grandes cantidades de fosfatos presentes en las aguas residuales es una de las principales causas de eutrofización que afecta negativamente a muchas de las aguas naturales, tanto aguas dulces como marinas. Por lo tanto, es necesario que los tratamientos de aguas residuales eliminen el fósforo del agua residual antes de que estas aguas sean devueltas al medioambiente.

El fósforo actualmente se extrae de explotaciones mineras en forma de fosfatos metálicos con un contenido en metales pesados que deben ser eliminados, tratándose de un recurso limitado, incapaz de mantener a largo plazo un nivel de extracción como el actual. Dado que gran parte del fósforo utilizado en forma de fertilizantes, alimentos y productos de limpieza pasa a las aguas residuales, la clave para minimizar la extracción consiste en la recuperación del fósforo presente en dichas aguas. Actualmente el fósforo o bien se vierte con las aguas depuradas pudiendo dar lugar a problemas de eutrofización, o bien, tras ser eliminado del agua por vía química o biológica, se pierde por incineración o deposición en vertedero, salvo cuando el fango biológico se destina a compostaje.

De lo dicho se deduce la importancia de recuperar el fósforo en una forma fácilmente utilizable en lugar de simplemente eliminarlo del agua residual. Esta recuperación se puede llevar a cabo mediante un *proceso de cristalización controlada de fósforo* en forma de estruvita (fosfato doble de amonio y magnesio). Las ventajas que este método presenta son las siguientes:

- El fósforo se recupera en una forma fácilmente reutilizable, estruvita, que puede ser utilizado como fertilizante. Algunas de las ventajas de este compuesto como fertilizante son el aporte conjunto de nitrógeno y fósforo y su lenta disolución en el terreno, lo que disminuye la contaminación por nitratos provocada por la infiltración de los retornos de riego en los acuíferos. Otro factor que apoya el uso de estruvita como fertilizante es su escaso, o inexistente contenido en metales pesados en comparación con las rocas fosfáticas que son extraídas y suministradas a la industria de los fertilizantes (Doyle y Parsons, 2002).
- Permite evitar una precipitación incontrolada de fósforo en las estaciones depuradoras. La eliminación biológica de nutrientes da lugar a un fango con elevadas concentraciones de fósforo, amonio y magnesio. Estos iones pueden precipitar en forma de estruvita u otros fosfatos. La estruvita se suele formar en lugares donde hay una elevada turbulencia, tales como bombas, aireadores y codos, y su formación está normalmente asociada a procesos de digestión anaerobia. La turbulencia provoca una disminución de la presión lo que da lugar a un desprendimiento de dióxido de carbono, con el incremento de pH que esto lleva asociado. Si estos precipitados se forman en las conducciones pueden provocar el atasco de las mismas, con el consiguiente aumento en los costes de bombeo, pérdida de la capacidad hidráulica, así como aumento de las necesidades de mantenimiento de la estación depuradora.
- Al estar controlada la precipitación de fósforo (proceso de cristalización) también lo está la concentración de fósforo que es recirculada con el sobrenadante a cabeza de planta. La concentración de fósforo recirculada, una

vez sufrido el proceso de precipitación, es baja y constante, lo que mejora la eficiencia del proceso de eliminación biológica de nutrientes de la línea de agua.

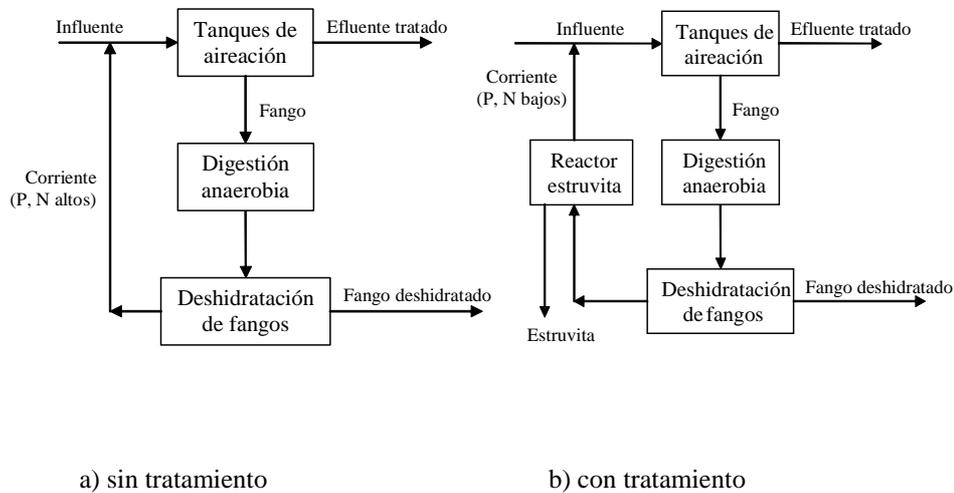


Fig. 1. Diagrama de flujo de una planta de tratamiento de aguas residuales con eliminación biológica de fósforo, a) sin tratamiento de la corriente procedente de la deshidratación del fango, b) con tratamiento mediante un proceso de cristalización de estruvita.

Además de las ventajas medioambientales y de funcionamiento de las EDARs ya comentadas, la recuperación del fósforo en forma de estruvita supondría beneficios económicos para las EDARs por la venta del producto (v. Munch et al., 2001; Ueno y Fujii, 2001).

2.- OBJETIVOS CONCRETOS DE LA INVESTIGACIÓN.

El objeto del presente trabajo de investigación es estudiar el proceso de recuperación del fósforo presente en las aguas residuales para su reintroducción en el ciclo productivo. En concreto se trata de estudiar el proceso de precipitación de la estruvita (fosfato doble de magnesio y amonio) mediante ensayos en planta piloto con vistas a establecer las condiciones de operación más adecuadas.

Se desarrollarán diversos ensayos en una planta piloto de cristalización, trabajando con:

- Sobrenadante artificial. Se determinará la influencia del pH en la recuperación de fósforo en forma de estruvita.
- Sobrenadante real, procedente de la deshidratación del fango obtenido tras la digestión anaerobia de una planta piloto situada en la EDAR de la Cuenca del Carraixet.

3.- INTRODUCCIÓN.

3.1.- PROCESOS DE ELIMINACIÓN DE P.

3.1.1.- Importancia de la eliminación, recuperación de P.

El gran desarrollo demográfico e industrial alcanzado en los últimos años ha dado lugar a un aumento de la contaminación de las aguas. Las grandes descargas de nutrientes a las aguas naturales han contribuido a aumentar el problema de la eutrofización en las mismas, provocando grandes consecuencias en la vida acuática, así como en el suministro de agua tanto para uso industrial como doméstico. La eutrofización se puede definir como el resultado de una excesiva fertilización de los medios acuáticos causada por entradas antropogénicas a los mismos. Existe un gran número de iniciativas legales para afrontar este problema, una de las cuales es la Directiva 91/271 CEE, sobre tratamiento de las aguas residuales urbanas. Uno de los principales objetivos de la misma es la eliminación de fósforo y nitrógeno. Los elementos claves de esta directiva son la prohibición del vertido de lodos al mar y sobre todo la eliminación de compuestos que contengan fósforo y nitrógeno cuando el vertido se hace a “zonas sensibles” (Molinari et al., 2004).

Por otra parte, el fósforo es un recurso limitado que se supone se agotará en el siglo XXI, si se mantienen los niveles de extracción actuales.

La recuperación del fósforo de las aguas residuales supondría las siguientes ventajas:

- Reducción de los volúmenes de fango generados en el tratamiento de aguas residuales y en la producción de cenizas debido a la incineración de los fangos, reduciendo por tanto los costes y el impacto medioambiental de deposición en vertedero.
- Reducción de reactivos químicos empleados en estaciones depuradoras de aguas residuales.
- Cumplimiento de las directivas de la CEE: protección de las aguas superficiales a través de la mejora de los tratamientos.
- Producción de detergentes y fertilizantes a partir de una materia prima reciclada.
- Reducción del uso de rocas fosfáticas (siendo éstas una fuente no renovable).

Los métodos actualmente aplicados en estaciones depuradoras de aguas residuales para eliminar el fósforo son:

- *Tratamientos biológicos*: el fósforo es incorporado dentro de la biomasa y eliminado a través del fango. Es necesario una zona anaerobia dentro del proceso de fangos activados para alcanzar unos niveles de eliminación de fósforo permisibles.
- *Tratamientos químicos*: en diferentes puntos del proceso se añaden distintos agentes precipitantes (normalmente, cloruro férrico y otras sales metálicas) con lo que el fósforo es eliminado junto con el fango precipitado.

- *Tratamientos químicos y biológicos combinados*: generalmente se emplean para alcanzar unos mayores niveles de eliminación que empleando uno de los dos métodos aislados.
- *Tratamientos terciarios*: la adición de cal y la precipitación de fósforo generalmente se emplean para alcanzar límites muy restrictivos.

Estos procesos no reciclan el fósforo en un producto realmente utilizable, porque el fósforo es eliminado junto con otros productos residuales, algunos de los cuales son tóxicos. Los fosfatos no solubilizados son entonces enterrados en vertederos después de la incineración de la materia orgánica o son usados como compost, si la instalación de tratamiento es capaz de eliminar los patógenos humanos y el resto de compuestos tóxicos.

Las dos técnicas más desarrolladas actualmente *para recuperar el fósforo* de las aguas residuales para reciclarlo consisten en la *formación de fosfatos de calcio y de estruvita* ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

3.1.2.- Eliminación biológica de fósforo.

En una planta de fangos activados convencional, las bacterias sólo emplean el fósforo necesario para satisfacer sus necesidades básicas, y la tasa típica de eliminación de P es del 20-40 % (Brett, S. et al., 1997). En las plantas diseñadas para eliminar fósforo, se crea el medio necesario para la proliferación de un tipo de bacterias que acumulan fósforo en exceso, por encima de las necesidades metabólicas normales.

Para conseguir niveles bajos de fósforo en el efluente, se necesita eliminar más cantidad de fósforo de la estrictamente necesaria para el mantenimiento y síntesis celular.

El proceso de eliminación biológica de fósforo es de tipo cíclico, donde las bacterias alternadamente liberan y toman fósforo (condiciones anaerobias y aerobias). Hasta hace muy poco tiempo se creía que las bacterias del género *Acinetobacter* eran las únicas que podían llevar a cabo este proceso. A las bacterias responsables de la eliminación biológica de fósforo se les conoce como bacterias acumuladoras de polifosfatos (PAO, polyphosphate accumulating organisms).

En condiciones anaerobias la materia orgánica fácilmente biodegradable es descompuesta por las bacterias acidogénicas a ácidos grasos volátiles de cadena corta. Estos ácidos grasos son absorbidos por las bacterias acumuladoras y almacenados como poli-hidroxi-butirato (PHB) y otros poli-hidroxi-alcanoatos (PHAs). Dado que las bacterias acumuladoras no pueden ganar energía bajo condiciones anaerobias, la energía necesaria para el almacenamiento de los ácidos grasos, es obtenida de la descomposición de los polifosfatos. Durante este proceso es cuando se produce la descarga de fosfatos al medio.

Bajo condiciones aerobias, las bacterias acumuladoras pueden utilizar el sustrato almacenado (PHB) dando lugar a un crecimiento de estas bacterias. Así mismo, utilizan parte de este sustrato almacenado para acumular fósforo intracelularmente en forma de polifosfatos, asegurando las reservas de energía necesarias para la etapa anaerobia. Este proceso permite un incremento en la eliminación neta de fósforo (del orden de 3 a 4

veces) mayor que el producido por la sola síntesis celular de las bacterias heterótrofas acumuladoras de polifosfatos.

La variación de la concentración de fósforo en el agua residual durante un ciclo de condiciones anaerobias-aerobias se puede observar en la siguiente figura, donde además se aprecia la eliminación neta de este elemento al pasar por las dos fases.

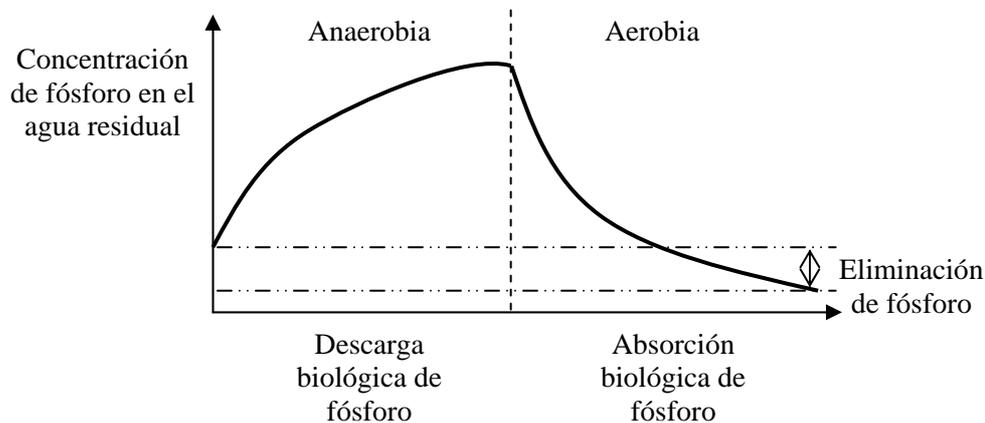


Fig 2. Concentración de fósforo durante el proceso de eliminación biológica.

Si el fango procedente de un proceso de eliminación biológica de fósforo sufre un tratamiento de digestión anaerobia, se produce la suelta de fósforo en la solución en forma de ortofosfato. Las concentraciones de amonio y fósforo soluble en esta solución pueden alcanzar concentraciones entre 500 y 1000 mg/l (Booker et al., 1999). Si dicho fósforo se reciclara al sistema de fangos activos, la concentración de P aumentaría hasta que se excediera la capacidad del sistema de eliminación de P y en consecuencia la concentración de P en el efluente del decantador secundario superaría las concentraciones esperadas. Normalmente esta solución con tan altas concentraciones se separa del fango con un tratamiento posterior, como por ejemplo centrifugación, por lo que puede ser tratada separadamente. En muchos casos esto supone la adición de cal para precipitar el fósforo y recircular el amonio a cabeza de planta donde el amonio será nitrificado. De esta forma el fósforo no se recupera para poder ser utilizado posteriormente. En cambio mucho de este fósforo y parte del amonio del sobrenadante obtenido tras la centrifugación se puede usar en la *producción de estruvita* obteniéndose así un producto, que entre otros, podría emplearse como fertilizante.

3.2.- TEORÍA DE LA CRISTALIZACIÓN.

3.2.1.- Generalidades.

La cristalización es la formación de partículas sólidas (cristales) a partir de una fase homogénea. La formación de estas partículas sólidas puede tener lugar de distintas formas:

- a partir de un vapor (formación de nieve),

- por solidificación de mezclas líquidas fundidas (formación de monocristales) → “Melt cristalization”
- por solidificación de una disolución líquida de un determinado soluto (cristalización propiamente dicha) → “Solution cristalization”

El parámetro importante (la fuerza impulsora) de la cristalización es la sobresaturación. Para obtener una solución sobresaturada se pueden emplear distintos métodos.

En la cristalización clásica, los cristales pueden ser obtenidos a partir de una solución por enfriamiento, incrementando la concentración del soluto a través de la evaporación del disolvente, o combinando estos dos procesos cuando la evaporación del disolvente se usa tanto para el enfriamiento como para aumentar la concentración del soluto. El grado de sobresaturación es pequeño, la nucleación primaria se evita, y el crecimiento del cristal es lento. Si el proceso se lleva a cabo bajo condiciones controladas pueden crecer grandes cristales.

La precipitación (cristalización por reacción) difiere de estos métodos clásicos en que la sobresaturación no resulta de una acción en las propiedades físicas de la solución. En este caso se obtiene mediante una reacción química entre dos componentes solubles, lo que da lugar a un producto menos soluble el cual cristaliza. Los reactivos usados pueden ser moléculas o iones. Los reactivos pueden llegar a una molécula soluble intermedia, que después se convierte en sólido, o a una especie muy poco soluble que directamente precipita. Sin embargo, en los dos casos, la reacción y la cristalización ocurren simultáneamente y las cinéticas de reacción y de cristalización han de tenerse en cuenta.

Gracias a la forma en que se genera la sobresaturación, en la precipitación se pueden alcanzar altos niveles de la misma. La sobresaturación será particularmente alta si la solubilidad es baja (lo que es normalmente el caso de los compuestos producidos por precipitación). Esto induce cinéticas de nucleación muy elevadas. Por el contrario, el crecimiento del cristal será débil, dando lugar a pequeñas partículas generalmente de sólo unos pocos micrómetros.

Para la formación de un cristal se requieren dos etapas:

- el nacimiento de una nueva partícula
- su crecimiento hasta tamaño macroscópico

La cristalización de disoluciones es industrialmente importante dada la gran variedad de materiales que se comercializan en forma cristalina. Su amplia utilización se debe a dos razones: un cristal formado a partir de una disolución impura es esencialmente puro (excepto que se formen cristales mixtos), y la cristalización proporciona un método práctico para la obtención de sustancias químicas puras en una condición adecuada para su envasado y su almacenamiento.

Un buen rendimiento y una elevada pureza son dos objetivos importantes de la cristalización, pero el aspecto y el intervalo de tamaños del producto de cristalización es también importante. Si los cristales intervienen en un proceso posterior, para la filtración, lavado, reacción con otros productos químicos, transporte y almacenamiento, es deseable que su tamaño sea adecuado y uniforme. Si los cristales se comercializan

como un producto acabado, la aceptación por los consumidores exige cristales individuales resistentes, de tamaño uniforme, que no formen agregados y que no se aglomeren en el envase. Por estas razones es preciso controlar la distribución del tamaño de los cristales, siendo éste uno de los principales objetivos en el diseño y operación de cristalizadores.

3.2.2.- Características de los sólidos cristalinos.

Un cristal es el tipo de materia no viva más altamente organizada. Se caracteriza por el hecho de que sus partículas constituyentes, que pueden ser átomos, moléculas o iones, están dispuestas en formaciones ordenadas tridimensionalmente, llamadas redes cristalinas. Como consecuencia de esta disposición de las partículas, cuando los cristales se forman sin la interferencia de otros cristales o cuerpos extraños se presentan como poliedros con vértices agudos y caras planas y aunque los tamaños relativos de las caras y las distancias entre vértices de distintos cristales del mismo material pueden ser muy diferentes, los ángulos formados por caras correspondientes de todos los cristales del mismo material son iguales y característicos del mismo, de manera que los cristales se pueden clasificar en base a estos ángulos en siete sistemas cristalinos: cúbico, hexagonal, trigonal, tetragonal, ortorrómbico, monoclinico y triclinico.

3.2.3.- Equilibrios y rendimientos.

El equilibrio y los cálculos del equilibrio son muy importantes en el diseño de cristalizadores. Sin embargo, los métodos basados en el cálculo del equilibrio solos no son suficientes.

Los cálculos del equilibrio nos permiten obtener, por ejemplo, la masa total de cristales obtenidos, pero no nos dirán nada sobre el número de cristales, tamaño y distribución de tamaños obtenidos. Para incluir la distribución de tamaños de cristales en los cálculos de diseño será necesario tener en cuenta además del equilibrio, la cinética y los balances de población.

Para proceder a un correcto diseño de los cristalizadores es imprescindible disponer de buenos datos de equilibrio de solubilidad de sólidos.

3.2.3.1- Solubilidad.

La solubilidad de una sustancia se define como la máxima cantidad de ésta disuelta, o que se disuelve, en un volumen dado de la disolución, a una temperatura dada. Las unidades de la solubilidad son las de una concentración.

Los sólidos presentan una amplia variedad de solubilidades en los disolventes. El agua es, con mucho, el más común de los disolventes en cristalización. Como la solubilidad depende de la temperatura, en general, aparecen datos de la solubilidad a diferentes temperaturas.

En el estudio de las solubilidades es necesario considerar dos posibilidades:

1) Cuando la reacción química da lugar a una molécula X, más o menos soluble que cristaliza. En estos casos, la solubilidad del componente X se puede describir como la

concentración molar C_x de X en la solución en el equilibrio termodinámico sólido-líquido. Esta concentración generalmente aumenta con la temperatura.

2) Cuando la reacción química no da lugar a una especie soluble intermedia, y el sólido cristaliza directamente por la reacción, apareciendo una sal escasamente soluble, entre un catión A^{z+} y un anión $B^{z'-}$



con la condición de electroneutralidad:

$$xz = yz' \quad (2)$$

En este caso es necesario cuantificar el efecto de las concentraciones de las dos especies iónicas $[A^{z+}]$ y $[B^{z'-}]$, y el equilibrio termodinámico se describirá por el producto de solubilidad (de actividad) K_{ps} :

$$K_{ps} = a_{Ae}^x a_{Be}^y \quad (3)$$

Donde a_{Ae} y a_{Be} es la actividad del ión A^{z+} y $B^{z'-}$ en el equilibrio, dada por:

$$a_{Ae} = \gamma_z [A^{z+}]_e \quad (4)$$

$$a_{Be} = \gamma_{z'} [B^{z'-}]_e \quad (5)$$

donde:

- $[A^{z+}]_e$ y $[B^{z'-}]_e$ son las concentraciones molares de los dos iones en las condiciones de equilibrio.
- γ_z y $\gamma_{z'}$ son los coeficientes de actividad de los iones A^{z+} y $B^{z'-}$.

La solubilidad, s , del electrolito A_xB_y se puede expresar por una concentración C_e en el equilibrio termodinámico, calculado como:

$$s = C_e = [A^{z+}]_e/x = [B^{z'-}]_e/y \quad (6)$$

La representación de esta concentración es una función de la temperatura y se llama curva de solubilidad, y generalmente aumenta con la temperatura (figura 3).

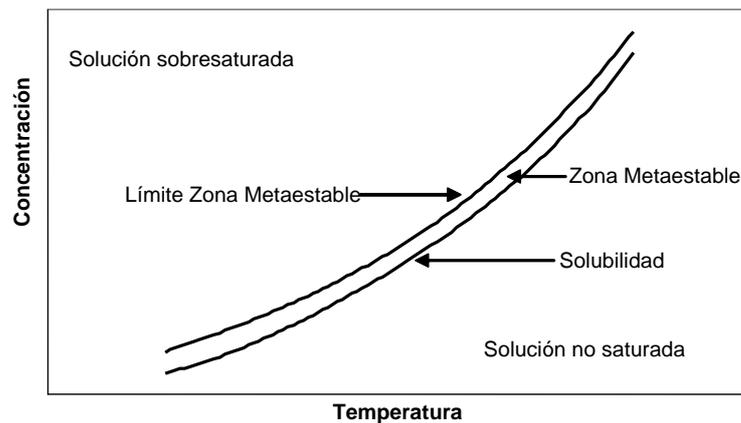


Fig 3. Solubilidad y zona metaestable.

3.2.3.2- Sobresaturación.

La sobresaturación es la fuerza impulsora que provoca el nacimiento y posterior crecimiento de los cristales en una disolución.

En el caso de precipitación de compuestos moleculares, la fuerza impulsora de la cristalización es la diferencia entre el potencial químico del soluto en la fase líquida sobresaturada y en el sólido. En condiciones de equilibrio estos dos potenciales químicos son iguales. El potencial químico del soluto en el cristal se puede expresar como el potencial del soluto en la solución en el equilibrio:

$$\mu_e = \mu_0 + RT \ln(a_e) \quad (7)$$

donde T(K) es la temperatura absoluta, μ_0 es el potencial químico estándar del producto de la cristalización y a_e es su actividad iónica en la solución en el equilibrio.

El potencial químico del soluto en la solución sobresaturada viene expresado por:

$$\mu = \mu_0 + RT \ln(a) \quad (8)$$

Por lo tanto la fuerza impulsora de la cristalización es igual a:

$$\Delta\mu = RT \ln(a/a_e) = RT \ln(\gamma C / \gamma_e C_e) \quad (9)$$

Asumiendo $\gamma \approx \gamma_e$ (aproximación razonable si la sobresaturación no es muy elevada), la sobresaturación (S) queda finalmente definida como:

$$S = C/C_e \quad (10)$$

En el caso de un compuesto iónico, han de considerarse los dos iones con su estequiometría (ecuación 1) y el potencial químico se puede escribir como:

$$\mu = x\mu_A + y\mu_B \quad (11)$$

donde

$$\mu_A = \mu_{A0} + RT\ln(a_A) \quad (12)$$

$$\mu_B = \mu_{B0} + RT\ln(a_B) \quad (13)$$

son respectivamente los potenciales químicos de los iones A^{z+} y B^{z-} . La fuerza impulsora para la cristalización en este caso es:

$$\Delta\mu = x(\mu_A - \mu_{Ae}) + y(\mu_B - \mu_{Be}) = RT\ln \frac{a_A^x a_B^y}{a_{Ae}^x a_{Be}^y} = RT\ln \frac{a_A^x a_B^y}{K_{ps}} \quad (14)$$

En esta expresión, $\Delta\mu$ es la diferencia en el potencial químico para la molécula A_xB_y , y la sobresaturación se puede definir como:

$$S = \frac{a_A^x a_B^y}{K_{ps}} \quad (15)$$

3.2.4.- Cinética de la cristalización.

El estudio cinético de la cristalización incluye considerar los dos procesos fundamentales implicados: la nucleación y el crecimiento de los cristales. Si se trata de cristalización por reacción también habrá que tener en cuenta la cinética de la reacción química que da lugar a la sobresaturación. La fuerza impulsora tanto para la nucleación como para el crecimiento de los cristales es la sobresaturación y en determinados niveles de ésta, ambos procesos ocurren simultáneamente (al menos parcialmente) compitiendo por el soluto disponible en la disolución.

La siguiente figura muestra esquemáticamente la influencia de la sobresaturación sobre la nucleación y el crecimiento de los cristales.

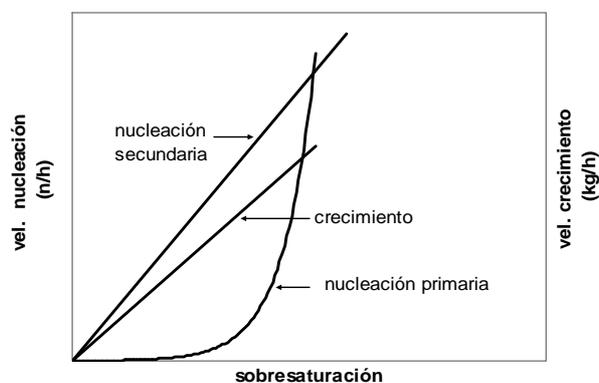


Fig 4. Influencia de la sobresaturación sobre las velocidades de nucleación y crecimiento.

La clave de esta figura está en las relaciones cualitativas entre ambos procesos. En ella vemos que la velocidad de nucleación primaria es una función casi exponencial de la sobresaturación, mientras que las velocidades de nucleación secundaria y de crecimiento son funciones casi lineales. Dependiendo del grado de sobresaturación en el que actúa un cristalizador, las velocidades relativas de estos procesos pueden ser muy diferentes, influyendo sobre el tamaño de partícula.

En la precipitación (cristalización por reacción) industrial también hay que tener en cuenta los posibles efectos de mezclado. Los efectos de mezclado han de ser considerados de dos formas:

- la homogeneidad global del tanque,
- los efectos locales del mezclado, particularmente en los puntos de entrada de los reactivos. Aquí, la sobresaturación local puede ser muy alta y se pueden observar velocidades de nucleación muy altas aunque ya haya partículas presentes en el cristalizador.

Estos efectos de mezclado ocurrirán si las velocidades cinéticas de reacción y de cristalización (nucleación y crecimiento) son más rápidas o del mismo orden de magnitud que las velocidades del proceso de mezcla, dando lugar a una competición entre mezclado, reacción y nucleación. La cinética de mezclado tendrá entonces un fuerte efecto en el número de cristales formados y consiguientemente en su tamaño y por lo tanto habrá que tenerla en cuenta en el estudio cinético del proceso.

El primer estudio sistemático del efecto de las condiciones de precipitación sobre el tamaño de las partículas fue realizado por von Weimar a comienzos del siglo XX, quien relacionó los efectos de la solubilidad (s) y la concentración de reactivos (C) con el diámetro promedio de las partículas formadas (d):

$$\frac{1}{d} = \text{dispersión} = \text{constante} \frac{C - s}{s} \quad (16)$$

donde el cociente $(C-s)/s$ se conoce como *sobresaturación relativa*. De acuerdo con esta expresión, cuanto mayor es la sobresaturación, menor es el tamaño promedio de las partículas, lo que no significa que se ha formado un mayor número de núcleos. A su vez cuanto mayor sea el valor de s (y generalmente s aumenta con la temperatura), menor será el cociente $(C-s)/s$ y menor será entonces el número de núcleos formados, resultando en partículas mayores. Para lograr partículas mayores se deben mezclar reactivos diluidos, mantener baja la sobresaturación relativa por mezclado lento y agitación intensa, trabajando en condiciones en las que la solubilidad del precipitado sea alta.

3.2.4.1.- Nucleación.

Se conoce por nucleación cristalina a la formación de una fase sólida a partir de una disolución homogénea (fase líquida). Es el proceso de “nacimiento del cristal” y por ello condiciona el carácter de la cristalización posterior. Se supone que el número de cristales queda definido en esta etapa: una vez formados los núcleos el material en solución se deposita en la etapa de crecimiento sobre ellos y no se forman nuevos núcleos luego de esta etapa. En consecuencia también el tamaño promedio de las

partículas se definiría en esta etapa, grande si se formaron pocos núcleos, pequeño si los núcleos fueron muchos.

Si todas las fuentes de partículas se incluyen en el término de nucleación cristalina, pueden tener lugar diferentes tipos de nucleación; muchos de los cuales sólo interesa conocerlos para evitarlos.

a) Nucleación primaria:

La nucleación primaria se refiere al nacimiento de cuerpos muy pequeños en el interior de una fase homogénea sobresaturada. El fenómeno básico recibe el nombre de nucleación homogénea, que está restringida a la formación de nuevas partículas dentro de una fase no influenciada en absoluto por ningún tipo de sólidos, incluyendo las paredes del recipiente o la presencia de impurezas microscópicas.

Precisamente, una variante de la nucleación homogénea tiene lugar cuando partículas sólidas de sustancias extrañas influyen sobre el proceso de cristalización catalizando la nucleación primaria para una sobresaturación dada. A este caso se le llama nucleación heterogénea. Ambas nucleaciones primarias dependen fuertemente del grado de sobresaturación.

b) Nucleación secundaria:

La formación de núcleos atribuible a la influencia de los cristales macroscópicos que existen en la solución recibe el nombre de nucleación secundaria. Es condición imprescindible para que se produzca la nucleación secundaria, la presencia de cristales ya formados de soluto. Se han identificado tres mecanismos de nucleación secundaria:

Nucleación secundaria de superficie:

En realidad, la nucleación secundaria de superficie corresponde a la formación de núcleos en la superficie de las partículas ya presentes.

Estos tres tipos de nucleación que se acaban de describir (primaria homogénea, primaria heterogénea y secundaria de superficie) son procesos activos. Esto significa que habrá una zona metaestable para cada uno de estos mecanismos. La velocidad de nucleación del mecanismo en cuestión es despreciable dentro de su propia zona metaestable y aumenta rápidamente si se sobrepasa el límite de su zona metaestable. La siguiente figura muestra las posiciones relativas de los límites de las zonas metaestables en relación con cada uno de los mecanismos de nucleación. Dentro de los diferentes mecanismos de nucleación, la nucleación homogénea primaria es la que requiere un mayor grado de sobresaturación para que ocurra espontáneamente. A ésta le sigue la nucleación primaria heterogénea y la nucleación secundaria respectivamente.

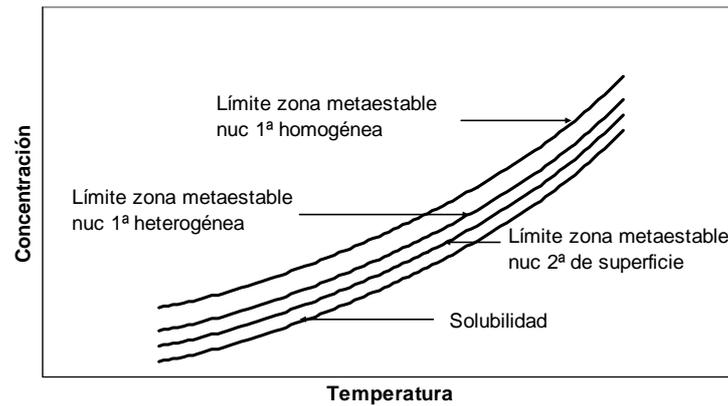


Fig 5. Zonas metaestables.

Nucleación secundaria de contacto:

La nucleación secundaria de contacto es el resultado del enfrentamiento de las partículas. Está fundamentalmente provocada por impactos sobre las partículas (debido a la colisión con otras partículas o con mayor probabilidad con el agitador o con otras partes del reactor).

Este mecanismo no es un proceso activo y existe cualquiera que sea el grado de sobresaturación. Sin embargo, es generalmente despreciable comparado con los otros mecanismos, cuando la sobresaturación es suficientemente elevada para inducir estos otros mecanismos.

Nucleación secundaria aparente:

Ocurre en cristalizaciones que han sido sembradas previamente, cuando cristales finos, desprendidos de la fricción entre cristales, son adheridos en los cristales de siembra por electricidad estática. Estos finos, cuya existencia en la siembra generalmente es no detectable, corresponden de hecho a cristales que crecerán durante el proceso de cristalización y por lo tanto afectarán a la distribución final de tamaños de cristales.

3.2.4.2.- Crecimiento.

El crecimiento de los cristales es un proceso difusional modificado por el efecto de las superficies sólidas sobre las que tiene lugar el crecimiento. Las moléculas o iones del soluto alcanzan las caras en crecimiento de un cristal por difusión a través de la fase líquida. Una vez que las moléculas o iones llegan a la superficie tienen que ser aceptadas por el cristal y organizarse dentro de la red. La reacción ocurre en la superficie del cristal con una velocidad finita y el proceso global consta de dos etapas en serie (difusional y reacción superficial), ninguna de las cuales tendrá lugar si la disolución no está sobresaturada.

3.2.4.3.-Aglomeración.

A diferencia de la nucleación y el crecimiento, la aglomeración no es un fenómeno que ocurra en todos los procesos de cristalización. Ocurre si los cristales se juntan para generar partículas nuevas, más grandes. Se pueden distinguir tres tipos de procesos de aglomeración:

- si las fuerzas de cohesión son débiles, la aglomeración se llama floculación.
- si la sobresaturación hace que los cristales aglomerados se peguen fuertemente, el proceso se llama aglomeración.
- se llama agregación a los procesos intermedios y a los procesos que se alcanzan sin sobresaturación.

Durante los procesos de cristalización, se suele observar los procesos de aglomeración en presencia de sobresaturación o agregación sin sobresaturación. Para que se formen aglomerados tienen que darse tres pasos sucesivos: 1) la colisión de dos partículas, 2) un tiempo suficiente durante el cual las partículas estén pegadas y, 3) la adhesión de dos partículas con la ayuda de la sobresaturación. Los parámetros clave de esta operación son:

- las condiciones hidrodinámicas (mezcla, turbulencia, etc.)
- la naturaleza del solvente (viscosidad, densidad, etc.)
- el tamaño de los cristales, que tiene una gran influencia en los dos primeros pasos,
- la densidad de población de los cristales, lo que tiene una influencia directa en la frecuencia de colisión, y por lo tanto en el primer paso del proceso de aglomeración,
- la sobresaturación y la velocidad relativa de crecimiento,
- las fuerzas de cohesión entre el solvente, las impurezas, y los cristales, que son muy importantes para el segundo paso.

3.3.- *ESTRUVITA.*

La estruvita fue identificada por primera vez en una planta de tratamiento de aguas residuales en 1939. Mientras se estudiaba el proceso de digestión Rawn (1939) encontró unos cristales, que identificó como estruvita, en las tuberías por las que se transporta el sobrenadante de la digestión del fango. Ya en 1960 aparecen descritos problemas de formación de estruvita en la planta de tratamiento de aguas residuales de Hyperion, Los Angeles (Borgerding, 1972). En esta planta se encontraron formaciones cristalinas en la parte inferior de los depósitos de postdigestión y en las tuberías.

La estruvita es un sólido blanco formado por amonio, magnesio y fosfato en concentraciones molares iguales. La reacción de formación de estruvita es la siguiente:



La estruvita tiene una estructura ortoromboédrica (Abbona et al., 1984). La precipitación de la estruvita se puede separar en dos etapas: formación de los núcleos de

crystalización y crecimiento de los cristales. La nucleación se produce cuando los iones se combinan para formar un pequeño cristal. El crecimiento de los cristales continúa hasta que se alcanza el equilibrio (Ohlinger et al., 1999).

La química de la estruvita en lo que respecta a la industria de tratamientos de aguas residuales está inexorablemente ligada a su solubilidad, siendo ésta el elemento clave en el estudio de la química de la estruvita.

La precipitación de la estruvita está controlada por el pH, el grado de sobresaturación, temperatura y la presencia de otros iones en la solución, en concreto calcio (Bouropoulos et al., 2000). Ocurre cuando las concentraciones de los iones magnesio, amonio y fosfato exceden el producto de solubilidad (K_{sp}) para la estruvita. El producto de solubilidad viene dado por la siguiente expresión:

$$K_{sp} = [Mg^{2+}] \gamma_{Mg^{2+}} \cdot [NH_4^+] \gamma_{NH_4^+} \cdot [PO_4^{3-}] \gamma_{PO_4^{3-}} \quad (18)$$

siendo:

- $[Mg^{2+}]$, $[NH_4^+]$ y $[PO_4^{3-}]$ la concentración en mol/l de los iones Mg^{2+} , NH_4^+ y PO_4^{3-} respectivamente.
- $\gamma_{Mg^{2+}}$, $\gamma_{NH_4^+}$, $\gamma_{PO_4^{3-}}$ el coeficiente de actividad de los iones Mg^{2+} , NH_4^+ y PO_4^{3-} respectivamente.

Son muchos los estudios realizados para determinar el producto de solubilidad de la estruvita. Existe disparidad de criterios respecto al producto de solubilidad entre los diferentes autores. Esto puede ser debido a las diferentes consideraciones realizadas respecto a los complejos que se forman en disolución (Buchanan et al., 1994a; 1994b).

El pH para el que la solubilidad de la estruvita es mínima, precipitación máxima, es uno de los principales objetivos de estudio. Booker et al., consideran que el pH óptimo para la formación de estruvita está comprendido entre los valores de 8,8 y 9,4, comentando además que a pH inferior a 5,5 la estruvita se disuelve rápidamente. Stratful por su parte establece un pH de 8,5 necesario para que se produzca una eliminación efectiva de P como estruvita. Parsons et al. (2002), recoge una tabla (tabla 1) con el pH al que la solubilidad de la estruvita es mínima según distintos autores:

Referencia	pH
Buchanan, J.R	9,0
Momberg, G.A	8,0 – 10,6
Booram, C.V	10,3
Ohlinger, K.N	10,3
Stumm y Morgan	10,7
Snoeyink, V.L	10,7

Tabla 1. pH de mínima solubilidad de estruvita.

La formación de la estruvita también se ve afectada por la interacción entre los iones calcio y magnesio. Dependiendo de las concentraciones relativas de estos iones se puede inhibir la formación del fosfato de calcio o de la estruvita (Wild et al., 1996; Momberg y Oellermann, 1992; Battistoni et al., 1997). Battistoni (2000) muestra en su trabajo cómo bajo diferentes razones molares de calcio y magnesio en el influente se puede formar estruvita o hidroxapatita.

3.3.1.- Estudios realizados.

Hasta el momento se han realizado diversos estudios sobre la posibilidad de recuperar el fósforo presente en las aguas residuales en forma de estruvita. Las diferencias principales entre ellos están en el tipo de reactor, el reactivo utilizado para el ajuste de pH y la fuente de magnesio utilizada, así como en la solución de fósforo empleada, sintética o real.

El tipo de reactor más empleado es el reactor de lecho fluidizado (Battistoni et al., 2002, Ueno y Fujii, 2001) y las columnas agitadas con aire (Münch et al., 2001). Otros autores prefieren el empleo de reactores de tanque agitado (Mangin and Klein, 2003) por su mayor flexibilidad y facilidad en el manejo, siendo además el tipo de reactor que más se emplea en la cristalización industrial. Los reactores de lecho fluidizado son difíciles de controlar, los caudales se deben mantener constantes durante el proceso para mantener el lecho en un estado fluidizado. Otra alternativa es el proceso REM NUT (Liberti et al., 2001) que permite una eliminación simultánea de iones fosfato y amonio mediante intercambio iónico selectivo y recuperación por precipitación química en forma de estruvita. Es importante así mismo nombrar los procesos desarrollados por algunas compañías como el proceso Crystalactor®, desarrollado por DHV, Países Bajos, y el proceso Phosnix®, desarrollado por Unitika Ltd, Japón, para la recuperación de P (figura 6).



Figura 6. Planta para la recuperación de estruvita de aguas industriales en Ube Industries Sakai, Japón. Construida por Unitika Ltd, Osaka ($48 \text{ m}^3/\text{d}$). En operación desde 1995.

Una forma de favorecer la precipitación es aumentando el pH. Para alcanzar el pH necesario se suele utilizar NaOH (Stratful et al., 2001), $Mg(OH)_2$ (Münch et al., 2001) o bien se puede alcanzar mediante aireación, por stripping de CO_2 (Battistoni, 2001, Jaffer et al., 2001). El $Mg(OH)_2$ presenta el problema de que no se puede controlar de forma independiente el pH y la relación Mg/P, dos parámetros importantes del proceso, pero en cambio favorece la precipitación de la solución al aumentar la concentración de Mg, lo que reduciría el pH necesario para precipitar y recuperar estruvita (Doyle y Parsons, 2002).

Como se ha dicho, una forma de favorecer la precipitación, además de aumentar el pH, es aumentar la concentración de uno de los iones constituyentes, generalmente magnesio. En ocasiones también puede ser necesario añadir magnesio porque no se satisface la demanda estequiométrica para la formación de estruvita. Generalmente se suele emplear cloruro de magnesio o hidróxido de magnesio. Hay autores que como fuente de magnesio emplean agua de mar (Kumashiro et al., 2001), reduciendo así los costes en reactivos. Battistoni, por ejemplo, considera que la propia composición del sobrenadante no requiere la adición de ningún reactivo para la recuperación de P, aunque la adición de Ca o Mg sí que determina la formación predominante de hidroxiapatita (HAP) o de estruvita (MAP).

3.3.2.- Importancia económica de la estruvita.

La estruvita puede emplearse para muchos usos. Uno de ellos es como materia prima para la industria de los fertilizantes. Además se puede emplear como material de relleno en paneles resistentes al fuego y en el cemento. Si se desarrollasen métodos de producción baratos se podría emplear en detergentes, cosméticos, piensos para animales y en todo aquello que emplease fosfatos.

La aplicación más prometedora es como fertilizante de lenta actividad, por lo que puede ser utilizado en una sola dosis sin peligro de perjudicar el crecimiento de las plantas. En muchas ocasiones se desea que la solubilidad de los fertilizantes no sea muy alta, por ejemplo los que se emplean en prados o bosques donde normalmente los fertilizantes se aplican una vez cada ciertos años. En estos casos el empleo de estruvita sería muy útil. Además la presencia de magnesio en la estruvita la convierte en una atractiva alternativa a los actuales fertilizantes que se usan en cultivos, como por ejemplo de remolacha azucarera, que necesita magnesio (Bashan, 2004).

Un problema que presentan las rocas fosfáticas que son suministradas a la industria de los fertilizantes, y no la estruvita, es el contenido en metales pesados, factor que apoya el empleo de la estruvita como fertilizante. Hay que mencionar no obstante que sería necesario complementar la estruvita con K^+ para alcanzar los requisito de NPK (nitrógeno:fósforo:potasio) de ciertos cultivos específicos, lo que inevitablemente añadiría costes en su procesado y producción (Doyle y Parsons, 2002).

Por último, decir que actualmente estruvita producida a partir de un agua residual por Unitika Ltd. en Japón, se está vendiendo a compañías de fertilizantes estadounidenses (Driver et al., 1999).

4.- TRABAJO EXPERIMENTAL.

4.1.- MATERIALES Y METODOLOGÍA.

4.1.1.-Descripción del dispositivo empleado.

Para el estudio de la recuperación de fósforo se ha empleado un reactor de tanque agitado para cristalizar el fósforo en forma de estruvita. Este reactor se ha diseñado con el objetivo de tener una tecnología simple y flexible, fácil de implementar en una planta de tratamiento de aguas residuales y que sea capaz de absorber fluctuaciones en las condiciones de operación.

Se trata de un reactor de vidrio (figura 7) y está compuesto de dos partes. La parte inferior es la zona de reacción, y la parte superior es la zona de sedimentación, para evitar que se pierdan cristales finos con el efluente.

Los volúmenes de las diferentes zonas del reactor son los siguientes:

Zonas del Reactor		Volumen (l)
Reacción	Zona de buena mezcla	2,65
	Zona de mala mezcla	2,3
Sedimentación	Parte cónica	1,6
	Zona recta	14
Total		20,55

Tabla 2. Volumen del reactor de cristalización.

La zona de reacción tiene 15 cm de diámetro y la superior de mayor tamaño es de 30 cm de diámetro.

En la zona de reacción se han colocado unos deflectores para optimizar el mezclado y evitar la aparición de “zonas muertas” y está encamisada para mantener la temperatura constante en esta zona, en caso de requerirse. En la parte inferior de esta zona hay una llave para poder recoger la estruvita producida.

La parte superior del reactor cuenta con una tapa con varios orificios donde se colocan los tubos para la dosificación de los reactivos y las sondas necesarias.

La zona de sedimentación tiene forma cónica. El ángulo entre la zona de reacción y la zona de sedimentación es de 45°. Esta zona está equipada con un deflector para guiar el flujo. El efluente sale del reactor por la parte de arriba de la zona de sedimentación a través de rebosadero.

El agitador empleado es un agitador de hélices (tipo TT de la compañía Mixel). Está equipado con tres álabes. Se trata de un agitador de flujo axial que produce un bajo rozamiento y favorece un tamaño de partícula final grande. El extremo del eje de agitación está dotado de un álabe pequeño. La velocidad de agitación se fija en 300 rpm.

Debido a la baja concentración de fosfatos del agua empleada el reactor ha de ser operado en continuo para la fase líquida y en discontinuo para la fase sólida.

La planta piloto de cristalización (figura 7) está compuesta por el reactor descrito anteriormente, tres tubos de acero inoxidable para introducir los reactivos, dos bombas peristálticas, una bomba de membrana y dos balanzas. El reactor está equipado con electrodos de conductividad, temperatura y pH. Se ha empleado un programa de adquisición de datos para continuamente almacenar la información del proceso. Las balanzas se emplean para monitorizar los caudales de magnesio e hidróxido sódico. El pH está controlado mediante el aumento o disminución de la frecuencia de la bomba para incrementar o disminuir el caudal de sosa respectivamente.

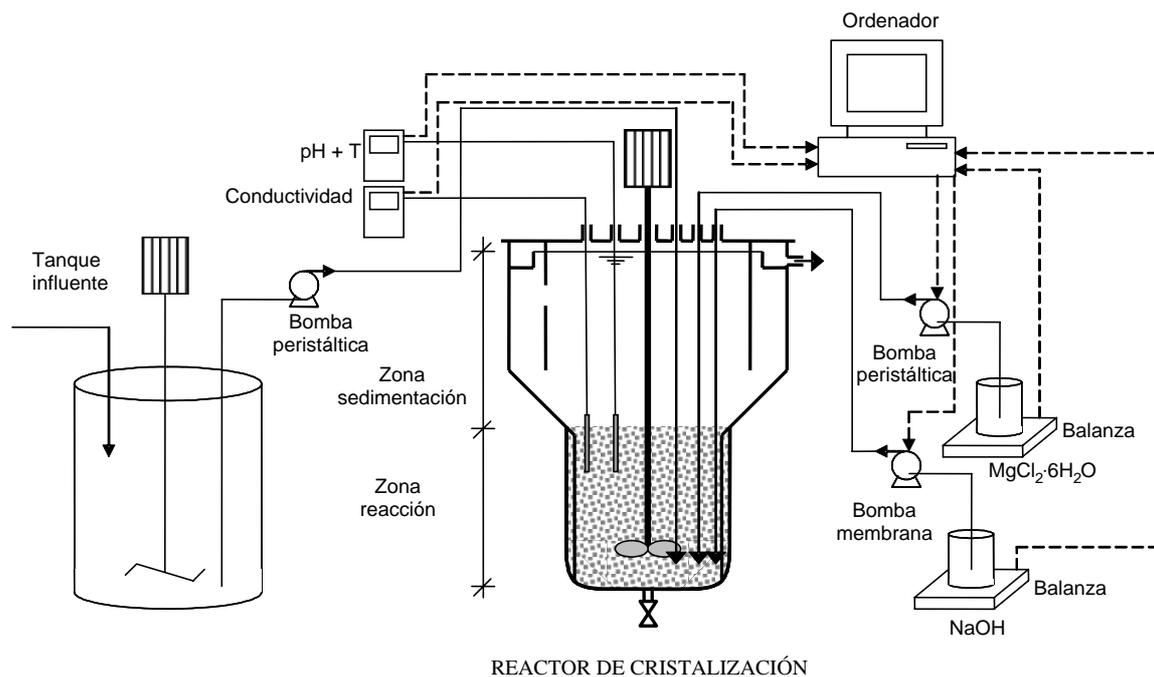
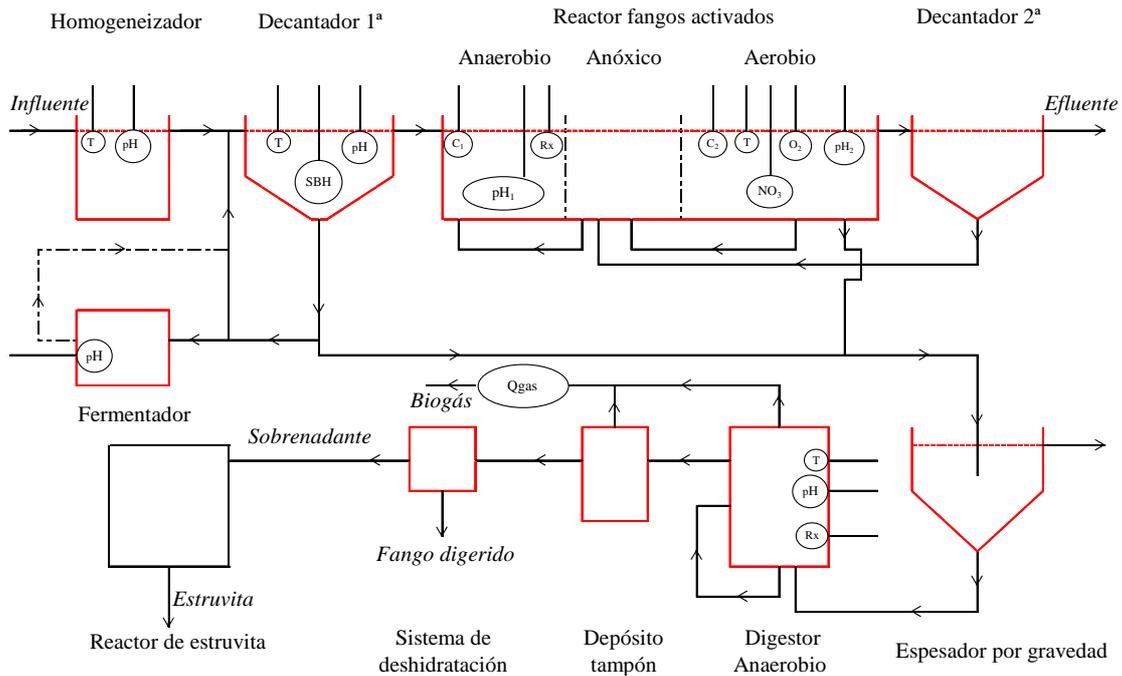


Fig 7. Esquema de la planta de cristalización.

El reactor de cristalización forma parte de un grupo de plantas piloto (figura 8) operadas para estudiar la eliminación biológica de nutrientes (EBPR) y recuperación de fósforo del sobrenadante del sistema de deshidratación mediante precipitación de estruvita. Estas plantas se encuentran en la Estación Depuradora de Aguas Residuales del Carraixet, Alboraya.



Sondas: T = temperatura; C = conductividad eléctrica; SBH = altura del manto; Rx = potencial red-ox; NO₃ = nitrato; Qgas = caudal de biogás; O₂ = oxígeno disuelto.

Fig 8. Esquema plantas piloto.

4.1.2.- Disoluciones empleadas.

En primer lugar se ha trabajado empleando como alimento un sobrenadante preparado artificialmente, para posteriormente pasar a trabajar con el sobrenadante de la deshidratación del fango digerido anaeróbicamente.

4.1.2.1.- Sobrenadante artificial.

Solución de fósforo:

El tanque de almacenamiento que se muestra en el esquema de la planta contiene la solución de fósforo. Esta solución está compuesta de amonio di-hidrógenofosfato y de cloruro de amonio, en concentraciones tales que el amonio se encuentra en exceso. Esto simula la concentración de amonio del sobrenadante de la digestión anaerobia de un fango procedente de un proceso de eliminación biológica de fósforo.

En unos 200 litros de agua desionizada se añaden los siguientes reactivos:

- NH₄H₂PO₄
- NH₄Cl
- NaOH: para ajustar el pH en torno a 7.1.