



UNIVERSIDAD
POLITECNICA
DE VALENCIA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA HIDRÁULICA Y MEDIO AMBIENTE

Estudio de la precipitación y recuperación del fósforo
presente en las aguas residuales en forma de estruvita
($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)

Memoria que, para optar al título de Doctor por la Universidad Politécnica de Valencia, presenta
LAURA PASTOR ALCAÑIZ

Valencia, 2008

Directores: Dra. Aurora Seco Torrecillas
Dr. José Ferrer Polo

Colaboración de Luís Borrás en el diseño de portada

AGRADECIMIENTOS

Una vez realizado todo el trabajo de Tesis me enfrento a este agradable capítulo, aunque no por ello más fácil de hacer. Resulta complicado expresar en pocas líneas mi gratitud a todas las personas que han estado conmigo en este paso más en mi formación, en todos estos años. Así, a pesar de que podría ser más extensa, a todos vosotros os ofrezco estas pocas líneas de agradecimientos.

En primer lugar quiero expresar mis agradecimientos a los doctores Aurora Seco Torrecillas y José Ferrer Polo, no solo directores de esta Tesis, sino ejemplo de esfuerzo y fe en el trabajo. Les agradezco haber podido contar con ellos, por toda la ayuda prestada y por haber contribuido a mi formación en el mundo del tratamiento de aguas.

También agradezco al “Laboratoire d’Automatique et de Génie des Procédés” de Lyon por haberme permitido trabajar con ellos, y muy especialmente a Denis Mangin, por haber seguido este trabajo y haberme transmitido sus conocimientos en el campo de la cristalización.

Expresar mi agradecimiento al Ministerio de Educación y Ciencia por la beca concedida durante estos años y a la Entidad Pública de Saneamiento de Aguas Residuales de la Comunidad Valenciana, por su colaboración con este grupo de investigación. También al Departamento de Ingeniería Química de la Universitat de València por todo el apoyo prestado.

De forma muy especial todo mi agradecimiento a mis compañeros de trabajo:

A Nuria, porque como bien dijo ella, este trabajo nos une una vez más en la vida. Por representar el verdadero sentido de la amistad, porque ha sido bonito ir a la par con ella en estos años compartiendo muchas cosas importantes en nuestras vidas.

A Luís, porque sabiendo que él estaba por ahí, todo era más fácil. Porque desde mi primer día de doctorado me ha transmitido su ilusión por lo que hacemos. Por tantas veces que me ha “resuelto” el problema, porque siempre he sabido que podía acudir a él tanto en lo personal como en lo profesional. Por ser un gran amigo.

A Alberto, por toda su ayuda recibida sin pedirla, sus muchas y acertadas palabras de ánimo. Por sus bromas, que aunque siempre las pillo la última, tanto me han hecho reír. Por sorprenderme tantas veces. Porque entre “zamburiñas” y “pequeños saltamontes” me ha hecho este camino más fácil y agradable.

A Luisa, simplemente por ser “Luisiña”, por recordarme todo lo importante que hay en esta vida, por hacerme compañía a últimas horas de la tarde. Por la alegría al recibir sus mensajes de ánimo o preocupación.

A Vicky, con quien hice mis primeras analíticas y junto a quien trabajé mis primeros días de laboratorio, por ser nuestra “albaceteña” y para mi “la pequeñita del grupo”. Por tantas horas de despacho juntas con “papeleos”, nervios, trabajo, pero también meriendas, conversaciones, risas...

A Josep, por darme siempre una visión diferente del trabajo y transmitirme su tranquilidad. Por estar siempre dispuesto a ayudarme. Por todos los buenos momentos entre ordenadores, playas, plantas piloto, maracas y diversos instrumentos...per “la pasta de la fornera”.

A Paqui, con quien he compartido muchos momentos no solo profesionales sino personales y “populares”, por sus charlas de trabajo y de la vida. Por ayudarme siempre que ha estado a su alcance y ser un ejemplo en mis comienzos en la docencia. Por su franqueza en decir las cosas.

A Cristina y a Josué, que aunque ahora estén lejos se les recuerda como si estuvieran aquí. Por mover con ilusión a todo este grupo fuera de las horas de trabajo, por ser mucho más que compañeros. Por marcar una gran etapa.

A Tatiana y a Marcela, vecinas de escritorio. Por sus consejos sobre la vida en general, por su orden en el trabajo, por los bailes de Tati y por las “energías” de Marcela.

A Javier, Berta, Emérita, Jose y Laura, que se han incorporado más tarde al grupo, pero que aun así, me han permitido sorprenderme una vez más de poder decir que “guay” es la gente.

A Ramón, por la ayuda prestada durante este tiempo.

A Joaquín, a Dani y a Quique que, aun no viéndolos todos los días, sabía que yendo al “poli” me podían echar una mano.

Por ser una parte muy importante de mi día a día, todo mi agradecimiento a mis amigas “godellenses” por estar siempre ahí. Por aguantar los rollos de las “químicas”, por divertirme, apoyarme, animarme, acompañarme....y muchos más “-arme”, incluido el aguantarme. Por todos estos años, y más, de formar parte de este grupo tan especial.

A Miguel, a Javi, a M^aCruz, a Pepi, a Feli, a Fran y a mis “niñas” y “niño”, por ser mi familia. A Francisco Borrell por haber estado en ella durante tantos años.

Y con todo mi amor a mis padres, por su verdadero apoyo en todo y por ser, a su manera, los que realmente han hecho esto posible.

A mis padres

RESUMEN

RESUMEN

El fósforo, que actualmente se extrae de explotaciones mineras en forma de fosfatos metálicos, es 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, 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.

La cristalización de estruvita, fosfato de magnesio y amonio, aparece como uno de los procesos más prometedores para recuperar el fósforo de las aguas residuales. La aplicación de un proceso de cristalización en una Estación Depuradora de Aguas Residuales (EDAR), no solo elimina fósforo del proceso, sino que permite recuperarlo en una forma fácilmente reutilizable ya que, entre sus posibles aplicaciones, destacan su empleo como fertilizante y como materia prima para la industria del fósforo.

El objetivo principal de esta tesis ha sido comprender los principios que rigen el proceso de cristalización de estruvita con el fin de mejorar la recuperación de fósforo, en forma de este mineral, de los sobrenadantes de las líneas de fangos de las EDAR. Debido a la dificultad de modelar todos los procesos que intervienen en la precipitación de estruvita, la distribución de la sobresaturación dentro del reactor, los mecanismos de nucleación que dominan en las condiciones de trabajo y la termodinámica y química de los fosfatos, ha sido necesario realizar ensayos para comprobar la viabilidad de trabajar con un reactor de tanque agitado como el empleado en este trabajo de tesis. En un primer momento se trabajó con soluciones preparadas en el laboratorio para asegurar ciertos aspectos teóricos de la precipitación de estruvita. Posteriormente, se realizaron ensayos empleando los sobrenadantes generados en una planta piloto de digestión anaerobia situada en la EDAR de la Cuenca del Carraixet, Valencia.

Los resultados obtenidos en los ensayos con soluciones preparadas en el laboratorio mostraron que es posible alcanzar unas eficiencias de precipitación y recuperación de fósforo en forma de estruvita de hasta el 80%. Se obtuvo que conforme aumenta el pH de operación en el reactor y las relaciones molares Mg/P y N/P en el influente, se mejoran ambas eficiencias, mientras que una disminución del tiempo de retención hidráulico no afectó a las eficiencias alcanzadas. El pH resultó tener una gran influencia en el proceso. Con el objetivo de controlarlo, se desarrolló un algoritmo de control basado en la lógica difusa, que permitió alcanzar en todo momento unas condiciones de pH en el reactor muy estables.

En las condiciones a las que se trabajó, el reactor empleado fue capaz de retener la mayoría de los sólidos en su interior, por lo que su diseño resultó adecuado desde el punto de vista de

recuperación de fósforo. No obstante, en todos los ensayos se observó una ligera pérdida de fósforo en forma precipitada por el efluente del reactor. La no dependencia entre la eficiencia de recuperación, el tamaño de partícula obtenido y la cantidad de fósforo perdido con el efluente con la sobresaturación media en el reactor, llevó a pensar que la formación de finos, que se pierden con el efluente, estaba relacionada directamente con la presencia en el reactor de zonas de elevada sobresaturación local. La precipitación hallada a la salida de los tubos de entrada de reactivos confirmó que en dichos puntos existía sobresaturación local elevada, favoreciendo la nucleación primaria frente al crecimiento de los cristales. En algunos casos, esta sobresaturación local fue tan elevada, provocada por la proximidad de los puntos de entrada de reactivos, que ocasionó problemas de "fouling". Este fenómeno causó una disminución de la eficiencia de precipitación y una mayor formación de cristales finos, además del problema de ensuciamiento del reactor. Por lo tanto, a la hora de aplicar el proceso a escala industrial sería necesario poner especial atención al modo y lugar de descarga de los reactivos para optimizar el proceso y reducir los problemas de "fouling".

La presencia de calcio en las soluciones precipitantes dio lugar a la formación de una mezcla de estruvita y fosfato cálcico amorfo, al mismo tiempo que se observó una mayor pérdida de fósforo con el efluente al trabajar con elevadas concentraciones de calcio en el influente. Se obtuvieron los mismos resultados cuando se trabajó con los sobrenadantes generados en la planta de digestión anaerobia.

Al trabajar con los sobrenadantes de la digestión, las eficiencias obtenidas llegaron hasta valores del 95% para la eficiencia de precipitación y del 87% para la eficiencia de recuperación de fósforo. Los precipitados formados a partir de estos sobrenadantes fueron mayoritariamente estruvita, seguido de fosfato cálcico amorfo y, en algunos casos, calcita. La aireación de los sobrenadantes permitió alcanzar un pH de operación en el reactor de 8,7 al desabsorber el CO₂ disuelto en ellos. El algoritmo de control desarrollado mostró también su eficacia cuando el ajuste de pH se realizó mediante aireación en lugar de mediante la adición de hidróxido sódico. Por una parte, la aireación provocó una mayor pérdida de fósforo con el efluente aunque, por otra, permitió obtener una estruvita más limpia de sólidos suspendidos lo que facilitó una posterior separación y limpieza de los cristales de estruvita formados.

Por último, los cristales obtenidos presentaron la morfología típica tubular de la estruvita. La principal diferencia encontrada entre los cristales formados a partir de los sobrenadantes generados en una planta de digestión anaerobia y los formados a partir de una solución preparada en el laboratorio fue la ausencia de aglomeración en los primeros. Por lo general, tampoco se observó la formación de finas agujas alargadas cuando se trabajó con sobrenadantes, sino de una forma más rectangular similar a un trapecio. La presencia de impurezas mostró tener una gran influencia en los cristales obtenidos.

El trabajo aquí desarrollado supone una mejor comprensión de la cristalización de estruvita y ha permitido concluir que se trata de un proceso muy sensible a cambios en el pH, características de los sobrenadantes, a la presencia de impurezas y a una inadecuada mezcla inicial de los reactivos. Por todo esto, establecidas las bases principales del proceso de precipitación de estruvita, se espera que los resultados obtenidos en este trabajo sirvan de guía para optimizar el proceso a escala industrial.

RESUM

El fòsfor, que actualment s'extrau d'explotacions mineres en forma de fosfats metàl·lics, és un recurs limitat incapaç de mantindre a llarg terme un nivell d'extracció com l'actual. Donat que gran part del fòsfor utilitzat en forma de fertilitzants, aliments i productes de neteja passa a les aigües residuals, la clau per minimitzar l'extracció es troba en la recuperació del fòsfor present en dites aigües. Actualment, el fòsfor, tras ser eliminat del aigüa per via química o biològica, es perd per incineració o deposició en abocador, menys quan el fang biològic es destina a compostatge.

La cristallització d'estruvita, fosfat de magnesi i amoni, apareix com un dels processos més prometedors per a recuperar el fòsfor de les aigües residuals. L'aplicació d'un procés de cristallització en una Estació Depuradora d'Aigües Residuals (EDAR) no solament elimina fòsfor del procés sino que permet recuperar-lo d'una forma fàcilment reutilitzable ja que, d'entre les seues possibles aplicacions, destaquen el seu ús como a fertilitzant i com a matèria prima per a l'indústria del fòsfor.

L'objectiu principal d'aquest treball de tesi ha sigut comprendre els principis que regeixen el procés de cristallització d'estruvita amb la finalitat de millorar la recuperació de fòsfor, en forma d'aquest mineral, dels sobrenadants de les línies de fangs de les EDAR. Degut a la dificultat de modelar tots els processos que intervenen en la precipitació d'estruvita, la distribució de la sobresaturació dins del reactor, els mecanismes de nucleació que dominen en les condicions de treball i la termodinàmica i química dels fosfats, ha sigut necessari realitzar assaigs per a comprovar la viabilitat de treballar amb un reactor de tanc agitat com l'utilitzat en aquest treball de tesi. En un primer moment es va treballar amb solucions preparades al laboratori per assegurar els aspectes teòrics de la precipitació d'estruvita. Posteriorment, es van realitzar assaigs utilitzant els sobrenadants generats en una planta pilot de digestió anaeròbia instal·lada en l'EDAR de la Conca del Carraixet, València.

Els resultats obtinguts en els assaigs amb solucions preparades en el laboratori mostraren que es possible aconseguir unes eficiències de precipitació i de recuperació de fòsfor en forma d'estruvita fins al 80%. S'obtingué, que a mesura que augmentava el pH d'operació en el reactor i les relacions molars Mg/P i N/P en l'influent, es milloraven ambdues eficiències, mentres que una disminució del temps de retenció hidràulic no ha afectat a les eficiències aconseguides. El pH va tindre una gran influència en el procés. Amb l'objectiu de controlar-lo, es va desenvolupar un algoritme de control fonamentat en la lògica difusa. L'utilització d'aquest algoritme va permetre aconseguir en tot moment unes condicions de pH en el reactor molt estables.

En les condicions a les que es va treballar, el reactor utilitzat va ser capaç de retenir la majoria del sòlids en el seu interior, per tant el seu diseny va resultar adequat des del punt de vista de

recuperació de fòsfor. No obstant això, en tot els assaigs es va observar una lleugera pèrdua de fòsfor en forma precipitada per l'efluent del reactor. La no dependència entre l'eficiència de recuperació, la grandària de partícula obtinguda i la quantitat de fòsfor perduda amb l'efluent amb la sobresaturació mitja en el reactor, va fer pensar que la formació de fins, que es perden amb l'efluent, estava relacionada directament amb la presència en el reactor de zones d'elevada sobresaturació local. La precipitació trobada en el tubs d'entrada dels reactius va confirmar que en eixos punts existia sobresaturació local elevada, afavorint la nucleació primària front al creixement dels cristalls. En alguns casos, aquesta sobresaturació local va ser tan elevada, provocada per la proximitat dels punts d'entrada de reactius, que va ocasionar problemes de "fouling". Aquest fenomen va provocar la disminució de l'eficiència de precipitació així com una major formació de fins, a més del problema d'embrutament del reactor. Per consegüent, a l'hora d'aplicar el procés a escala industrial seria necessari prendre especial atenció al mode i lloc de descàrrega dels reactius per optimitzar el procés i reduir els problemes de "fouling".

La presència de calci en les solucions precipitants va causar la formació d'una mescla d'estruvita i fosfat càlcic amorf, al mateix temps que es va observar una major pèrdua de fòsfor amb l'efluent al treballar amb elevades concentracions de calci en l'influent. S'obtingueren els mateixos resultats quan es va treballar amb els sobrenadants generats en la planta de digestió anaeròbia.

Al treballar amb els sobrenadants de la digestió, les eficiències obtingudes arribaren fins a valors del 95% per a l'eficiència de precipitació i del 87% per a l'eficiència de recuperació de fòsfor. Malgrat de ser l'estruvita el compost que es va formar majoritàriament, en tots els assaigs realitzats va precipitar alguna cosa de fosfat càlcic amorf i de calcita. L'aireació dels sobrenadants va permetre arribar a un pH d'operació en el reactor de 8,7 per desabsorció del CO_2 dissolt en ells. L'algoritme de control desenvolupat va mostrar també la seua eficàcia quan l'ajust de pH es va realitzar mitjançant aireació en lloc de mitjançant l'addició de hidròxid sòdic.

Per una banda, l'aireació va provocar una major pèrdua de fòsfor amb l'efluent encara que, per altra, va permetre obtenir una estruvita més neta de sòlids suspesos, el que facilitaria una posterior separació i neteja dels cristalls de estruvita formats.

Per últim, els cristalls obtinguts van presentar la morfologia típica tubular de l'estruvita. La principal diferència trobada entre els cristalls formats a partir dels sobrenadants generats en una planta de digestió anaeròbia i els formats a partir d'una solució preparada al laboratori va ser l'absència d'aglomeració en els primers. En general, tampoc es va observar la formació de fines agulles allargades, sino d'una forma més rectangular pareguda a un trapezi. La presència d'impureses va mostrar tindre una gran influència en els cristalls obtinguts.

El treball ací desenvolupat suposa una millor comprensió de la cristallització d'estruvita i ha permés concloure que es tracta d'un procés molt sensible a canvis en el pH, característiques dels sobrenadants, a la presència d'impureses i a una inadequada mescla inicial dels reactius. Per tot açò, una vegada establides les bases principals del procés de precipitació d'estruvita, s'espera que els resultats obtinguts en aquest treball de tesis servisquen de guia per a optimitzar el procés a escala industrial.

SUMMARY

Phosphorus, which is currently being extracted from mines in the form of phosphate rocks, is a finite resource unable to maintain in the long term an extraction level as at present. Due to the fact that much of the phosphorus used as fertilizers, foods, and cleaning products reaches wastewaters, the key to minimizing the extraction consists of the recovery of the phosphorus present in those wastewaters. At present, the phosphorus, after being removed chemically or biologically from the wastewater, is lost by incineration or deposition except when the biological sludge is used for composting.

Struvite crystallisation, ammonium magnesium phosphate crystallisation, appears as one of the most promising processes to recover phosphorus from wastewaters. The application of struvite crystallisation processes at full scale in a Wastewater Treatment Plant (WWTP) not only removes phosphorus from the process but allows to recover it in a form that could be reused as a fertilizer or as a raw material in the phosphorus industry.

The main objective of this PhD thesis has been to understand the struvite crystallisation principles with the aim to improve the phosphorus recovery as struvite from the sludge lines supernatants of a WWTP. Due to the difficulty to model all the processes involved in the struvite precipitation, the supersaturation distribution inside the reactor, the dominating nucleation mechanisms at a certain operational conditions, and the phosphate thermodynamics and chemistry, it has been necessary to carry out some experiments to verify the feasibility of working with an agitated reactor as the one employed in this work. Firstly, solutions prepared in the laboratory were employed to ensure some theoretical aspects of struvite precipitation. Afterwards, some experiments were carried out employing the supernatants generated in the anaerobic digestion pilot plant located in the Cuenca del Carraixet WWTP, Valencia.

The results obtained from the experiments working with solutions prepared in the laboratory showed that it was possible to achieve phosphorus precipitation and recovery efficiencies up to 80%. It was observed that, as the pH in the reactor and the Mg/P and N/P molar ratios in the influent increased, both efficiencies increased, whereas a decrease in the hydraulic retention time had no effect on the efficiencies achieved. The pH at which the reactor operated had a great influence on the process. A fuzzy logic control algorithm was developed with the aim to control the pH. It allowed high stable pH conditions in the reactor to be achieved.

In the working conditions, the reactor employed was able to retain the majority of the solids formed inside. Therefore, its design proved to be adequate from the phosphorus recovery point of view. Nevertheless, a slight loss of phosphorus in the form of small crystals was observed in all the experiments carried out. This fines formation was related directly with the presence in the reactor of zones of high local supersaturation, as no relation was found between the recovery efficiency, the particle size obtained and the quantity of phosphorus lost with the effluent with

the global supersaturation inside the reactor. Struvite precipitation at the exit of the reagent tubes confirmed that a high local supersaturation existed in those points. This high local supersaturation promoted primary nucleation instead of crystal growth. Sometimes, due to the proximity of the feed points, this local supersaturation was so high that it caused fouling in the reactor. Fouling reduced the precipitation and recovery efficiencies and promoted the formation of fine crystals. Furthermore, the reactor got soiled which was an additional operational problem. Therefore, it was important to pay attention, when applying the process at full scale, to the way and place of discharge of the reagents in order to optimize the process and to reduce the problems associated with fouling.

The presence of calcium in the precipitant solutions caused the formation of a mixture of struvite and amorphous calcium phosphate, and a higher loss of phosphorus with the effluent when working with high calcium concentrations in the influent. The same results were obtained when working with the supernatants generated in the anaerobic digestion plant.

Precipitation and recovery efficiencies values of up to 95 and 87% respectively were obtained when the precipitant solutions were the supernatants of the anaerobic digestion process. The precipitates formed were mainly struvite, followed by amorphous calcium phosphate and, in some experiments, by calcite. The aeration of the supernatants allowed to achieve a pH value of 8,7 due to CO₂ desorption. The control algorithm developed also showed its feasibility when the pH adjustment was carried out by aeration instead of by sodium hydroxide addition. Aeration caused higher phosphorus loss with the effluent, although on the other hand it allowed struvite to be obtained clean of suspended solids, making the formed struvite crystals easier to separate and clean.

Lastly, the crystals obtained showed the typical tubular struvite morphology. The main difference found between the crystals formed from the supernatants generated in the anaerobic digestion plant, and the ones obtained from solutions prepared in the laboratory, was the absence of agglomeration in the formers. In general, fine needled crystals were not found when working with the supernatants, instead a rectangular shape similar to a trapezium was obtained.

This thesis work implies a better understanding of the struvite crystallisation process. It has allowed to conclude that this is a very sensible process to changes in pH, characteristics of the supernatants, the presence of impurities and the inadequate initial mixing of reagents. Therefore, once the principles of the process had been established, it was expected that the results obtained in this work would serve as a guide to optimize the process at full scale.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN.....	3
1.1. <i>La contaminación de las aguas.....</i>	4
1.1.1. Consecuencias de la contaminación de las aguas	4
1.1.2. Un problema concreto: Eutrofización	4
1.2. <i>Nitrógeno y fósforo como contaminantes.....</i>	5
1.2.1. Nitrógeno	6
1.2.2. Fósforo.....	6
1.2.3. Iniciativas para controlar la contaminación por nutrientes. Iniciativas legales.....	7
1.3. <i>Tratamientos de aguas residuales.....</i>	9
1.4. <i>Tratamientos biológicos de aguas residuales.....</i>	11
1.4.1. Clasificación de los tratamientos biológicos. Proceso de fangos activados.....	11
1.4.1.1. Fangos activados	11
1.4.2. Eliminación biológica de nutrientes del agua residual.....	12
1.4.2.1. Eliminación biológica de nitrógeno.....	13
1.4.2.2. Eliminación biológica de fósforo (EBPR).....	14
1.5. <i>Tratamientos de fangos.....</i>	17
1.5.1. Digestión anaerobia de fangos	17
1.5.1.1. Influencia de parámetros ambientales y operacionales	18
1.6. <i>Precipitación química de fósforo en una EDAR.....</i>	19
1.6.1. Precipitación química como método de eliminación de fósforo.....	20
1.6.1.1. Clasificación de los procesos de eliminación química de fósforo.....	21
1.6.2. Precipitación natural de fósforo.....	22
1.6.3. Principales precipitados en una EDAR	23
1.6.3.1. Precipitación con calcio.....	24
1.6.3.2. Precipitación con magnesio.....	26
1.6.3.3. Otros posibles precipitados	26
1.7. <i>Recuperación de fósforo.....</i>	27
1.7.1. ¿Por qué recuperar el fósforo?	27
1.7.2. Procesos de recuperación de fósforo.....	29
1.8. <i>Bases de la cristalización.....</i>	30
1.8.1. Clasificación de los procesos de cristalización	31
1.8.2. Definiciones	32
1.8.2.1. Solubilidad.....	32
1.8.2.2. Sobresaturación	35
1.8.2.3. Expresiones de la sobresaturación	36
1.8.3. Formación del cristal. Etapas y procesos implicados.....	38
1.8.3.1. Nucleación.....	38
1.8.3.2. Crecimiento	46
1.8.3.3. Aglomeración y agregación	47
1.8.3.4. Rotura y desgaste	48
1.8.3.5. Maduración de Ostwald.....	49
1.8.4. Cinéticas implicadas en los procesos de cristalización.....	50
1.8.4.1. Cinéticas de reacción química y de cristalización.....	50
1.8.4.2. Cinéticas de mezclado	51
1.8.5. Factores que influyen en la distribución de tamaño de partículas.....	52
1.8.5.1. Posición de los tubos de entrada de reactivos.....	53

1.8.5.2.	Concentración de entrada de los reactivos	55
1.8.5.3.	Intensidad de agitación.....	55
1.9.	<i>Estruvita</i>	55
1.9.1.	Precipitación de estruvita	56
1.9.2.	Recuperación de fósforo de las aguas residuales como estruvita	58
1.9.3.	Problemas causados por precipitación incontrolada de estruvita en EDAR.....	59
1.9.4.	Importancia económica de la estruvita.....	60
1.9.5.	Ventajas de la recuperación de fósforo en forma de estruvita en una EDAR	62
2.	OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO	67
3.	ESTUDIO DE LA PRECIPITACIÓN DE ESTRUVITA EN UN REACTOR DE TANQUE AGITADO	71
3.1.	<i>Sustratos utilizados</i>	71
3.2.	<i>Descripción de la planta piloto</i>	72
3.2.1.	Reactor de cristalización	74
3.2.1.1.	Zona de reacción.....	75
3.2.1.2.	Zona de sedimentación	76
3.3.	<i>Procedimiento experimental</i>	77
3.3.1.	Diseño de experimentos	77
3.3.2.	Procedimiento seguido.....	78
3.3.3.	Métodos analíticos empleados.....	79
3.3.3.1.	Técnicas de análisis de la fase líquida	79
3.3.3.2.	Técnicas de análisis de la fase sólida	81
3.3.4.	Adquisición de datos y algoritmo de control del pH.....	84
3.3.4.1.	Ensayos sin control de pH.....	84
3.3.4.2.	Ensayos con control de pH.....	85
3.4.	<i>Algoritmo de control de pH</i>	87
3.4.1.	Introducción a la lógica difusa	87
3.4.2.	Conjuntos difusos.....	88
3.4.3.	Algoritmo de control de pH desarrollado para el proceso de precipitación de estruvita	90
3.5.	<i>Resultados y discusión</i>	97
3.5.1.	Seguimiento de los ensayos	97
3.5.1.1.	Resultados analíticos experimentales	97
3.5.1.2.	Cuadro resumen de las condiciones de operación de los ensayos	99
3.5.1.3.	Evolución de las concentraciones en el efluente del reactor	100
3.5.1.4.	Comprobación del equilibrio termodinámico	101
3.5.2.	Identificación de los precipitados formados	102
3.5.2.1.	Precipitación de P-PO ₄ , N-NH ₄ y Mg ²⁺	102
3.5.2.2.	Difracción de Rayos X.....	103
3.5.3.	Control de pH.....	106
3.5.4.	Definición de las eficiencias del proceso.....	108
3.5.5.	Eficiencia de precipitación de fósforo en forma de estruvita	109
3.5.5.1.	Influencia del pH.....	110
3.5.5.2.	Influencia de las concentraciones relativas de los tres iones implicados.....	113
3.5.5.3.	Influencia del tiempo de retención hidráulico	116
3.5.5.4.	Influencia de los iones Ca ²⁺	118

3.5.5.5.	Fouling. Incrustaciones.....	124
3.5.5.6.	Consumo de reactivos.....	126
3.5.6.	Termodinámica de la precipitación de estruvita.....	127
3.5.6.1.	Valor experimental del producto de solubilidad de la estruvita.....	129
3.5.7.	Eficiencia de recuperación de fósforo como estruvita.....	133
3.5.7.1.	Influencia de la sobresaturación media dentro del reactor.....	134
3.5.7.2.	Influencia de la sobresaturación local.....	139
3.5.7.3.	Influencia del tiempo de retención hidráulico.....	142
3.5.7.4.	Influencia de los iones Ca^{2+} en el influente.....	144
3.5.8.	Hábito cristalino de la estruvita formada.....	145
3.5.8.1.	Morfología típica de los cristales de estruvita.....	146
3.5.8.2.	Influencia del pH.....	146
3.5.8.3.	Efecto del "fouling".....	150
3.5.8.4.	Influencia del tiempo de retención hidráulico.....	151
3.5.8.5.	Presencia de impurezas en el reactor.....	152
3.5.8.6.	Influencia de los iones Ca^{2+}	153
3.5.8.7.	Influencia de las relaciones molares Mg/P y N/P.....	154
3.6.	<i>Conclusiones del estudio de precipitación.....</i>	159
4.	<i>ESTUDIO DE LA PRECIPITACIÓN Y RECUPERACIÓN DEL FÓSFORO DE LOS SOBRENADANTES GENERADOS EN UNA PLANTA DE DIGESTIÓN ANAEROBIA.....</i>	167
4.1.	<i>Materiales.....</i>	167
4.1.1.	Descripción de la planta piloto.....	167
4.1.1.1.	Reactor de cristalización.....	169
4.1.2.	Sustratos utilizados.....	170
4.2.	<i>Procedimiento experimental.....</i>	170
4.2.1.	Diseño de experimentos.....	170
4.2.2.	Procedimiento seguido.....	171
4.2.3.	Métodos analíticos.....	172
4.2.4.	Algoritmo de control de pH.....	173
4.3.	<i>Resultados y discusión.....</i>	175
4.3.1.	Seguimiento de los ensayos.....	175
4.3.2.	Características de los sobrenadantes utilizados.....	176
4.3.3.	Condiciones de operación de los ensayos. Concentraciones en el efluente.....	179
4.3.4.	Eficiencias de precipitación y recuperación de fósforo.....	180
4.3.5.	Identificación de los precipitados formados.....	183
4.3.5.1.	Separación de los sólidos formados de la solución madre.....	183
4.3.5.2.	Análisis químico de los sólidos recogidos.....	184
4.3.5.3.	Balances de componentes solubles.....	186
4.3.5.4.	Difracción de Rayos X.....	189
4.3.6.	Ajuste de pH mediante aireación.....	191
4.3.6.1.	Control de pH mediante aireación.....	191
4.3.6.2.	Influencia de la aireación en las eficiencias del proceso.....	194
4.3.6.3.	Influencia de la aireación sobre los cristales formados.....	195
4.3.7.	Influencia del calcio.....	199
4.3.7.1.	Proporción de fósforo precipitado como estruvita.....	199
4.3.7.2.	Pérdida de fósforo con el efluente en función del calcio precipitado.....	201

4.3.7.3. Cristales formados en presencia de altas concentraciones de Ca^{2+}	203
4.3.8. Hábito cristalino de la estruvita formada	205
4.4. <i>Comparación entre los estudios realizados</i>	210
4.5. <i>Conclusiones de la aplicación del proceso de precipitación de estruvita a sobrenadantes de EDAR</i>	215
5. DESARROLLOS FUTUROS.....	221
6. BIBLIOGRAFÍA.....	225
7. ANEJO	239
7.1. <i>Resultados de los ensayos E1-E23</i>	239
7.2. <i>Índice de saturación para la estruvita en los ensayos E1-E23</i>	253
7.3. <i>Resultados de los ensayos R1-R18</i>	255
7.4. <i>Nomenclatura</i>	265
7.5. <i>Imágenes de la planta piloto de cristalización</i>	267

INTRODUCCIÓN

1. INTRODUCCIÓN

Los recursos que la naturaleza ofrece, recursos naturales, son aquellos elementos y fuerzas que el hombre puede utilizar y aprovechar, beneficiándose de ellos.

Entre estos valiosos recursos naturales, el agua, al mismo tiempo que constituye el líquido más abundante en la Tierra, representa el recurso más importante y la base de toda forma de vida. Constituye más del 80% del cuerpo de la mayoría de los organismos e interviene en la mayor parte de los procesos metabólicos que se realizan en los seres vivos. Desempeña de forma especial un importante papel en la fotosíntesis de las plantas y, además, sirve de hábitat a una gran parte de los organismos.

Dada la importancia del agua para la vida de todos los seres vivos, y debido al aumento de las necesidades y consumo de ella por el continuo desarrollo de la humanidad, la generación de aguas residuales también se ha incrementado. A su vez, las sociedades han ido aumentando el número de normativas y leyes para controlar su contaminación. Estas leyes exigen cada vez unos niveles de depuración de las aguas mayores, lo que obliga a una mejora continua de los procesos de depuración de aguas.

Además del objetivo principal de eliminación de materia orgánica que persiguen los procesos de depuración de las aguas, la disminución de los problemas de eutrofización, en gran parte de las aguas superficiales y marítimas, está cobrando gran importancia. Cuando el vertido se vaya a realizar a zonas catalogadas como “sensibles”, la eliminación de los nutrientes del agua residual, principalmente fósforo y nitrógeno, causantes de la proliferación masiva de plantas en los sistemas acuáticos, aparece así como un tratamiento necesario en las Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales (EDAR).

Entre los procesos más extendidos para llevar a cabo la eliminación de fósforo y nitrógeno de las aguas residuales se encuentran los procesos de eliminación biológica. Por otra parte, los fangos o lodos de depuración generados, precisan de un tratamiento específico para estabilizar la materia orgánica. De entre varios, la digestión anaerobia es el proceso más ventajoso en EDAR de tamaño medio y grande.

Las corrientes resultantes de estos tratamientos de eliminación biológica y de digestión anaerobia de fangos, se han convertido en corrientes potenciales para recuperar de ellas, no solo eliminar, el nutriente fósforo. La recuperación de este elemento de las aguas residuales tiene gran importancia, no solo por tratarse de un recurso no renovable, sino por el interés que despierta una posible venta del producto.

La eliminación biológica de fósforo junto con un proceso de cristalización del mismo en forma de estruvita ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$) es una vía para alcanzar estos objetivos: eliminación y recuperación.

1.1. LA CONTAMINACIÓN DE LAS AGUAS

La contaminación de las aguas puede proceder de fuentes naturales o de actividades humanas. Normalmente, las fuentes de contaminación natural son muy dispersas y no provocan concentraciones altas de polución, excepto en algunos lugares muy concretos. En cambio, la contaminación de origen humano, se concentra en zonas determinadas y, para la mayor parte de los contaminantes, es mucho más peligrosa que la natural.

Es en la contaminación causada por el hombre donde aparece el término vertido. Como tal se define cualquier material de desecho que las instalaciones industriales o energéticas, las ciudades o núcleos de población o las actividades agrícolas y/o ganaderas arrojan al agua, siempre que su impacto sobre el medio ambiente sea negativo y deba ser por tanto minimizado por medio de medidas correctoras adecuadas.

1.1.1. Consecuencias de la contaminación de las aguas

La contaminación de las aguas puede tener consecuencias muy negativas tanto para los seres vivos y el medio ambiente, como para la salud pública. Dependiendo del tipo de vertido, y por tanto del contaminante, las consecuencias pueden ser diferentes.

Una de las principales consecuencias para el medio ambiente provocada por la contaminación de las aguas es el problema de la eutrofización. Esta se define como “el aumento de nutrientes en el agua, especialmente de los compuestos de nitrógeno y/o fósforo, que provoca un crecimiento acelerado de algas y especies vegetales superiores, con el resultado de trastornos no deseados en el equilibrio entre organismos presentes en el agua y en la calidad del agua a la que afecta”.

Esta definición de eutrofización es la que aparece en La Directiva 91/271/CEE del Consejo de las Comunidades Europeas, de 21 de mayo de 1991, sobre el tratamiento de las aguas residuales urbanas (DO L 135 de 30.5.1991, p. 40). Esta directiva es una de las piedras angulares de la política comunitaria de aguas, poniendo de manifiesto el interés de las sociedades por reducir y evitar los problemas relacionados con la contaminación de las aguas.

1.1.2. Un problema concreto: Eutrofización

La eutrofización natural es un proceso lento e irreversible cuyas causas pueden ser inherentes a la propia masa de agua o externas a la misma. Este proceso natural puede ser debido a la erosión por el viento o la lixiviación por la lluvia, que añaden nutrientes al agua estimulando la

vida vegetal y animal. En todo caso, siempre es un proceso extremadamente lento e irreversible. En cambio, son los vertidos humanos los que aceleran este proceso, que en este caso puede ser reversible si se cesa la aportación de nutrientes.

El aumento de la concentración de nutrientes origina, en la superficie del lago o embalse, una proliferación de algas plactónicas. Debido a la fotosíntesis y por efecto de la luz, se produce en dichas capas superficiales (epilimnion) una gran cantidad de oxígeno y materia orgánica. Además, también se produce un aumento de la turbidez obstaculizando la llegada de luz a todos los puntos de masa de agua. Por eso, en las capas profundas (hipolimnion), donde no llega la luz, predomina el consumo de oxígeno disuelto debido a la respiración de los organismos y a la mineralización de la materia orgánica producida en las capas superficiales y transportadas hacia el fondo. Esto puede provocar grandes variaciones en el oxígeno disuelto, pasando de la sobresaturación durante el día (fotosíntesis), a la inexistencia de oxígeno disuelto durante la noche.

Los nutrientes, responsables de este fenómeno de eutrofización, son aquellos elementos que los organismos utilizan para su crecimiento y multiplicación. Las especies químicas clasificadas como nutrientes se dividen en dos grupos:

- Micronutrientes: aquellos componentes que solo son necesarios en cantidades a nivel de traza para formar parte de la materia celular (Na, Ca, K, Mg, S, Cu, Fe, Zn, Co, B, Mo...).
- Macronutrientes: especies químicas de las que son necesarias mayores cantidades para el crecimiento celular (C, N, P).

Hay que tener en cuenta que no todos estos nutrientes influyen de igual modo en el proceso de eutrofización, siendo los más importantes el fósforo en forma de ortofosfato y el nitrógeno en forma de nitrito, nitrato o amonio. En las aguas continentales el fósforo es el nutriente limitante en la formación de algas. En cambio, en las aguas marítimas la situación es más compleja, siendo posible que el nitrógeno sea el nutriente limitante. Por lo tanto, la prevención de la eutrofización en las aguas continentales va dirigida a frenar el vertido de fósforo, mientras que en las aguas marinas, está dirigida a disminuir el vertido de nitrógeno o de fósforo.

1.2. NITRÓGENO Y FÓSFORO COMO CONTAMINANTES

Como se ha comentado con anterioridad, el nitrógeno y el fósforo suelen ser los macronutrientes limitantes en un medio acuático. A continuación se comenta cuál es el origen de estos dos nutrientes en las aguas superficiales y además, se resumen las iniciativas legales que han ido surgiendo para controlar la contaminación de las mismas.

1.2.1. Nitrógeno

El nitrógeno es el elemento, en forma no elemental, más abundante. Se encuentra principalmente en la atmósfera, donde constituye el 78,1% en volumen. Su abundancia en la corteza terrestre es solo del 0,002% en masa. Los únicos minerales importantes que contienen nitrógeno son el KNO_3 (sal nitro o salitre) y el NaNO_3 (nitrato de sodio o nitrato de Chile), localizados en unas pocas regiones desérticas. Otras fuentes naturales que contienen nitrógeno son las proteínas de plantas y animales y restos fosilizados de plantas vivas como el carbón.

El ion nitrato es la forma termodinámica estable del nitrógeno combinado en los sistemas acuosos y terrestres oxigenados, de forma que hay una tendencia de todos los materiales nitrogenados a ser convertidos a nitratos en estos medios. Todos los compuestos del nitrato son altamente solubles en agua y cualquiera de ellos que se forme, se encontrará en solución (Pacheco y Cabrera, 2003).

Las principales fuentes de nitrógeno a las aguas superficiales provienen del empleo de fertilizantes, de la ganadería (excretas animales) y de desechos municipales, industriales y del transporte.

1.2.2. Fósforo

El fósforo está ampliamente extendido en la superficie de la tierra, en las rocas, en el suelo, en el agua y en los seres vivos, aunque al no tener una forma gaseosa bajo las condiciones que existen en la Tierra, el fósforo no se encuentra en la atmósfera. En la mayoría de las condiciones, el fósforo está combinado exclusivamente con cuatro moléculas de oxígeno, formando el oxianion fosfato.

Las fuentes de fósforo a las aguas superficiales son muy diversas. Del total de las entradas de fosfatos a las aguas superficiales europeas, el 24% proviene de residuos humanos en las aguas residuales, el 11% del empleo de detergentes, el 34% de la ganadería, el 7% de la industria, el 16% del empleo de fertilizantes y el 10% restante debido a procesos naturales de erosión (Centre Européen d'Etudes des Polyphosphates). Es decir, aproximadamente la tercera parte de las aportaciones de fosfatos a las aguas superficiales proviene de las aguas residuales.

El contenido en fosfatos de las aguas residuales urbanas procede fundamentalmente de fuentes humanas, detergentes, desechos de comida, aditivos alimenticios y otros productos. Se estiman en 0,3-0,4 kg/persona/año en la orina más 0,18-0,2 kg/persona/año en las heces, más

una estimación de 0,18 kg/persona/año procedentes de detergentes y otros productos de limpieza domésticos. Es decir, en total 0,66-0,78 kg/persona/año (Balmér, 2004).

La aportación de fósforo por el sector agropecuario (Morse y col., 1993) es debida principalmente a un almacenamiento y tratamiento inadecuado de los residuos animales provenientes de la actividad ganadera y a la escorrentía debida a la erosión del suelo o uso inapropiado de los fertilizantes.

1.2.3. Iniciativas para controlar la contaminación por nutrientes. Iniciativas legales

Ya que las principales fuentes de eutrofización son los vertidos urbanos y los vertidos ganaderos y agrícolas que aportan fertilizantes, desechos orgánicos y otros residuos ricos en fosfatos y nitratos, lo que se puede hacer para luchar contra este tipo de contaminación es disminuir la cantidad de fosfatos y nitratos en ellos con diversas acciones. Ejemplos de estas acciones son:

- Tratar las aguas residuales en EDAR que incluyan tratamientos biológicos y químicos para la eliminación de fósforo y de nitrógeno.
- Almacenar adecuadamente el estiércol que se emplea en la agricultura.
- Emplear de forma más eficiente los fertilizantes.

Aunque existen opciones para controlar individualmente cada una de las posibles aportaciones de nutrientes a las aguas superficiales, una estrategia de gestión efectiva sería la apropiada combinación de todas estas opciones de control, que juntas alcanzasen el objetivo de reducir su contenido a un valor límite (que eliminara el problema de la eutrofización). Idealmente, y a largo plazo, todas las fuentes de nutrientes deberían ser eliminadas. No obstante, la eliminación de fósforo y nitrógeno de las aguas residuales aparece como el método más efectivo (desde el punto de vista económico) para reducir el aporte de estos elementos a las aguas superficiales, lo que sería decisivo para la disminución de la eutrofización (Morse y col., 1993).

En cuanto a la legislación existente para el control de la contaminación, además de la Directiva 91/271 de la Unión Europea relativa al tratamiento de aguas residuales urbanas, existen a distintos niveles en Europa, políticas para controlar la contaminación por fosfatos y/o nitratos o el problema de la eutrofización. Principalmente se trata de programas nacionales para implementar esta Directiva.

Otra norma legal, más reciente que la Directiva 91/271, es la Directiva 2000/60/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 23 de octubre de 2000, por la que se establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas para la protección de las

aguas superficiales continentales (también en las de transición, costeras y subterráneas) para prevenir o reducir su contaminación, promover su uso sostenible, proteger el medio ambiente, mejorar el estado de los ecosistemas acuáticos, etc. Esta norma trata así de unificar y refundir buena parte de la normativa existente en estos ámbitos. Todos los países adaptaron sus legislaciones nacionales a esta directiva antes del año 2003.

En la Tabla 1.1 se muestra, de forma cronológica y resumida, la legislación aplicable en materia de aguas más relevante de la Unión Europea y de España (versión adaptada de la revista Dyna, Consejo General de Colegios Oficiales de Ingenieros Industriales, Enero-Febrero (2005)).

LEGISLACIÓN EUROPEA
<ul style="list-style-type: none"> • Directiva 2000/60 de 23 octubre de 2000 que regula el marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas. • Directiva 98/83/CE del Consejo, de 3 de noviembre de 1998 relativa a la calidad de las aguas destinadas al consumo humano. • Directiva 91/676, 12 diciembre de 1991 para la protección de las aguas contra la contaminación producida por nitratos utilizados en la agricultura. • Directiva 91/271, de 21 mayo de 1991 sobre el tratamiento de las aguas residuales urbanas.
LEGISLACIÓN ESPAÑOLA
<ul style="list-style-type: none"> • Real Decreto 606/2003 de 23 mayo de 2003 sobre la modificación del Real Decreto 849/1986 de 11 abril, que aprueba el Reglamento del Dominio Público Hidráulico, que desarrolla Títulos Preliminar, I, IV, V, VI y VIII de la Ley 29/1985, de Aguas. • Real Decreto 140/2003 de 7 febrero de 2003 por el que se aprueban los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano. • Real Decreto Legislativo 1/2001 de 20 julio por el que se aprueba el Texto Refundido de la Ley de Aguas. • Real Decreto 261/1996 de 16 febrero de protección aguas contra contaminación por nitratos de fuentes agrarias. • Real Decreto 509/1996 de 15 marzo por el que se desarrolla Real Decreto Ley 11/1995 de 28 diciembre de tratamiento de aguas residuales urbanas. • Real Decreto Ley 11/1995 de 28 diciembre sobre normas aplicables al tratamiento de las aguas residuales urbanas. • Real Decreto 1310/1990 de 29 octubre sobre la utilización en el sector agrario de lodos de las depuradoras. • Real Decreto 258/1989 de 10 marzo sobre vertidos de sustancias peligrosas desde tierra al mar. • Real Decreto 927/1988 de 29 julio por el que se aprueba el Reglamento de la Administración Pública del Agua y Planificación Hidrológica. • Ley 22/1988, de Costas. • Real Decreto 849/1986 de 11 de abril por el que se aprueba el Reglamento del Dominio Público Hidráulico, que desarrolla los Títulos Preliminar, I, IV, V, VI y VII de la Ley 29/1985, de 2 de agosto, de Aguas.

Tabla 1.1 Legislación aplicable en materia de aguas (Unión Europea y España)

Todas estas iniciativas legales junto a la situación actual de la contaminación del agua justifican la búsqueda de mejoras para la reducción de los vertidos de nutrientes y en particular de fósforo.

A continuación se hace una breve revisión de los procesos de tratamiento de aguas residuales y posteriormente se comentarán las técnicas que actualmente existen para eliminar y recuperar el fósforo de las mismas.

1.3. TRATAMIENTOS DE AGUAS RESIDUALES

El objetivo principal de la depuración de las aguas es la obtención de un vertido que no tenga impactos negativos sobre el medio al que se vierte. Qué contaminantes contenidos en el agua residual, y a qué nivel deben ser eliminados, es una cuestión que depende del lugar donde se vaya a realizar la descarga del efluente. Es necesario analizar las condiciones de cada caso, respetando la legislación y las normas reguladoras de la calidad de agua existentes.

Las aguas residuales urbanas que llegan a las estaciones depuradoras pueden estar formadas por los siguientes contaminantes:

- Sólidos en suspensión.
- Sólidos inorgánicos disueltos, tales como calcio, sodio y sulfatos.
- Materia orgánica biodegradable, compuesta principalmente por proteínas, carbohidratos y grasas.
- Materia orgánica refractaria o no biodegradable, como los agentes tensoactivos, los fenoles y los pesticidas agrícolas.
- Patógenos, cuya procedencia son las excretas humanas. Las principales clases de organismos patógenos son las bacterias, los virus, los protozoos y el grupo de helmintos.
- Nutrientes, entre los que el fósforo, el nitrógeno y el carbono son los más importantes.
- Contaminantes prioritarios, clasificados como tal en base a su carcinogenicidad, mutagenicidad, teratogenicidad o toxicidad.
- Metales pesados, entre los que destacan el níquel (Ni), el manganeso (Mn), el plomo (Pb), el cromo (Cr), el cadmio (Cd), el cinc (Zn), el cobre (Cu), el hierro (Fe) y el mercurio (Hg).

Estos contaminantes presentes en el agua residual se eliminan mediante procesos químicos, físicos y/o biológicos. Los métodos individuales suelen clasificarse en operaciones físicas unitarias, procesos químicos unitarios y procesos biológicos unitarios.

Como operaciones físicas unitarias se conoce a todos aquellos métodos de tratamiento en los que predominan los fenómenos físicos, mientras que aquellos métodos en los que la eliminación de los contaminantes se realiza en base a procesos químicos o biológicos se conocen como procesos unitarios. Los procesos químicos son aquellos en los que la eliminación se consigue con la adición de productos químicos o gracias al desarrollo de ciertas reacciones químicas, mientras que en los procesos biológicos la eliminación se lleva a cabo gracias a la actividad biológica. Estas operaciones y procesos se agrupan entre sí para constituir los llamados pretratamiento, tratamiento primario, secundario y terciario que tienen lugar en las EDAR:

- El **pretratamiento** de las aguas residuales tiene como objetivo la eliminación de los sólidos de mayor tamaño cuya presencia pueda provocar problemas de mantenimiento y funcionamiento de los diferentes procesos, operaciones y sistemas auxiliares. Está compuesto principalmente por métodos físicos como puede ser el desbaste y el desarenado.
- El **tratamiento primario** consiste en el uso de operaciones físicas tales como la sedimentación y el tamizado. Con el tratamiento primario se consigue eliminar una parte de los sólidos suspendidos y de la materia orgánica y nutrientes asociados a ellos.
- El **tratamiento secundario** está dirigido a la eliminación de los sólidos en suspensión, compuestos orgánicos biodegradables y nutrientes. Entre los procesos englobados en este grupo se encuentra el tratamiento biológico por fangos activados, los reactores de soporte sólido, los sistemas de lagunaje y la sedimentación.
- El **tratamiento terciario** está encaminado a la obtención de un efluente de alta calidad generalmente con la finalidad de que pueda ser reutilizado mediante la eliminación de microorganismos patógenos y sustancias no eliminadas en tratamientos previos. El principal proceso del tratamiento terciario es la desinfección.

Esta clasificación de los tratamientos resulta bastante arbitraria ya que la mayoría de los métodos de tratamiento actualmente incluyen procesos físicos, químicos y biológicos en la misma operación.

Por su importancia en la eliminación de nutrientes del agua residual, de todos los tratamientos comentados anteriormente, los tratamientos biológicos se explican a continuación con más detalle.

1.4. TRATAMIENTOS BIOLÓGICOS DE AGUAS RESIDUALES

Los tratamientos biológicos de aguas residuales están basados fundamentalmente en el hecho de que ciertos microorganismos son capaces de consumir los compuestos orgánicos solubles y coloidales presentes en el agua residual para utilizarlos como alimento. Los microorganismos convierten esta materia orgánica en productos finales y en tejido celular. Estos microorganismos crecen y posteriormente son separados de la fracción líquida a la que se le ha eliminado ya la materia orgánica carbonosa. Si no se lleva a cabo esta separación no se alcanza un tratamiento completo ya que el tejido celular, de naturaleza orgánica, sale con el efluente.

Los tratamientos biológicos nacieron con el objetivo de eliminar exclusivamente la materia orgánica presente en las aguas residuales aunque actualmente, debido a las cada vez más altas exigencias de vertido, se les da también otros usos como la eliminación de nitrógeno y la eliminación de fósforo. En ocasiones, la eliminación de compuestos a nivel de traza que puedan resultar tóxicos es otro de sus objetivos.

1.4.1. Clasificación de los tratamientos biológicos. Proceso de fangos activados

La primera clasificación que se da a los procesos biológicos es atendiendo a la forma en la que los microorganismos crecen en el bioreactor. Si estos se encuentran suspendidos en medio líquido se les conoce como procesos biológicos de cultivo en suspensión, mientras que si los microorganismos no se encuentran suspendidos en el agua sino fijos sobre algún tipo de soporte formando una película, se les conoce como procesos de soporte sólido o cultivo fijo.

Los sistemas más característicos de los primeros son los fangos activados, la digestión aerobia, las lagunas aireadas, el lagunaje y los sistemas basados en macrófitos que utilizan plantas sumergidas o flotantes. Entre los segundos se encuentran los filtros percoladores, los biodiscos, los lechos de turba y los filtros verdes.

1.4.1.1. Fangos activados

El proceso de fangos activados es el proceso más empleado dentro de los procesos de cultivo en suspensión para la eliminación de la materia carbonosa. Consiste en el desarrollo de una población microbiana que es capaz de consumir el residuo orgánico presente en el agua residual en presencia de oxígeno. Cuenta con un tanque de aireación agitado, trabajando en continuo, para promover el crecimiento de los organismos consumidores de materia orgánica, seguido de un tanque de sedimentación para separar los fangos biológicos del agua limpia. El

contenido del reactor aireado se le conoce como “licor mezcla”. En estos procesos se consigue un elevado tiempo de retención celular mediante la recirculación de parte de los fangos, microorganismos y material sedimentable, obtenidos en el decantador secundario. Esta recirculación es necesaria para mantener una concentración de microorganismos adecuada, mientras que el resto del fango se extrae del sistema para evitar una acumulación excesiva de biomasa y controlar así el tiempo medio de retención celular.

Los microorganismos que han de purgarse del sistema para mantener el proceso estable se denominan fangos en exceso, que junto a los fangos que se recirculan, constituyen los llamados fangos activados.

El esquema básico de un proceso de fangos activados se muestra en la Figura 1.1. Bajo este esquema general, modificaciones en la forma y distribución del reactor biológico permiten alcanzar diferentes niveles de tratamiento, como por ejemplo, eliminación de materia orgánica exclusivamente, eliminación de nutrientes, o eliminación conjunta de materia orgánica y nutrientes, lo que se verá en el apartado siguiente.

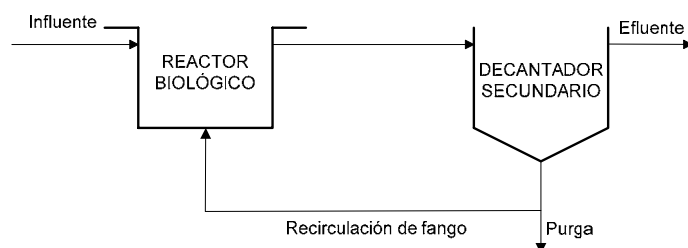


Figura 1.1 Esquema básico de un proceso de fangos activados

1.4.2. Eliminación biológica de nutrientes del agua residual

Tal y como se ha comentado en apartados anteriores, las necesidades de eliminar fósforo y nitrógeno han aumentado en toda Europa por la aplicación de la Directiva 91/271/CEE de aguas residuales urbanas. Esta directiva fija unos límites de vertido para ciertos contaminantes como la materia orgánica y los sólidos suspendidos, así como nutrientes cuando los vertidos se van a efectuar en ríos o en zonas catalogadas como “sensibles”.

Por esta necesidad de eliminar los nutrientes del agua residual, se han desarrollado diversos esquemas de proceso orientados a la eliminación biológica simultánea de materia orgánica y nutrientes, existiendo esquemas orientados a la eliminación de un solo nutriente (bien nitrógeno o bien fósforo) o de los dos simultáneamente.

Los procesos de eliminación de nutrientes son más complejos que los de eliminación exclusiva de materia orgánica aunque están basados en el esquema básico del proceso de fangos activados. Mediante la combinación de etapas anaerobias, anóxicas y aerobias se consigue alcanzar la calidad requerida en el efluente de la estación depuradora de aguas residuales.

1.4.2.1. Eliminación biológica de nitrógeno

En las aguas residuales el nitrógeno se suele presentar en forma de nitrógeno orgánico, nitrógeno amoniacal, nitrito y nitrato. En la Figura 1.2 se esquematizan estas distintas formas del nitrógeno en el agua residual.

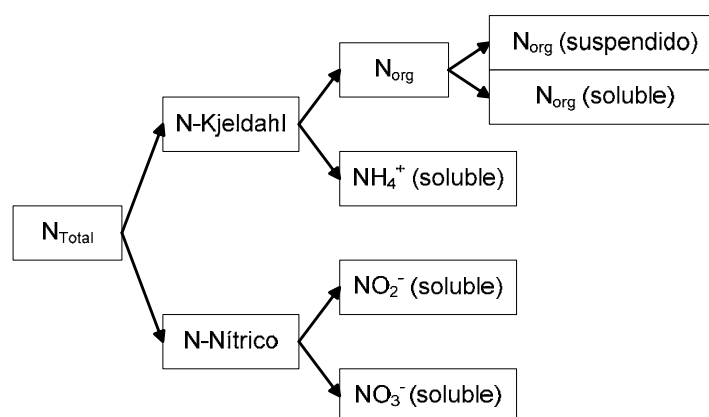


Figura 1.2 Fracciones del nitrógeno en el agua residual

El nitrógeno en las aguas residuales se encuentra en su gran mayoría en forma de nitrógeno amoniacal y orgánico, en proporciones de un 60% y 40% respectivamente, mientras que la presencia de las formas nítricas y nitrosas es inferior a un 1% (EPA, 1993).

Inicialmente se halla en su mayor parte combinado en forma de materia proteínica y urea (nitrógeno orgánico), aunque su paso a la forma amoniacal se produce rápidamente por la descomposición bacteriana. De entre sus formas amoniacaes (amonio y amoniaco) el amonio es la forma predominante, ya que solo a pH elevado la concentración de amoniaco es importante.

El nitrógeno nítrico puede presentarse en forma de nitrito (NO_2^-) o de nitrato (NO_3^-). La presencia de nitrito en las aguas residuales suele ser despreciable ya que esta forma del nitrógeno es inestable y fácilmente oxidable a nitrato.

Normalmente la eliminación biológica de nitrógeno se lleva a cabo mediante un proceso de nitrificación-desnitrificación. Dado que la forma de nitrógeno amoniacal es la forma del nitrógeno más predominante en las aguas residuales, el primer paso del tratamiento consiste

en la transformación del amonio en nitrato. En este paso el nitrógeno todavía no ha sido eliminado, por lo que es necesaria una etapa de desnitrificación en la que el nitrato es convertido en nitrógeno gas y por tanto eliminado del sistema.

Otra componente importante es el nitrógeno orgánico presente en las aguas (proteínas, aminoácidos, etc.). Estos compuestos suelen ser hidrolizados fácilmente a compuestos simples por los organismos, que posteriormente los transforman en nitrógeno amoniacal en presencia de enzimas. Este nitrógeno amoniacal formado es sometido así al proceso de nitrificación-desnitrificación.

La **nitrificación** consiste en la transformación de nitrógeno amoniacal en nitrato, en dos etapas, por acción de las bacterias nitrificantes. Estas bacterias nitrificantes son autótrofas ya que utilizan el carbono inorgánico como fuente de carbono. Primero, las bacterias amonioxidantes convierten el nitrógeno amoniacal en nitrito. En un segundo paso, las bacterias nitritoxidantes convierten los nitritos en nitratos. De esta forma, la energía necesaria para el crecimiento bacteriano la obtienen de la oxidación de compuestos del nitrógeno. Parte del nitrógeno amoniacal es también asimilado en el tejido celular no sufriendo este proceso de nitrificación.

La **desnitrificación** es la segunda etapa del proceso de eliminación biológica de nitrógeno. Durante este proceso el nitrato se transforma inicialmente en nitrito y este en óxido nítrico, óxido nitroso y finalmente en nitrógeno gas que se libera a la atmósfera. Según el tipo de bacteria que actúe se cumplirán todos los pasos de reducción o parte de ellos. Si el producto final de la desnitrificación es el N_2O gaseoso, la desnitrificación se convierte en un proceso perjudicial para el medioambiente ya que el aporte de este gas a la atmósfera contribuye al efecto invernadero y a la destrucción de la capa de ozono. La mayoría de las bacterias desnitrificantes son heterótrofas anaerobias facultativas, entre las que cabe destacar las *Pseudomonas*, *Micrococcus*, *Achromobacter* y *Bacillus*. No obstante, también existen ciertas bacterias autótrofas que pueden llevar a cabo el proceso de desnitrificación.

1.4.2.2. Eliminación biológica de fósforo (EBPR)

En las aguas residuales el fósforo se puede presentar en forma de ortofosfatos (PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , $H_2PO_4^-$, H_3PO_4), polifosfatos (P_2O_7) y como fósforo orgánico (Figura 1.3). La mayor contribución al fósforo total de las aguas residuales es de los ortofosfatos, que junto a los polifosfatos y a una pequeña porción del fósforo orgánico constituyen todas las formas solubles del fósforo.

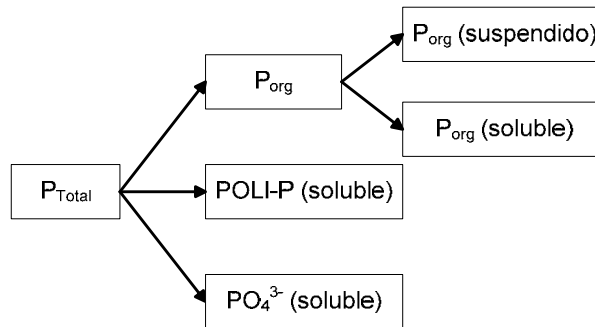


Figura 1.3 Fracciones del fósforo en el agua residual

Las primeras investigaciones sobre la eliminación biológica de fósforo comenzaron en los años 50. Concretamente, en 1955, Greenburg y col. (1955) advirtieron que ciertos microorganismos presentes en un proceso de fangos activados eran capaces de acumular más cantidad de fósforo que la estrictamente necesaria para su crecimiento.

La observación anterior constituye la base de los procesos de eliminación biológica de fósforo. En una planta convencional de fangos activados, las bacterias utilizan únicamente el fósforo necesario para satisfacer sus necesidades metabólicas, lo que da lugar a unas tasas típicas de eliminación del orden del 20%. En cambio, en una planta diseñada para llevar a cabo la eliminación de fósforo, se crea el medio necesario para favorecer la proliferación del tipo de bacterias que son capaces de almacenar fósforo en cantidades mayores a las requeridas por su metabolismo (Brett y col., 1997). A estas bacterias se las conoce como bacterias acumuladoras de polifosfatos (PAO, Polyphosphate Accumulating Organisms).

Para que la eliminación biológica de fósforo tenga lugar en las estaciones depuradoras de aguas residuales, es necesario someter a la biomasa a unas condiciones de ausencia de oxígeno y nitrato, es decir anaerobias, antes de entrar a una fase donde esté presente el aceptor de electrones, fase anóxica cuando el nitrato está presente o a una fase aerobia cuando es el oxígeno el que está presente (Baetens, 2001).

Cuando el agua residual entra en una fase anaerobia, las bacterias PAO, son capaces de almacenar ácidos orgánicos de cadena corta, especialmente ácido acético, en forma de polímeros internos llamados polihidroxicanoatos (PHA). Las principales formas de estos polihidroxicanoatos son el poli-beta-hidroxibutirato (PHB) y el poli-beta-hidroxivalerato (PHV), siendo PHB el formado cuando el sustrato principal es acetato. La energía necesaria para almacenar este polímero la obtienen de la descomposición del glucógeno almacenado intracelularmente y de la hidrólisis del polifosfato (poli-P). Durante este proceso el fosfato es liberado al medio produciendo un incremento de la concentración de ortofosfatos en el mismo. A esta fase anaerobia debe seguirle una fase aerobia o una fase anóxica. Bajo condiciones óptimas, cuando se llega a la fase aerobia o anóxica no deben quedar ya ácidos grasos volátiles por lo que, bajo estas condiciones, las bacterias PAO utilizan la fuente de carbono

almacenada internamente durante la fase anaerobia, PHB. Mediante esta utilización del PHB se obtiene la energía necesaria para el crecimiento, producción de glucógeno y almacenamiento del ortofosfato presente en el agua en forma de poli-P, asegurando de este modo las reservas de energía necesarias para la posterior etapa anaerobia. Este proceso permite un incremento en la eliminación neta de fósforo mayor que el producido por la sola síntesis celular de las bacterias heterótrofas no acumuladoras de polifosfatos.

El fósforo eliminado mediante este proceso, almacenado en forma de poli-P, es extraído del sistema a través del fango en exceso después de la etapa aerobia o anóxica.

1.4.2.2.1. *Cationes metálicos asociados a los procesos de eliminación biológica de fósforo*

Aparte de los requisitos de cationes metálicos (magnesio, calcio y potasio) como nutrientes por parte de los microorganismos, en los procesos de eliminación biológica de fósforo, la molécula de polifosfato está internamente ligada al magnesio (Mg) y al potasio (K). Por lo tanto, al igual que el fósforo (P), este K y Mg se suelta y toma en condiciones anaerobias y aerobias respectivamente. Esta suelta de magnesio y potasio asociada a la suelta de fósforo se realiza para mantener la electroneutralidad de los polifosfatos en el interior de las bacterias PAO (Imai y Endoh, 1990). Al producirse esta suelta, el seguimiento de estos cationes metálicos es importante ya que podría darse una precipitación natural de fósforo en algún punto del proceso.

En la Tabla 1.2 se muestra una recopilación de los valores de las relaciones molares $\Delta\text{Mg}/\Delta\text{P}$ y $\Delta\text{K}/\Delta\text{P}$ observados en la toma y suelta de fósforo encontrados en la bibliografía. Esto da una idea de la composición de los polifosfatos que generalmente se puede representar mediante la fórmula estequiométrica $(\text{Mg}_a\text{K}_b\text{PO}_4)_n$, (Henze y col., 1995).

Referencia	a = $\Delta\text{Mg}/\Delta\text{P}$ (mol Mg/mol P)	b = $\Delta\text{K}/\Delta\text{P}$ (mol K/mol P)
Miyamoto-Mills y col., 1983	0,26	0,27
Arvin y Kristensen, 1985	0,32	0,23
Comeau y col., 1987	-	0,33
Imai y col., 1988	0,36	-
Rickard y McClintock, 1992	0,30	0,21
Jardin y Pöpel, 1994	0,30	0,26
Brdjanovic y col., 1996	0,33	0,33
Jardin y Pöpel, 1996	0,34	0,26
Wild y col., 1997	0,32	-
Barat y col., 2005	0,36	0,28

Tabla 1.2 Valores de la relación molar $\Delta\text{Mg}/\Delta\text{P}$ y $\Delta\text{K}/\Delta\text{P}$ en la toma y suelta de fósforo encontrados en bibliografía (Adaptación de Barat, 2004)

1.5. TRATAMIENTOS DE FANGOS

El producto final de los procesos que tienen lugar en las estaciones depuradoras de aguas residuales es una suspensión sólido-líquido de materiales en agua, que recibe el nombre de fango. El manejo de los fangos es complicado, pudiendo sufrir un proceso de descomposición no deseable.

Los objetivos de los procesos de tratamiento de fangos son reducir su contenido en agua y materia orgánica y acondicionarlos para su reutilización o evacuación final. Además, también pueden alcanzar alguno de los siguientes objetivos:

- Producir gas metano.
- Reducir el olor del fango.
- Reducir la concentración de patógenos cuando el fango se destina a uso agrícola.

Para la eliminación de la humedad del fango se utilizan procesos como el espesamiento, deshidratación y secado. Para la eliminación de materia orgánica se emplean procesos de digestión, compostaje, incineración y oxidación con aire húmedo.

Los procesos de digestión se clasifican en dos grupos dependiendo de si tienen lugar en presencia de oxígeno, digestión aerobia, o en ausencia de oxígeno, digestión anaerobia. La digestión anaerobia suele preferirse a la digestión aerobia debido a que la cantidad de biomasa producida por unidad de sustrato degradado es mucho menor en los tratamientos anaerobios que en los aerobios. Además, la mayoría de los sustratos de la digestión anaerobia se transforman en metano, que puede ser recuperado y reutilizado. La no aireación y la producción de metano hacen que la digestión anaerobia sea más ventajosa desde el punto de vista energético. No obstante, hay que tener en cuenta su consumo energético debido a las necesidades de calor para aumentar la temperatura del fango alimentado cuando se trabaja en el intervalo mesofílico (30 a 38°C) o termofílico (49 a 57°C).

1.5.1. Digestión anaerobia de fangos

La digestión anaerobia es un proceso biológico degradativo en el cual parte de los materiales orgánicos de un sustrato son convertidos en biogás, mezcla de dióxido de carbono y metano con trazas de otros elementos, mediante la acción de un conjunto de microorganismos en ausencia de aceptores de electrones de carácter inorgánico (O_2 , NO_3^- , SO_4^{2-}).

La digestión anaerobia consiste en una serie de reacciones relacionadas entre ellas y llevadas a cabo por diferentes grupos de bacterias. Las diferentes fases del proceso son:

- **Hidrólisis.** La hidrólisis es el primer paso necesario para la degradación anaerobia de sustratos orgánicos complejos. La materia orgánica polimérica (proteínas, carbohidratos y lípidos) no puede ser utilizada directamente por los microorganismos a menos que se hidrolicen en compuestos solubles, que puedan atravesar la membrana celular. La hidrólisis de estas partículas orgánicas es llevada a cabo por enzimas extracelulares excretadas por las bacterias fermentativas. El producto de esta hidrólisis es la obtención de elementos estructurales básicos como diferentes tipos de oligosacáridos y azúcares, alcoholes, aminoácidos y ácidos grasos.
- **Acidogénesis-Acetogénesis.** En la segunda etapa, acidogénesis, los compuestos solubles producidos en la etapa anterior, son fermentados por los microorganismos acidogénicos que producen, principalmente, ácidos grasos de cadena corta, dióxido de carbono e hidrógeno. Mientras que algunos productos de la fermentación pueden ser metabolizados directamente por los organismos metanogénicos en la tercera etapa (H_2 y acetato), otros (valerato, butirato, propionato, algunos aminoácidos, etc.) necesitan ser transformados en productos más sencillos, acético, hidrógeno y CO_2 , mediante la acción de los microorganismos acetogénicos.
- **Metanogénesis.** Finalmente ocurre la metanogénesis, que produce metano principalmente a partir de acético y a partir de H_2 y CO_2 .

1.5.1.1. Influencia de parámetros ambientales y operacionales

Para un buen funcionamiento de un proceso de digestión anaerobia es importante mantener una adecuada población microbiana y unas condiciones que favorezcan su crecimiento. Entre los parámetros ambientales y operacionales que influyen en el mantenimiento de estas condiciones se encuentran:

- **Temperatura.** La temperatura afecta directamente a la velocidad de crecimiento de los microorganismos y por tanto, a las reacciones biológicas involucradas en el proceso. Aunque en menor medida, este parámetro también influye en las características físico-químicas como la solubilidad de gases y sales y en los equilibrios químicos. Existen tres intervalos de temperatura en los que pueden desarrollarse los microorganismos anaerobios: psicofílico ($T < 25^\circ C$), mesofílico ($25^\circ C < T < 45^\circ C$) y termofílico ($45^\circ C < T < 65^\circ C$).
- **pH y alcalinidad.** El pH de operación dentro de un digestor anaerobio debe mantenerse en torno a un valor neutro ya que este es el pH óptimo para los microorganismos anaerobios. Un descenso del pH puede dar lugar a la inactividad de las bacterias metanogénicas y por lo tanto un cese en el proceso. Esta disminución del pH suele estar provocada normalmente por un desequilibrio en la producción y

consumo de ácidos grasos volátiles. Una buena alcalinidad en el digestor es deseable para poder amortiguar estos cambios de pH.

- **Nutrientes.** Normalmente los nutrientes, necesarios para todo proceso biológico, no son un problema en los digestores anaerobios ya que todos ellos suelen estar presentes en los fangos producidos durante el tratamiento de aguas residuales.
- **Tóxicos e inhibidores.** Un compuesto inhibitorio puede reducir la velocidad de crecimiento específico de los microorganismos, llegando a causar su muerte si su concentración es lo suficientemente elevada, recibiendo ya en este caso el nombre de tóxico. Los principales compuestos que pueden causar problemas de inhibición o toxicidad según su concentración en los digestores anaerobios son: cationes metálicos tales como Na^+ , K^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} , metales pesados, sulfuros y sulfatos, nitrógeno amoniacal, y ácidos grasos volátiles.
- **Potencial redox.** Es necesario asegurar un buen ambiente reductor para que la actividad de las bacterias metanogénicas sea óptima, por lo que conviene mantener el potencial redox por debajo de -300mV .
- **Tiempo de retención y velocidad de carga orgánica.** El tiempo de retención de sólidos, tiempo medio de permanencia de sólidos en el digestor, debe ser suficiente para asegurar el crecimiento de los distintos tipos de organismos que constituyen la biomasa. Este tiempo suele estar entre 15 y 20 días para un proceso de digestión anaerobia mesofílica. La cantidad de materia orgánica introducida diariamente al reactor por unidad de volumen, velocidad de carga orgánica, es otro parámetro a controlar ya que sobrecargas puntuales pueden llegar a desestabilizar el sistema.
- **Agitación.** Una buena agitación permite el contacto entre la biomasa y el sustrato fresco, ayuda a mantener una temperatura uniforme en todo el reactor, previene la sedimentación y la formación de zonas muertas en el reactor que reducirían su volumen útil, así como la formación de caminos preferenciales. Un valor típico de la potencia de agitación para digestores anaerobios está entre los 5 y 8 W/m^3 (Grady y col., 1999).

1.6. PRECIPITACIÓN QUÍMICA DE FÓSFORO EN UNA EDAR

La eliminación del fósforo contenido en el agua residual comporta la incorporación de fosfatos a los sólidos en suspensión y la posterior eliminación de estos. El fósforo se puede incorporar tanto a los microorganismos (eliminación biológica de fósforo) como a precipitados químicos. En esta sección se analiza el proceso de precipitación química como método para eliminar fósforo y se comentan los procesos de precipitación natural que pueden tener lugar en una EDAR, así como los precipitados normalmente encontrados.

1.6.1. Precipitación química como método de eliminación de fósforo

Los procesos químicos de eliminación de fósforo se suelen catalogar dentro de los procesos terciarios de eliminación de fósforo y pueden alcanzar eficiencias de eliminación de hasta el 95% (Brett y col., 1997).

La eliminación química de fósforo está basada en la adición de una sal metálica en el agua residual dando lugar a la precipitación de una sal insoluble de fósforo. El precipitado formado es eliminado mediante procesos de separación de sólidos como sedimentación, flotación o filtración, procesos normalmente empleados en estaciones depuradoras. De esta manera estos precipitados pasan a formar parte de los fangos producidos en el proceso.

Normalmente, los metales empleados en la eliminación química de fósforo son hierro (II), hierro (III) y aluminio (III) generalmente en la forma de cloruros y sulfatos. La cal puede emplearse como agente precipitante, aunque debido a las altas dosis necesitadas y la elevada formación de fangos no es muy empleada en las estaciones depuradoras de aguas residuales urbanas (Parsons y col., 2004).

Hay que tener en cuenta que no todo el fósforo presente en el agua residual está en forma de ortofosfato soluble, y por lo tanto disponible para reaccionar con las sales añadidas. Sin embargo, el fósforo orgánico que podría estar presente podría ser adsorbido en el precipitado formado mejorando por tanto la eliminación global de fósforo. La precipitación química no es un fenómeno aislado y simple ya que, junto a él, se dan simultáneamente procesos de coprecipitación, coagulación-floculación, adsorción, etc.

Pese a que estos procesos son ampliamente utilizados para reducir la concentración final de fósforo en el efluente presentan una serie de desventajas como:

- Elevado coste de los reactivos empleados.
- Producción elevada de fangos.
- Incremento de las cantidades de cloruros y sulfatos que son vertidos a las aguas receptoras.
- Deshidratación del fango más compleja que la deshidratación del fango primario, en el caso en el que la dosificación de la sal se realice previa al decantador primario (Metcalf y Eddy, 1995).

1.6.1.1. Clasificación de los procesos de eliminación química de fósforo

Atendiendo al punto de aporte del agente precipitante (Figura 1.4) los procesos de eliminación química de fósforo se pueden clasificar en: precipitación primaria, precipitación secundaria y precipitación terciaria. Cuando la adición se realiza en diversos puntos del proceso recibe el nombre de adición múltiple o tratamiento desdoblado.

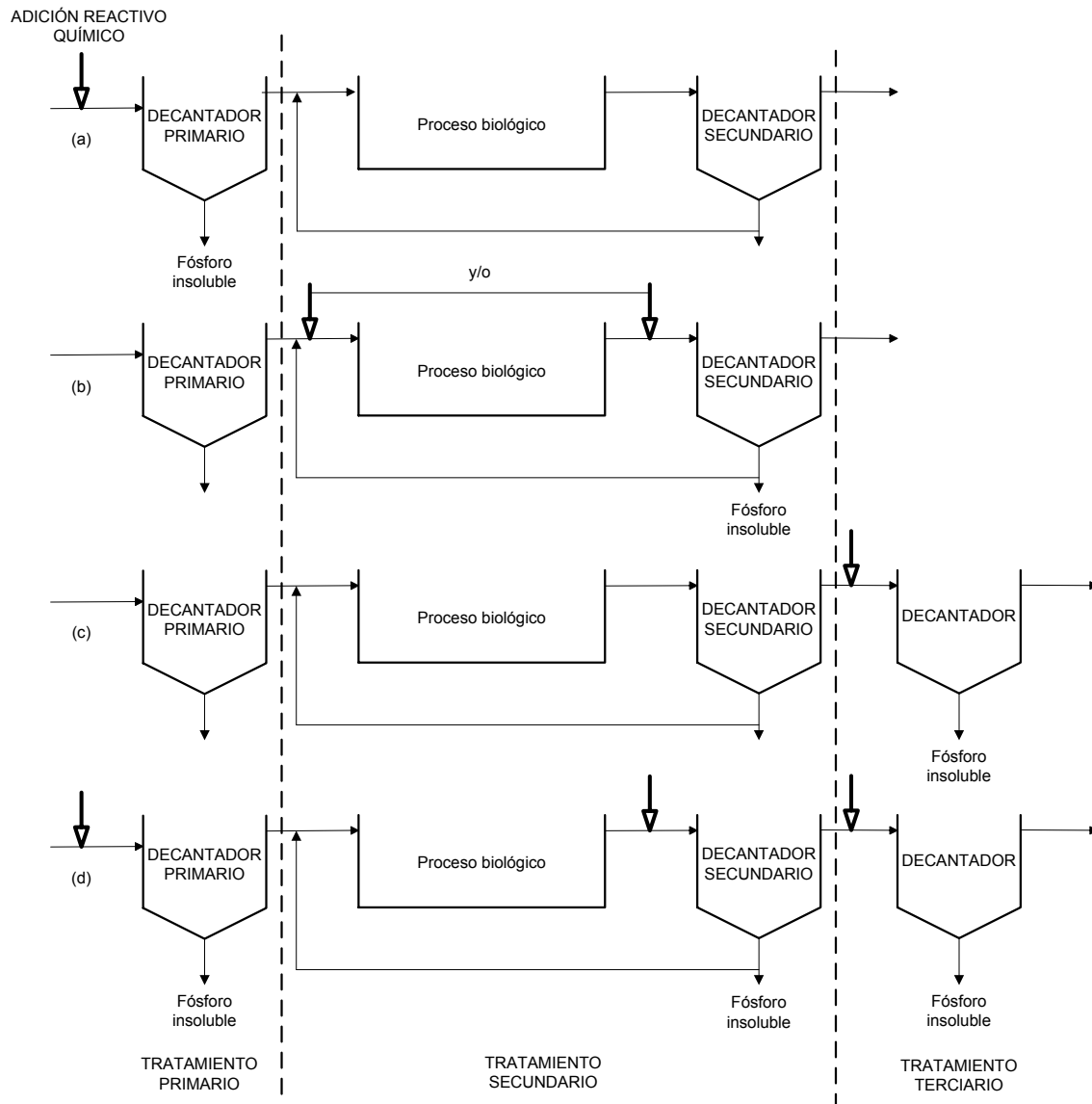


Figura 1.4 Posibles puntos de alimentación de reactivos para la eliminación química de fósforo: (a) previo a la decantación primaria; (b) previo o posterior al tratamiento biológico; (c) posterior al decantador secundario; (d) diferentes puntos del proceso (Adaptación Metcalf y Eddy, 1995)

- **Precipitación primaria.** En este caso, la sal precipitante se adiciona antes del decantador primario y el fósforo es eliminado en forma precipitada junto con el fango primario. Este proceso produce una gran reducción en la demanda bioquímica de oxígeno y en los sólidos suspendidos que llegan al tratamiento secundario, pero

presenta como desventaja el alto gasto de sales metálicas. Además es necesario un buen ajuste de la dosificación de las sales para asegurar las necesidades nutricionales de fósforo en el proceso biológico posterior.

- **Precipitación secundaria.** En la precipitación secundaria el precipitante se puede añadir al agua residual en el tanque de aireación de una planta de fangos activados o en el canal de entrada a la decantación secundaria. Al añadirlo en el tanque de aireación la mezcla es más efectiva que en la precipitación primaria debido a la elevada turbulencia, pudiendo optimizar así la dosis de reactivo. Sin embargo, es necesario trabajar con mayores concentraciones de sólidos suspendidos en el reactor (licor mezcla) para compensar la reducción de materia volátil en el licor mezcla provocada por la precipitación inorgánica (Brett y col., 1997). El fósforo se elimina de la fase líquida por combinación de los mecanismos de precipitación, adsorción, intercambio y aglomeración, y se elimina del proceso con el fango secundario.
- **Precipitación terciaria.** Se suele llamar precipitación terciaria cuando la adición del agente precipitante se realiza en el efluente del tanque de sedimentación secundaria. En este proceso, los precipitados químicos se suelen eliminar por filtración del efluente o en instalaciones de sedimentación complementarios.

1.6.2. Precipitación natural de fósforo

Durante los tratamientos de aguas residuales, el fósforo también puede llegar a ser eliminado del sistema con los fangos como resultado de un proceso de precipitación natural, en lugar de una precipitación forzada como la explicada en el apartado anterior. Esto es debido a que las condiciones alcanzadas en determinados puntos del proceso (pH, concentración de fosfatos y concentración de cationes metálicos como Ca, Fe, Al, Mg y Zn) son adecuadas para la formación de distintas especies sólidas.

Además de esta precipitación natural, ciertas cantidades (pequeñas) del fósforo soluble, pueden ser eliminadas mediante procesos de adsorción sobre partículas de carbono y de otros minerales (Arvin y Kristensen, 1983).

Esta precipitación natural recibe el nombre de “precipitación inducida biológicamente” cuando es debida principalmente a las reacciones microbiológicas que tienen lugar en los reactores de los diversos tratamientos de aguas residuales.

Arvin (1983) fue uno de los primeros que estudió este proceso de precipitación en los tratamientos de aguas residuales con eliminación biológica de fósforo y distingue dos tipos de precipitación química responsables de la eliminación del fósforo, precipitación en la misma disolución o precipitación en la biopelícula del fango. Esta última se produce en las

proximidades de la superficie del fango debido a las condiciones especiales que se pueden dar en esa zona, distintas a las presentes en el seno de la disolución (elevadas concentraciones de iones y mayores valores de pH). En la precipitación en disolución distingue entre la precipitación que se produce cuando las condiciones de pH ($>7,5$) y las concentraciones de iones como el calcio son suficientes para que se forme un sólido, y la precipitación inducida por las elevadas concentraciones de fósforo soluble en la disolución durante la etapa anaerobia debido a la suelta de fósforo por las bacterias PAO. También señala que en este tipo de precipitación se puede producir una acumulación de fosfato cálcico (Figura 1.5).

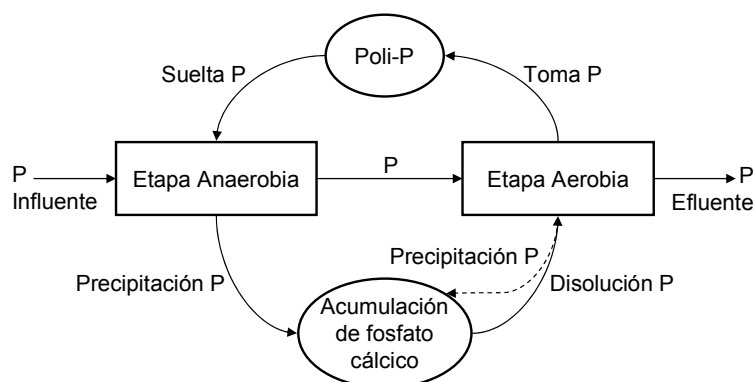


Figura 1.5 Posible acumulación de fosfato cálcico en el tratamiento de aguas con EBPR

Al estudio de Arvin le han seguido una serie de estudios, la mayoría de los cuales se refieren a la precipitación inducida biológicamente que tiene lugar en los fangos activados procedentes de un proceso de eliminación biológica de fósforo. Este mecanismo de fijación del fósforo por vía química puede llegar a representar hasta un 80% del fósforo particulado presente en el sistema (Maurer y col., 1999) y puede tener lugar tanto en la línea de aguas como en la línea de fangos.

1.6.3. Principales precipitados en una EDAR

Ya que la precipitación natural de fósforo en una EDAR es un fenómeno que tal y como se ha visto tiene gran importancia, en este apartado se detallan los principales precipitados que pueden llegar a formarse.

Los iones implicados en esta precipitación natural son magnesio, calcio, hierro, aluminio, amonio, fosfatos y carbonatos. Así se podrán hallar fundamentalmente fosfatos y carbonatos cálcicos, de magnesio, así como precipitados de hierro y aluminio.

En concreto, en los sistemas con eliminación biológica de fósforo los precipitados más frecuentes son los fosfatos cálcicos. Sin embargo, es en los procesos de digestión anaerobia donde los problemas de precipitación son más acusados, debido a las condiciones más favorables de pH (próximo a la neutralidad) y de concentración de iones.

Wild y col. (1997) esquematizaron los diversos procesos de liberación y de fijación del fósforo durante la digestión anaerobia de los fangos (Figura 1.6) según los cuales el fósforo es liberado al medio en forma de fósforo soluble o fijado mediante procesos de adsorción o precipitación. Los procesos de liberación de fósforo incluyen la hidrólisis de todo el polifosfato intracelular, la degradación de parte del fósforo contenido en la materia orgánica y la liberación del fósforo unido al Fe^{3+} , al pasar de Fe^{3+} a Fe^{2+} (Mamais y col., 1994) debido a las fuertes condiciones reductoras que se dan en el proceso de digestión.

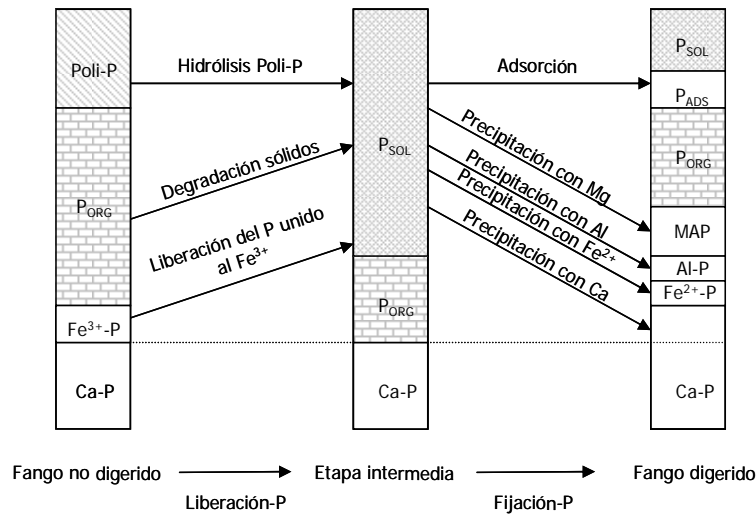


Figura 1.6 Procesos de liberación y fijación del fósforo durante la digestión anaerobia del fango (Wild y col., 1997)

1.6.3.1. Precipitación con calcio

1.6.3.1.1. Fosfatos cálcicos

En la Tabla 1.3 se muestran los posibles precipitados que pueden formarse en una disolución que contenga iones calcio y fosfato.

Fosfato de calcio	Fórmula química	Ca/P (molar)	pK _s (25°C)
Brusita (DCPD)	$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$	1,00	6,60 (Stumm y Morgan, 1996)
Monetita (DCPA)	$CaHPO_4$	1,00	6,60 (Murray y May, 1996)
Fosfato octacálcico (OCP)	$Ca_4H(PO_4)_3 \cdot 2,5H_2O$	1,33	46,90 (Stumm y Morgan, 1996)
Fosfato de calcio amorfo (ACP)	$Ca_3(PO_4)_2 \cdot xH_2O$	1,50	25,46 (Ferguson y McCarty, 1971)
Fosfato Tricálcico (TCP)	$Ca_3(PO_4)_2$	1,50	32,70 (Murray y May, 1996)
Hidroxiapatita (HAP)	$Ca_5(PO_4)_3OH$	1,67	57,80 (Ferguson y McCarty, 1971)
Hidroxifosfato dicálcico (HDP)	$Ca_2HPO_4(OH)_2$	2,00	22,60 (Maurer y col., 1999)

Tabla 1.3 Precipitados de fósforo y calcio. pK_s citados por Musvoto y col., (2000) y Barat, (2004)

A elevadas concentraciones acuosas más de un fosfato cálcico puede estar sobresaturado. En estos casos varias fases pueden formarse inicialmente dependiendo del pH de la solución. Siguiendo la Ley de Ostwald, la cual establece que los compuestos termodinámicamente más inestables son los que precipitan primero, dichas fases actuarán como precursores hasta transformarse finalmente en la más estable termodinámicamente, en este caso HAP. Sin embargo, los factores cinéticos pueden ser más importantes a la hora de determinar la naturaleza y características de los sólidos formados (Koutsoukos y Valsami-Jones, 2004).

Van Kemenade y Bruyn (1987) estudiaron la formación de tres fosfatos cálcicos cristalinos (DCPD, OCP y HAP) y de la fase amorfa, ACP, en función del pH y de la sobresaturación. Observaron las secuencias de precipitación en función del pH mostradas en la Tabla 1.4

pH	T (°C)	Secuencia de precipitación
6,0	26	OCP → DCP (→) HAP
6,7	26	DCPD = OCP → HAP
7,4	26	ACP → OCP → HAP
6,7	37	DCP → OCP → HAP

Tabla 1.4 Secuencias de precipitación de DCPD, OCP, ACP y HAP en función del pH (Van Kemenade y Bruyn, 1987)

Hay que señalar que la presencia de iones magnesio tiene un efecto importante en la formación de fosfatos de calcio. Por una parte influye en la secuencia de precipitación de los fosfatos cálcicos. Boskey y Posner (1974) sugirieron que los iones de magnesio reducen la solubilidad del ACP incrementando por lo tanto el periodo de inducción para la formación de HAP. Arvin (1983) y Abbona y Franchini (1990) también señalan que el paso de ACP a HAP queda inhibido cuando la relación molar Mg/Ca es superior a 4,0. Por otra parte, elevadas concentraciones de iones magnesio influyen en la precipitación de fosfatos cálcicos reduciéndola (Battistoni y col., 1997).

1.6.3.1.2. Carbonato cálcico

El carbonato de calcio (CaCO_3) puede formarse dando lugar a tres estructuras cristalinas diferentes: calcita, aragonita y vaterita. La especie que se forme dependerá de la temperatura, grado de sobresaturación y la presencia de iones extraños. De estas tres formas, la más estable termodinámicamente es la calcita (Musvoto y col., 2000).

Es importante destacar que la velocidad de precipitación de la calcita está altamente influenciada por la presencia de magnesio, hierro, fosfatos y compuestos orgánicos disueltos,

que disminuyen la velocidad de precipitación y aumentan su solubilidad (Meyer, 1984; House, 1987; Plant y House, 2002).

1.6.3.2. *Precipitación con magnesio*

Los posibles precipitados de fosfato y magnesio se muestran en la Tabla 1.5.

Fosfato de magnesio	Fórmula química	pK _s (25°C)
Fosfato de magnesio y amonio o estruvita	MgNH ₄ PO ₄ ·6H ₂ O	13,16 (Murray y May, 1996)
Hidrogenofosfato de magnesio tri-hidratado o newberita	MgHPO ₄ ·3H ₂ O	5,80 (Murray y May, 1996)
Tri-fosfato de magnesio	Mg ₃ (PO ₄) ₂ ·22H ₂ O	23,10 (Taylor y col., 1963)
Tri-fosfato de magnesio o bobierrita	Mg ₃ (PO ₄) ₂ ·8H ₂ O	25,20 (Taylor y col., 1963)

Tabla 1.5 Precipitados de fosfato y magnesio. pK_s citados por Musvoto y col., (2000)

Estos precipitados de fosfato y magnesio precipitan a distintos intervalos de pH. La estruvita que es estudiada en mayor profundidad en el apartado 1.9 precipita a valores de pH comprendidos entre 7 y 11. La newberita, que precipita a altas concentraciones de Mg²⁺ y PO₄³⁻, lo hace a pH inferiores a 6 (Musvoto y col., 2000). Por su parte, la bobierrita precipita a una velocidad muy lenta, del orden de días (Mamais y col., 1994) y además nunca ha sido observada a pH comprendidos entre 6 y 9 (Musvoto y col., 2000).

Existen, además de los fosfatos de magnesio, dos formas posibles de carbonatos magnésicos: magnesita (MgCO₃) y nesqueonita (MgCO₃·3H₂O). De las dos formas, solo la magnesita es estable a pH inferior a 10,7 (Musvoto y col., 2000).

1.6.3.3. *Otros posibles precipitados*

Se conocen dos carbonatos de calcio y magnesio en la naturaleza, dolomita (CaMg(CO₃)₂) y huntita (CaMg(CO₃)₄). Las condiciones de precipitación de estos dos minerales no han sido muy estudiadas. Mamais y col. (1994) reseñan que la dolomita tiene una velocidad de precipitación muy baja.

Por último, también se encuentran el hidróxido de calcio (Ca(OH)₂) y el hidróxido de magnesio (Mg(OH)₂) aunque, debido al pH elevado que necesitan para precipitar, no es probable encontrarlos en las EDAR.

1.7. RECUPERACIÓN DE FÓSFORO

Una sociedad es sostenible cuando se organiza y se comporta de tal forma que, a través de las generaciones, consigue garantizar la vida de sus habitantes y de los ecosistemas en los que está inserta. Cuanto más fundada está una sociedad sobre recursos renovables y reciclables, más sostenibilidad manifiesta. En una sociedad sostenible los recursos renovables deberían sustituir a los no renovables siempre que fuera posible, y cuando esto no fuera posible, debería ponerse en práctica la recuperación, reutilización y reciclaje de los no renovables (Steén, 2004).

El fósforo en concreto es un recurso no renovable y un importante macronutriente del que depende la vida y para el cual no hay sustituto en los seres vivos, nada que pueda ser sintéticamente creado para reemplazar este componente vital en todos los procesos de la vida. Debido a esto, el interés por recuperar el fósforo de las aguas residuales, no solo eliminarlo, está cobrando cada vez mayor interés entre las sociedades industrializadas.

1.7.1. ¿Por qué recuperar el fósforo?

La fuente natural de fósforo son las rocas fosfáticas, que son aquellas rocas que contienen de forma natural minerales basados en fosfatos. Los principales depósitos de rocas fosfáticas (85% de la producción actual de rocas fosfáticas) se encuentran en América (Florida, Carolina del Norte), China, Marruecos, oeste de África, Oriente Medio, Ex-Unión Soviética y Sudáfrica. De todo el consumo de rocas fosfáticas realizado por la industria, la producción de fertilizantes minerales es responsable aproximadamente del 80%, la de detergentes del 12%, la de piensos para animales del 5% y la de otras aplicaciones especiales del 3% (Sweet y col., 2001).

Steén (1998) realizó un estudio de las reservas actuales de rocas fosfáticas, basándose principalmente en su consumo por parte de estas industrias. Para este estudio planteó tres escenarios, en cada uno de los cuales tenía en cuenta distintas tasas de crecimiento anuales en el consumo de fertilizantes. Los resultados del escenario que consideró como más probable sugieren que el consumo anual de P_2O_5 en el año 2050 será de alrededor de 70 millones de toneladas. Finalmente sugiere que con este consumo, en unos 60-70 años, la mitad de las reservas actuales de fósforo económicamente viables se habrán consumido. Otras estimaciones, citadas por EcoSanRes (Instituto Medioambiental de Estocolmo), en abril del 2005, muestran pronósticos similares a los de Steén.

Además de este pronóstico de consumo de las reservas de rocas fosfáticas, hay que tener en cuenta que con el tiempo el grado de impurezas presentes en las mismas aumenta, ya que las reservas de buena calidad se van agotando. Esto hace aumentar los costes de tratamiento de las mismas.

Con todo esto, el interés por reciclar el fósforo está aumentando cada vez más. Como muestra se tiene la propuesta del gobierno sueco de que el 75% del fósforo de las aguas residuales debería ser recuperado antes del año 2010 (Levlin y Hultman, 2003). Esto es debido no solo al hecho de que el fósforo sea una fuente no renovable, sino a otras razones como las surgidas a raíz de un creciente interés por mejorar la gestión de los residuos y por recuperar el fósforo a partir de las aguas residuales. La recuperación del fósforo de las aguas residuales produce mejoras medioambientales y también de operación en las estaciones depuradoras. Además, se reduce la concentración de este elemento en los fangos de depuradoras, lo que lo hace interesante para su aplicación en suelos agrícolas, ya que la tasa permisible de aplicación del fango podría estar limitada por el contenido de fósforo (Köhler, 2004).

En lo que respecta al contenido de impurezas, el fósforo reciclado obtenido de las estaciones depuradoras de aguas residuales tiene generalmente un contenido en metales pesados bastante menor que el de las rocas fosfáticas, lo que también lo hace interesante para la industria del fósforo por el menor pretratamiento requerido. Por ejemplo, el contenido en cadmio en las rocas fosfáticas varía entre 0,1 y 850 mg de cadmio por kilogramo de fósforo. Como estas impurezas no se eliminan completamente del producto final, la aplicación de fertilizantes fosfatados introduce metales pesados, como el cadmio que es muy tóxico, en el suelo (Larsen y col., 2001). Además, el empleo de fósforo recuperado en la industria reduce los residuos peligrosos generados durante el refinado de las rocas fosfáticas.

El fósforo recuperado podría ser así una fuente alternativa de materias primas para la industria de los fosfatos. Como ejemplo se tiene que uno de los principales productores de fósforo, Thermphos Internacional (Países Bajos) ha decidido sustituir 40 kt/año de su entrada de materia prima P_2O_5 por materiales de fósforo recuperados. Los "pellets" de fosfato cálcico producidos mediante el proceso Crystalactor® en una estación depuradora de los Países Bajos están siendo reciclados por esta compañía (Schipper y col., 2001).

La industria de los detergentes también ha sugerido que para el año 2010 sería posible alcanzar un 25% de sustitución del fósforo empleado actualmente por fósforo recuperado (Steén, 2004).

No obstante, hay que tener en cuenta que no todas las formas de fósforo recuperado son susceptibles de ser procesadas por la industria. Sin embargo, el fósforo procedente de un fango generado mediante un proceso de eliminación biológica de fósforo, si que parece adecuado para su empleo como materia prima para la industria. Brett (1997) comenta que quizá las técnicas más prometedoras, al menos para la industria del fósforo, son aquellas que emplean procesos de cristalización dando lugar a sales inorgánicas (fosfatos de calcio o estruvita). Estas materias primas necesitarían de la mínima adaptación de los procesos existentes en la industria.

A la hora de considerar viable la reutilización del fósforo habrá que tener en cuenta la percepción que la sociedad tiene sobre el empleo de estos productos recuperados. Las limitaciones para su uso no están ya en cuestiones técnicas sino en esa percepción negativa de la sociedad. El empleo de fósforo recuperado a partir de un agua residual en la industria alimentaria o en la industria de cosméticos todavía no está bien aceptado.

1.7.2. Procesos de recuperación de fósforo

El fósforo puede ser recuperado de las aguas residuales y de los residuos ganaderos. De estos últimos el fósforo suele ser recuperado mediante aplicación directa de los mismos al suelo.

En el caso de las aguas residuales existen diferentes rutas posibles para recuperar el fósforo:

- **Recogida separada de los residuos de los inodoros.** Los excrementos humanos son una gran fuente de nutrientes en el agua residual, aunque la mayor proporción de estos se encuentra en la orina. Normalmente el 80% del nitrógeno, el 50% del fósforo y el 90% del potasio de la carga total de nutrientes que llega a una estación depuradora de aguas residuales procede de la orina (Larsen y col., 2001). Estos residuos separados pueden ser reciclados para uso en la agricultura después de un proceso de desinfección. En concreto, la orina, puede tratarse mediante un proceso de precipitación para obtener estruvita (Maurer y col., 2006; Wilsenach y col., 2007).
- **Uso agrícola de los fangos de depuradora.** Los fangos procedentes de las estaciones depuradoras de aguas residuales pueden emplearse para uso agrícola después de sufrir un proceso de desinfección. En este caso, el fango sirve como sustituto parcial de los fertilizantes químicos, siendo así reutilizado el fósforo. En la aplicación del fango al suelo, la protección de la salud pública obliga a controlar el posible contacto con organismos patógenos. Entre los métodos existentes para conseguir una buena reducción de patógenos en los fangos se encuentran: compostaje completo a temperaturas superiores a 55°C y maduración por almacenamiento en pilas durante un mínimo de 30 días, adición de cloro para la desinfección y estabilización del fango, desinfección con otros productos químicos, y desinfección por radiación de alta energía.
- **Recuperación de fósforo en las estaciones depuradoras de aguas residuales.** El fósforo puede ser recuperado de las corrientes ricas en fósforo de las estaciones depuradoras de aguas residuales operadas mediante un proceso de eliminación biológica de nutrientes. El fósforo puede ser recuperado del tratamiento anaerobio del fango, o bien de la etapa anaerobia de un proceso de fangos activados con eliminación biológica de fósforo, donde este ha sido ya liberado a la solución. En estos casos el fósforo se recupera normalmente en forma de algún fosfato cálcico o en forma de

estruvita. Estas técnicas están siendo ampliamente estudiadas. En el apartado 1.9 se comenta con más detalle el proceso de formación de estruvita y los estudios sobre el proceso realizados hasta ahora.

- **Extracción de fósforo de las cenizas de incineración de los fangos de depuradoras.** Un grupo de investigación japonés (Matsuo, 1996) ha estudiado la posibilidad de recuperar fósforo a partir de las cenizas obtenidas al incinerar un fango procedente de un proceso de eliminación biológica de fósforo. El método consiste en elutriar las cenizas obtenidas con agua desionizada a distintas temperaturas o con vapor, lo que después de un proceso de filtración da lugar a una solución concentrada de fósforo. A esta solución concentrada se le aplicaría un proceso de precipitación para recuperar el fósforo. Este grupo de investigación ha mostrado así la posibilidad de recuperar fósforo a partir de cenizas, aunque esto sería adecuado solo en el caso en el que la incineración fuera la ruta normal de tratamiento de los fangos (Brett, 1997).

Balmér (2004) ha realizado un estudio económico de las diferentes rutas comentadas anteriormente para recuperar el fósforo. El autor concluye que los procesos más ventajosos son el uso agrícola de los fangos procedentes de las estaciones depuradoras de aguas residuales y la recuperación de fósforo en estaciones depuradoras de aguas residuales con eliminación biológica de nutrientes. Concluye que la recuperación de fósforo no es un proceso que económicamente valga la pena, pero que su desarrollo puede quedar justificado por otras razones como la reducción de las reservas no renovables de rocas fosfáticas y la reducción de los impactos ambientales relacionados con la explotación de minas de fósforo.

1.8. BASES DE LA CRISTALIZACIÓN

La cristalización, desde un punto de vista físico, es un cambio de estado que conduce, a partir de una fase líquida o gaseosa, a un sólido de estructura organizada, llamado cristal. Corresponde a un desplazamiento hacia el estado de equilibrio en unas condiciones dadas de temperatura, presión y concentración. Se trata de un proceso cinético, y como tal, necesita de una fuerza impulsora que en este caso recibe el nombre de sobresaturación, concepto que se definirá más adelante.

Concretamente, los procesos de cristalización a partir de soluciones líquidas, son frecuentemente utilizados en las industrias químicas, farmacéuticas, metalúrgicas y de síntesis de materiales para la producción de partículas sólidas. Se trata de un proceso importante de separación y purificación que se puede emplear para obtener sólidos de gran pureza. Los cristales producidos varían entre los pocos nanómetros a varios milímetros, y se pueden presentar como partículas discretas o como aglomerados estructurados. Algunos ejemplos de

estos productos son la sal común, carbonato de sodio, catalizadores de zeolita y adsorbentes, detergentes y fertilizantes.

Tal y como se ha comentado en apartados anteriores, estos procesos han cobrado gran importancia en el campo del tratamiento de aguas residuales. La precipitación de fósforo como fosfatos cálcicos y de magnesio, permite la eliminación de estos elementos de los efluentes de las estaciones depuradoras, así como su recuperación.

1.8.1. Clasificación de los procesos de cristalización

En la cristalización clásica a partir de una solución, los cristales pueden ser obtenidos 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.

En cambio, los procesos de precipitación, cristalización por reacción, difieren de estos métodos clásicos en la forma en la que la sobresaturación, fuerza impulsora, es alcanzada, ya que esta no resulta de una acción sobre las propiedades físicas de la solución como en los casos anteriores. Aquí 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, pueden producir una molécula soluble intermedia, que después se convierte en sólido, o una especie muy poco soluble que directamente precipita. Sin embargo, en los dos casos, la reacción y la cristalización ocurren simultáneamente.

Los sólidos formados por precipitación reciben el nombre de precipitados y pueden no ser cristalinos. También se pueden formar coprecipitados en los que otros constituyentes de la solución se pueden encontrar en el precipitado.

Aunque la precipitación, como todos los procesos de cristalización, consiste en tres etapas básicas (sobresaturación, nucleación y crecimiento) normalmente a estas le siguen dos etapas secundarias que pueden tener un gran efecto en el producto obtenido. Estas son aglomeración y envejecimiento, englobando este último término todos los cambios irreversibles que tienen lugar en un precipitado después de su formación. Una diferencia de los precipitados con respecto a los productos obtenidos por procesos convencionales de cristalización es que son sustancias prácticamente insolubles mientras que estas últimas pueden redisolverse fácilmente si se restauran las condiciones originales de temperatura y concentración.

En la Figura 1.7 se esquematiza el proceso global de precipitación.

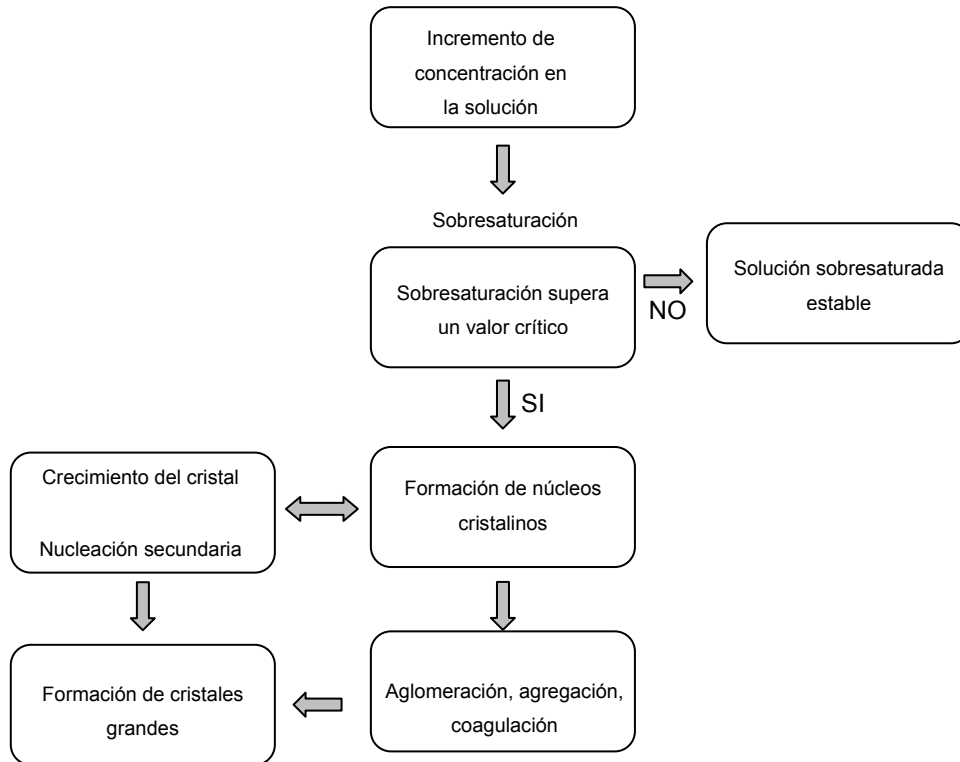


Figura 1.7 Representación esquemática de las etapas implicadas en los procesos de precipitación (Koutsoukos y Valsami-Jones, 2004).

En todo lo que sigue se tratará específicamente la cristalización a partir de una fase líquida, y en su caso particular, la precipitación, siendo este el proceso que da lugar a la formación de estruvita.

1.8.2. Definiciones

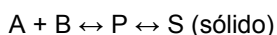
A continuación se exponen los conceptos y definiciones básicos necesarios cuando se trabaja con procesos de precipitación y disoluciones de electrolitos. Para una mayor profundización del tema se puede tomar como referencia el siguiente manual: "Handbook of Aqueous Electrolyte Thermodynamics" (Zemaitis y col., 1986).

1.8.2.1. Solubilidad

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

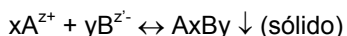
El estudio de las solubilidades en los procesos de precipitación implica considerar dos posibilidades.

En un **primer caso** la reacción química da lugar a una molécula P (Ecuación 1.1), más o menos soluble que cristaliza. En estos casos, la solubilidad del componente P se puede describir como la concentración molar C_P de P en la solución en el equilibrio termodinámico sólido-líquido. Esta concentración generalmente aumenta con la temperatura.



Ecuación 1.1

En el **segundo caso** la reacción química (Ecuación 1.2) no da lugar a una especie soluble intermedia, sino que directamente el sólido cristaliza debido a la reacción química, que suele ser el caso de muchas reacciones iónicas. De este modo se forma una sal escasamente soluble, entre un catión A^{z+} y un anión $B^{z'-}$.



Ecuación 1.2

con la condición de electroneutralidad dada por la Ecuación 1.3.

$$xz = yz'$$

Ecuación 1.3

En este caso, la solubilidad del electrolito A_xB_y se puede expresar por una concentración, C_e , en el equilibrio termodinámico dada por la Ecuación 1.4.

$$s = C_e = \frac{[A^{z+}]_e}{x} = \frac{[B^{z'-}]_e}{y}$$

Ecuación 1.4

La representación de esta concentración en función de la temperatura se llama curva de solubilidad. Esta concentración aumenta generalmente con la temperatura (Figura 1.8).

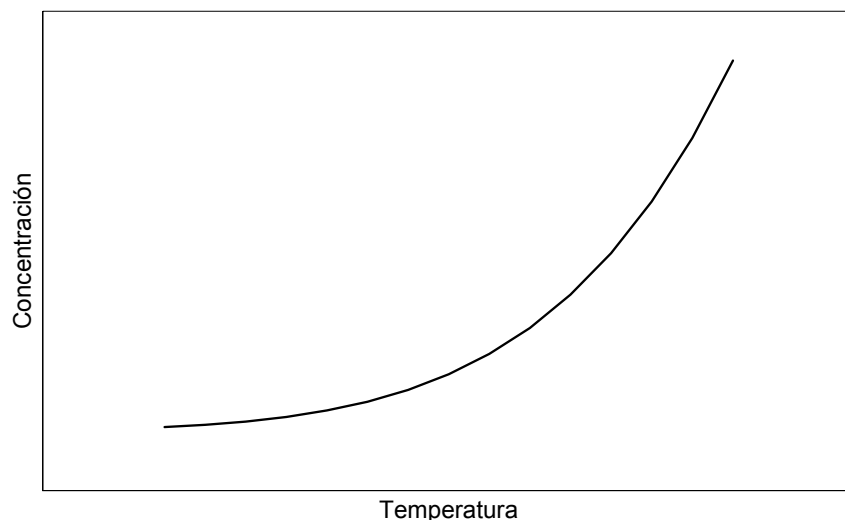


Figura 1.8 Curva de solubilidad

El equilibrio termodinámico quedará descrito por el producto de solubilidad de concentraciones, K_s (Ecuación 1.5).

$$K_s = [A^{z^+}]_e^x [B^{z'^-}]_e^y \quad \text{Ecuación 1.5}$$

donde $[A^{z^+}]_e$ y $[B^{z'^-}]_e$ son las concentraciones molares de los iones A^{z^+} y $B^{z'^-}$ respectivamente en el equilibrio.

Sin embargo, esta definición del producto de solubilidad tiene un uso extremadamente limitado. Debería estar restringido a soluciones de sales muy poco solubles ($<10^{-3}$ mol/l). Para soluciones más concentradas es necesario tener en cuenta la actividad iónica. De esta forma se define, a través de la Ecuación 1.6, el producto de solubilidad de actividades, K_a .

$$K_a = a_{Ae}^x a_{Be}^y \quad \text{Ecuación 1.6}$$

donde a_{Ae} y a_{Be} son las actividades de los iones A^{z^+} y $B^{z'^-}$ respectivamente en el equilibrio, calculadas por medio de la Ecuación 1.7 y de la Ecuación 1.8.

$$a_{Ae} = \gamma_z [A^{z^+}]_e \quad \text{Ecuación 1.7}$$

$$a_{Be} = \gamma_{z'} [B^{z'^-}]_e \quad \text{Ecuación 1.8}$$

donde γ_z y $\gamma_{z'}$ son los coeficientes de actividad de los iones A^{z^+} y $B^{z'^-}$.

Hay que tener en cuenta que no hay mucho acuerdo a la hora de relacionar las actividades con las concentraciones por lo que es posible encontrarse con las tres variantes mostradas en las Ecuaciones 1.9, 1.10 y 1.11.

$$a_i = \gamma_i X_i$$

Ecuación 1.9

$$a_i = \gamma_i m_i$$

Ecuación 1.10

$$a_i = \gamma_i c_i$$

Ecuación 1.11

donde x_i es fracción molar, c_i es molaridad y m_i molalidad.

Con estas tres alternativas los tres valores de γ_i serán diferentes entre una y otra relación.

De las Ecuaciones 1.5, 1.6, 1.7 y 1.8 se obtiene la Ecuación 1.12, en la que se relaciona el producto de solubilidad de concentraciones con el producto de solubilidad de actividades.

$$K_a = K_s (\gamma_{\pm})^{\nu}$$

Ecuación 1.12

donde γ_{\pm} es el coeficiente de actividad iónico medio y $\nu (=x+y)$ es el número de moles de iones producidos por un mol de electrolito.

Por lo tanto, el producto de solubilidad de concentraciones es igual al producto de solubilidad de actividades solo cuando $\gamma_{\pm} = 1$, esto es, para diluciones infinitas. La actividad de un ión depende de la concentración del resto de iones en la solución, por lo que la presencia de otros electrolitos disueltos puede influenciar fuertemente el valor de γ_{\pm} de una sal muy insoluble.

1.8.2.2. Sobresaturación

Una solución saturada está en equilibrio termodinámico con la fase sólida, a una temperatura dada. Sin embargo, es posible preparar una solución que contenga más sólido disuelto que el representado por el estado de equilibrio, por ejemplo, mediante enfriamiento lento sin agitación de una solución concentrada caliente. Se dice entonces que esta solución está sobresaturada.

La sobresaturación es la fuerza impulsora que provoca el nacimiento y posterior crecimiento de los cristales en una disolución. Es en definitiva una medida de la desviación con respecto al estado de equilibrio.

La sobresaturación se puede expresar de diferentes formas, algunas de las cuales se comentan a continuación.

1.8.2.3. Expresiones de la sobresaturación

Una de las expresiones más comunes de la sobresaturación es la sobresaturación absoluta, ΔC (Ecuación 1.13), siendo una medida de la desviación entre la concentración real de un soluto, C , y su solubilidad.

$$\Delta C = C - C_e \quad \text{Ecuación 1.13}$$

En las leyes que expresan las cinéticas de nucleación y crecimiento, que suelen ser del tipo $K(C-C_e)^n$, el exponente n sería diferente según las unidades empleadas para la concentración. Por lo tanto, en estos casos, es preferible utilizar otras definiciones de sobresaturación como por ejemplo la razón de sobresaturación, S (Ecuación 1.14), y la sobresaturación relativa, σ (Ecuación 1.15).

$$S = \frac{C}{C_e} \quad \text{Ecuación 1.14}$$

$$\sigma = \left(\frac{C - C_e}{C_e} \right) = S - 1 \quad \text{Ecuación 1.15}$$

En los casos en los que la sustancia cristalice de forma hidratada, las composiciones en la solución pueden ser expresadas en su forma hidratada o en su forma anhidra, aumentando así el número de posibles definiciones de la sobresaturación.

Es importante comentar sin embargo, que ninguna de estas diferentes sobresaturaciones coincide exactamente con la verdadera sobresaturación termodinámica.

La verdadera fuerza impulsora para 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, μ_e (Ecuación 1.16).

$$\mu_e = \mu_0 + RT \ln(a_e) \quad \text{Ecuación 1.16}$$

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, μ , viene expresado mediante la Ecuación 1.17.

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

Ecuación 1.17

donde a es su actividad iónica en la solución sobresaturada.

Por lo tanto, la fuerza impulsora de la cristalización se puede escribir de la forma mostrada en la Ecuación 1.18.

$$\Delta\mu = \mu - \mu_e = RT\ln\left(\frac{a}{a_e}\right) = RT\ln\left(\frac{\gamma C}{\gamma_e C_e}\right)$$

Ecuación 1.18

Asumiendo $\gamma \approx \gamma_e$ (aproximación razonable si la sobresaturación no es muy elevada), la razón de sobresaturación (S) queda finalmente definida como se ha mostrado en la Ecuación 1.14.

$$S = \frac{C}{C_e}$$

Ecuación 1.14

En el caso de un compuesto iónico, han de considerarse los dos iones con su estequiometría y el potencial químico se puede escribir según la Ecuación 1.19.

$$\mu = x\mu_A + y\mu_B$$

Ecuación 1.19

donde μ_A y μ_B son respectivamente los potenciales químicos de los iones A^{z+} y B^{z-} que se calculan por medio de las Ecuaciones 1.20 y 1.21.

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

Ecuación 1.20

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

Ecuación 1.21

La fuerza impulsora para la cristalización en este caso se expresa por medio de la Ecuación 1.22.

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

Ecuación 1.22

En esta expresión, $\Delta\mu$ es la diferencia en el potencial químico para la molécula $A_x B_y$, y la sobresaturación se puede definir según la Ecuación 1.23.

$$S = \frac{a_A^x a_B^y}{K_a}$$

Ecuación 1.23

Esta sobresaturación también puede ser definida en relación a la variación del potencial químico para un ión, $\Delta\mu'$ (Ecuación 1.24).

$$\Delta\mu' = \frac{\Delta\mu}{x+y} = RT\ln(S') \quad \text{Ecuación 1.24}$$

siendo S' una nueva expresión de la sobresaturación representada por la Ecuación 1.25.

$$S' = S^{\frac{1}{x+y}} = \left(\frac{a_A^x a_B^y}{K_a} \right)^{\frac{1}{x+y}} \quad \text{Ecuación 1.25}$$

1.8.3. Formación del cristal. Etapas y procesos implicados

Que exista sobresaturación no es suficiente para que un sistema empiece a cristalizar. Antes de que los cristales se desarrollen debe existir en la solución un número de diminutos cuerpos sólidos, embriones, núcleos o semillas que actúen como centros, núcleos de cristalización. La aparición de estos centros de cristalización es lo que recibe el nombre de nucleación.

Posterior a esta nucleación, tan pronto como se forman los primeros núcleos estables, estos empiezan a crecer y a convertirse en cristales de tamaño visible.

Aglomeración, agregación, rotura, desgaste y maduración de Ostwald son procesos secundarios que pueden ocurrir una vez los cristales se han formado y crecido.

1.8.3.1. Nucleación

Como ya se ha comentado, la nucleación es el proceso de “nacimiento del cristal” y por ello condiciona el carácter de la cristalización posterior.

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 solo interesa conocerlos para evitarlos.

La literatura que trata sobre la cristalización o la precipitación industrial (Mersmann, 2001, Mullin, 2001) clasifica los mecanismos de nucleación en dos grandes grupos:

- **Nucleación primaria.** Se habla de nucleación primaria cuando la aparición de núcleos se produce dentro de una solución que no contiene nada de cristales de la especie que

cristaliza. Dentro de esta nucleación primaria se puede distinguir entre nucleación primaria homogénea y nucleación primaria heterogénea.

- **Nucleación secundaria.** Se habla de nucleación secundaria cuando la aparición de los núcleos está inducida por los cristales preexistentes de la misma especie, formados por nucleación primaria o bien presentes antes del comienzo de la cristalización, siembra.

En la Figura 1.9 se muestra un simple esquema de la clasificación de los mecanismos de nucleación.

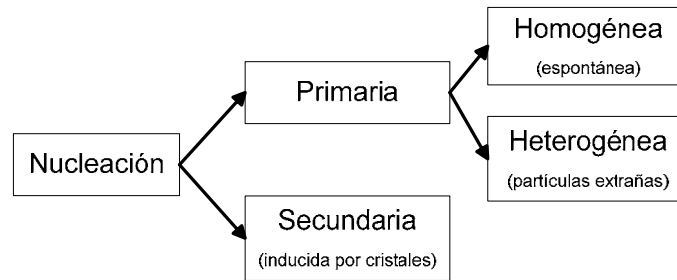
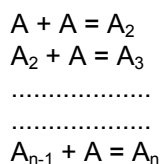


Figura 1.9 Clasificación de los mecanismos de nucleación (Mullin, 2001)

1.8.3.1.1. Nucleación primaria homogénea

No se conoce con mucha precisión cómo se forma un núcleo cristalino estable dentro de un fluido homogéneo. La teoría clásica de la nucleación homogénea se ha desarrollado a partir de los trabajos de Gibbs (1948) y Volmer (1939) entre otros, basados en la condensación de un vapor para formar un líquido (Mullin, 2001). A continuación se presenta una breve introducción sobre los aspectos fundamentales de la nucleación primaria homogénea.

Los núcleos cristalinos se pueden formar a partir de moléculas, átomos o iones. Se produce a través de un proceso autocatalítico de reacciones bimoleculares dando lugar a la formación de dímeros, trímeros, etc., que son los embriones de los futuros cristales. Se puede representar como una serie de reacciones químicas reversibles de acuerdo con el siguiente esquema:



donde A es la unidad elemental, y el subíndice representa el número de unidades que forman el embrión o agregado.

Se considera que A_n tiene ya el tamaño crítico como para considerarlo núcleo estable. Este núcleo puede seguir creciendo para convertirse en un cristal macroscópico. Los embriones de tamaño inferior a ese tamaño crítico se redissolverían. Igual que para una reacción química, es necesario superar una barrera energética de nucleación ΔG_{crit} (energía libre de activación crítica de nucleación) para formar ese primer núcleo estable.

La energía libre de activación para la nucleación (considerando la formación de un núcleo totalmente esférico de radio r) se escribe según la Ecuación 1.26.

$$\Delta G = \Delta G_S + \Delta G_V = 4\pi r^2 \lambda + \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_V \quad \text{Ecuación 1.26}$$

siendo ΔG_S el exceso de energía libre de la superficie de la partícula, ΔG_V el exceso de energía libre del volumen de la partícula, ΔG_V el cambio de energía libre de transformación y λ la tensión superficial.

Los dos términos de la derecha tienen signo opuesto y dependen de forma distinta de r , por lo que esta energía libre de activación pasa por un máximo, ΔG_{crit} . Haciendo $d\Delta G/dr = 0$, se obtiene el radio crítico, r_c , necesario para la formación del núcleo (esférico), dado por la Ecuación 1.27.

$$r_c = \frac{-2\lambda}{\Delta G_V} \quad \text{Ecuación 1.27}$$

De las dos ecuaciones anteriores se obtiene el valor de ΔG_{crit} (Ecuación 1.28).

$$\Delta G_{\text{crit}} = \frac{16\pi\lambda^3}{3(\Delta G_V)^2} = \frac{4\pi\lambda r_c^2}{3} \quad \text{Ecuación 1.28}$$

El número de núcleos formados por unidad de tiempo y por unidad de volumen, es decir la velocidad de nucleación, J , se puede expresar en la forma de la ecuación de velocidad de Arrhenius (Ecuación 1.29), normalmente empleada para expresar la dependencia de la constante de velocidad de una reacción con la temperatura a la que se lleva a cabo dicha reacción.

$$J = A \exp\left(\frac{-\Delta G}{kT}\right) \quad \text{Ecuación 1.29}$$

donde k es la constante de Boltzmann (1,38 J/K), T la temperatura y A un factor preexponencial.

Teniendo en cuenta que la relación básica de Gibbs-Thomson que relaciona el tamaño del cristal y su solubilidad se puede escribir en la forma mostrada en la Ecuación 1.30, se obtiene una expresión para el cálculo del cambio de energía libre de transformación ΔG_v , Ecuación 1.31.

$$\ln S = \frac{2\lambda v}{kTr} \quad \text{Ecuación 1.30}$$

$$-\Delta G_v = \frac{2\lambda}{r} = \frac{kT \ln S}{v} \quad \text{Ecuación 1.31}$$

donde S es la sobresaturación definida en el apartado 1.8.2.3 y v es el volumen molecular.

Por lo tanto, la energía libre de activación de la nucleación crítica, ΔG_{crit} , se puede expresar según la Ecuación 1.32, y la velocidad de nucleación, J, según la Ecuación 1.33.

$$\Delta G_{crit} = \frac{16\pi\lambda^3 v^2}{3(kT \ln S)^2} \quad \text{Ecuación 1.32}$$

$$J = A \exp\left[-\frac{16\pi\lambda^3 v^2}{3k^3 T^3 (\ln S)^2}\right] \quad \text{Ecuación 1.33}$$

De esta última ecuación se desprende que la velocidad de nucleación depende de tres variables, temperatura, sobresaturación y tensión superficial. Si se representa la influencia de la sobresaturación en la velocidad de nucleación, se observa que a partir de un cierto valor de sobresaturación, la velocidad de nucleación aumenta rápidamente (Figura 1.10).

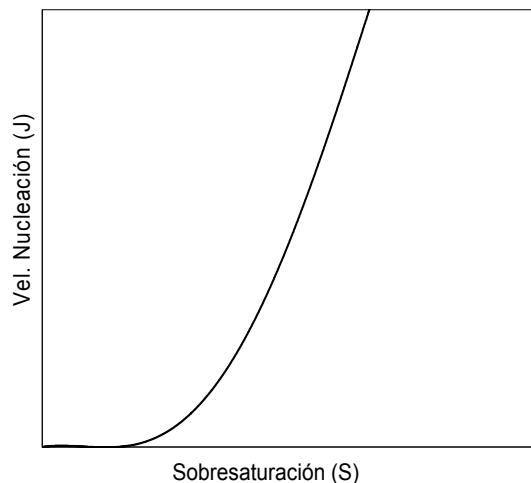


Figura 1.10 Influencia de la sobresaturación en la velocidad de nucleación

De la Figura 1.10 y de la Ecuación 1.33 se desprende que si se quieren obtener bajas velocidades de nucleación será necesario trabajar a valores bajos de la sobresaturación.

La expresión general para la velocidad de nucleación dada por la Ecuación 1.33 ha sido modificada por diversos autores después de varios estudios de cristalización, adaptándola a las condiciones del sistema en cada caso. Así, por ejemplo, para el caso de núcleos no esféricos, el factor geométrico ($16\pi/3$ para esferas) debe ser modificado, tomando el valor de 32 para núcleos cúbicos. Otra modificación realizada fue la propuesta por Turnbull y Fisher (1949) que introdujeron un término de viscosidad en la ecuación, ya que Tamman (1925) sugirió que el comportamiento anómalo de la nucleación en mezclas fundidas era debido al aumento brusco de la viscosidad producido por el enfriamiento.

1.8.3.1.2. Nucleación primaria heterogénea

La nucleación heterogénea tiene lugar cuando partículas sólidas de sustancias extrañas influyen sobre el proceso de cristalización catalizando la nucleación primaria para una sobresaturación dada.

Todos los sistemas líquidos contienen partículas extrañas sólidas, como polvo, partículas en las paredes del recipiente, etc., que son muy difíciles, y en muchos casos imposible, de eliminar del sistema. Generalmente se suele aceptar que la verdadera nucleación homogénea no es un proceso común debido a la casi inevitable existencia de estas sustancias extrañas que promueven la nucleación primaria heterogénea.

El cambio en la energía libre asociada a la formación de un núcleo crítico bajo condiciones heterogéneas, $\Delta G'_{\text{crit}}$, es menor que el correspondiente cambio de energía libre asociado con la nucleación homogénea (Ecuación 1.34).

$$\Delta G'_{\text{crit}} = \phi \Delta G_{\text{crit}}$$

Ecuación 1.34

donde el factor ϕ es inferior a la unidad.

Debido a la catalización de la nucleación por estas partículas extrañas el nivel de sobresaturación para la nucleación primaria heterogénea es inferior al requerido para la primaria homogénea.

Tal y como se ha dicho, la velocidad de nucleación puede estar afectada por la presencia de estas impurezas en el sistema. Sin embargo, una impureza que puede actuar como acelerador del proceso en un caso no necesariamente ha de hacerlo en otro caso, de hecho puede llegar a actuar como inhibidor de la nucleación (Mullin, 2001).

1.8.3.1.3. Nucleación secundaria

La nucleación en una solución sobresaturada aparece más fácilmente, es decir, a menor sobresaturación, cuando en la solución ya existen cristales del soluto a cristalizar que han aparecido mediante un proceso de nucleación primaria o han sido añadidos deliberadamente. Cuando se da esta situación, el término aplicado a la nucleación es el de nucleación secundaria (Mullin, 2001).

A pesar del gran número de investigaciones relativas a la nucleación secundaria, los mecanismos de formación de núcleos y sus cinéticas son aún desconocidos (Myerson, 2002).

Este tipo de nucleación está provocada por diversos estímulos como impactos mecánicos cristal/cristal o cristal/elemento del cristizador, cizallamiento del fluido o simplemente por un aumento de la sobresaturación. Los núcleos se desarrollan sobre la superficie o en los alrededores de la superficie de los cristales en crecimiento (los cristales madre) y alguna de estas estructuras son arrancadas pasando así a formar parte del volumen de la solución donde parte de ellas sobrevivirán y crecerán. De esta manera, la nucleación secundaria puede ser considerada como un proceso en tres etapas sucesivas:

- formación de las entidades susceptibles de ser arrancadas de la superficie o de los alrededores de la superficie del cristal madre,
- desprendimiento de parte de estas entidades que pasan a formar parte del volumen de la solución,
- supervivencia y crecimiento de parte de estos núcleos.

La literatura (Mersmann, 1995; Mullin, 2001) comenta la existencia de tres tipos de nucleación secundaria: nucleación secundaria de contacto, nucleación secundaria de superficie y nucleación secundaria aparente.

* 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.

* *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. No es necesaria ninguna acción mecánica o del fluido ya que los núcleos se pueden formar en una solución sobresaturada en reposo conteniendo un solo cristal e inmóvil. Sin embargo, el cizallamiento del fluido y los impactos mecánicos pueden acelerar este mecanismo.

* *Nucleación secundaria aparente o nucleación inicial:*

Este mecanismo no es realmente un mecanismo de nucleación ya que no existe creación de embriones o núcleos como tal. Estos aparecen en cristalizaciones que han sido sembradas previamente, cuando cristales finos, producidos por desgaste durante la preparación de la siembra, se adhieren a 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. Esta nucleación secundaria se distingue de las demás nucleaciones por el hecho de que no depende ni de la sobresaturación ni de la velocidad de agitación.

1.8.3.1.4. Zonas de metaestabilidad

De todos los mecanismos de nucleación que se acaban de describir la nucleación primaria homogénea y heterogénea y la nucleación secundaria de superficie son procesos activos. Esto significa que habrá una zona metaestable para cada uno de estos mecanismos.

El primero en introducir los términos sobresaturación “lábil” y “metaestable” para clasificar las soluciones sobresaturadas en las que la nucleación espontánea (primaria) ocurriría o no, respectivamente, fue Ostwald en 1906. Los trabajos de Miers e Isaac en 1906 y 1907 permitieron establecer la relación entre la sobresaturación y la nucleación espontánea a través de las regiones definidas en la Figura 1.11 (Mullin, 2001).

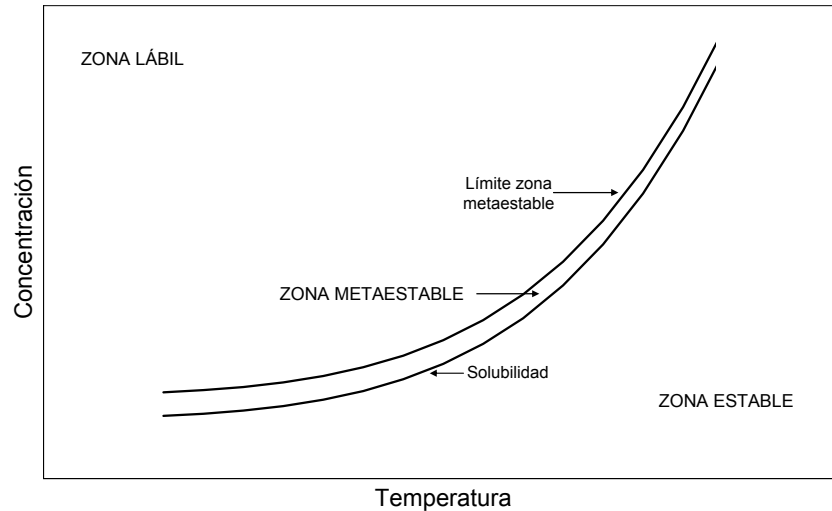


Figura 1.11 Curva de sobresaturación

La curva de sobresaturación, límite de la zona metaestable, difiere de la de solubilidad en que su posición no es solamente una propiedad del sistema sino también depende de otros factores como el grado de agitación, la presencia de partículas extrañas, etc.

Sin embargo, bajo determinadas condiciones, la curva de sobresaturación para un sistema dado es definible, reproducible, y representa la máxima sobresaturación que el sistema puede tolerar, punto en el cual la nucleación ocurre espontáneamente. La curva de solubilidad (o de saturación) describe el equilibrio entre el soluto y el solvente y representa las condiciones bajo las cuales el soluto cristaliza y el licor madre coexiste en equilibrio termodinámico. Las curvas de saturación y sobresaturación dividen el campo de concentración-temperatura en tres zonas:

- La **zona estable** (insaturada), donde es imposible que la cristalización tenga lugar. De hecho la introducción de cristales en dicha solución daría lugar a su disolución.
- La **zona metaestable** (sobresaturada), entre las curvas de solubilidad y sobresaturación, donde la cristalización espontánea es improbable, aunque la introducción de un cristal en esta zona metaestable puede hacerle crecer.
- La **zona inestable o lábil** (sobresaturada), donde la cristalización espontánea es probable pero no inevitable.

De la misma forma que existe una zona metaestable para la nucleación homogénea, existen otras para la nucleación heterogénea y la nucleación secundaria de superficie. La velocidad de nucleación de un mecanismo en cuestión es despreciable dentro de su propia zona metaestable y aumenta rápidamente si se sobrepasa el límite de esta. La Figura 1.12 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 esta le sigue la nucleación primaria heterogénea y la nucleación secundaria respectivamente.

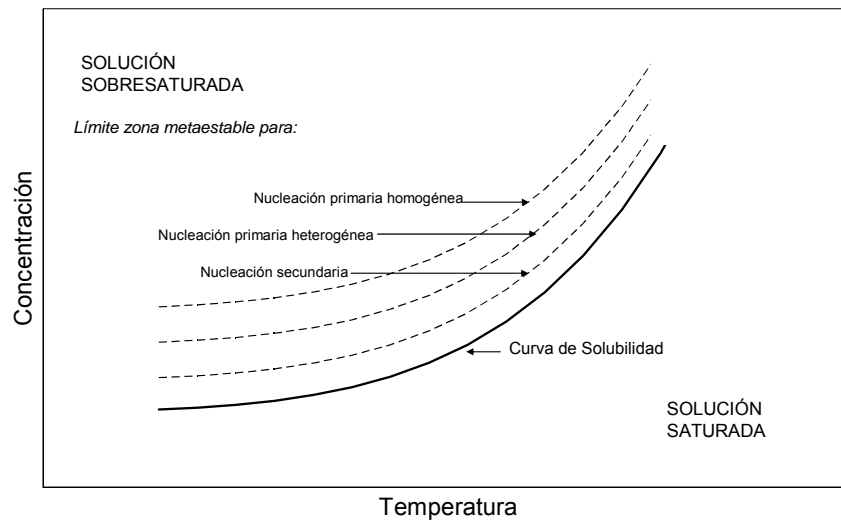


Figura 1.12 Zonas metaestables para los diferentes mecanismos de nucleación

1.8.3.2. *Crecimiento*

Tan pronto como un núcleo estable, de tamaño igual o superior al tamaño crítico, se ha formado en una solución sobresaturada, este empieza a crecer hasta convertirse en un cristal de tamaño visible. Este crecimiento continúa mientras la solución siga estando sobresaturada.

Generalmente se considera que el crecimiento de un cristal a partir de una solución es el resultado de dos etapas en serie: difusión de la masa o volumen a través de una hipotética capa fina (etapa difusional), seguida por la integración de los elementos de crecimiento en la red cristalina (etapa de integración o de reacción de superficie).

Si la primera etapa es la etapa limitante, se habla de limitación difusional y se dice que el crecimiento tiene lugar en régimen difusional. Si por el contrario la segunda etapa es la limitante, se habla de crecimiento en régimen de integración.

La velocidad de crecimiento de un cristal se puede definir como la velocidad de desplazamiento de una cara cristalina relativa a un punto fijo del cristal. A esta velocidad se le denomina velocidad de crecimiento lineal, y sus unidades son longitud por unidad de tiempo. Normalmente las velocidades lineales, L , se expresan por medio de la Ecuación 1.35 asumiendo que los depósitos policristalinos son esféricos con un radio medio equivalente r .

$$L = \frac{dr}{dt}$$

Ecuación 1.35

En ocasiones se prefiere expresar la velocidad de crecimiento del cristal como una velocidad de deposición molar; R_g , dada por la Ecuación 1.36.

$$R_g = \frac{1}{a} \frac{dm}{dt}$$

Ecuación 1.36

donde m es el número de moles de sólido depositados en el cristal en contacto con la solución sobresaturada, y a es el área superficial del cristal.

La velocidad molar está relacionada con la velocidad lineal por medio de la Ecuación 1.37.

$$L = R_g \frac{M}{\rho}$$

Ecuación 1.37

donde M es el peso molecular y ρ es la densidad del depósito cristalino.

La velocidad a la que se produce el crecimiento del cristal condiciona la morfología final del mismo.

Cuando la sobresaturación relativa es muy elevada la cantidad de iones que alcanzan la superficie del cristal por difusión es muy alta, superior a la que soporta un crecimiento ordenado. En casos extremos se produce un crecimiento dendrítico, resultando en partículas con una gran superficie por unidad de masa y que al microscopio presentan aspecto de ramas de pino. Una característica importante de los cristales dendríticos es que se impurifican con facilidad y se quiebran fácilmente, lo cual va en detrimento de las propiedades buscadas en un precipitado.

1.8.3.3. Aglomeración y agregación

La aglomeración y la agregación son fenómenos que pueden tener lugar en los procesos de precipitación. Consisten en la adhesión de partículas de pequeño tamaño en una suspensión líquida como consecuencia de las colisiones entre ellas, produciendo así partículas de mayor tamaño. Cuando las fuerzas de cohesión son muy débiles, la aglomeración recibe el nombre de floculación o coagulación, término muy poco utilizado en los procesos de cristalización y de precipitación. Los agregados son masas de cristales elementales débilmente unidas, mientras que los aglomerados son masas de estos cristales fuertemente unidas o cimentadas, probablemente debido al crecimiento que tiene lugar después de la agregación inicial.

Por lo tanto, coagulación, floculación y agregación son procesos independientes de la sobresaturación, y se puede decir que son etapas precedentes a la aglomeración.

En realidad es difícil distinguir entre estos fenómenos. Normalmente se suele hablar de coagulación para las partículas coloidales (1-100 nanómetros), mientras que en cristalización se hablará de aglomeración cuando se produzca en presencia de sobresaturación, o de agregación si es un proceso puramente físico que no necesita ningún tipo de sobresaturación.

La aglomeración no es un fenómeno que ocurre en todos los procesos de cristalización, a diferencia de la nucleación y el crecimiento. Su existencia depende del sistema que cristaliza y de las condiciones en las que se lleva a cabo la cristalización. El proceso de aglomeración es un proceso que ha sido estudiado principalmente en los procesos de cristalización por reacción, donde los niveles de sobresaturación alcanzados son elevados y el tamaño de los cristales primarios es muy pequeño (Yu y col., 2005). Se convierte en estos casos en un mecanismo deseable para aumentar el tamaño de partícula.

Para que se formen aglomerados tienen que darse tres pasos sucesivos (David y Klein, 2001):

- 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 que influyen en este proceso de aglomeración 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.

1.8.3.4. Rotura y desgaste

La rotura y el desgaste de los cristales definen exclusivamente procesos por los que los cristales se rompen en varios trozos debido a la colisión entre ellos o con los distintos elementos del cristizador. La única diferencia entre estos dos procesos es el tamaño de los cristales obtenidos, siendo de menor tamaño en caso de desgaste. Los cristales finos

producidos por desgaste pueden llegar a ser embriones que formarán núcleos mediante nucleación secundaria.

1.8.3.5. Maduración de Ostwald

Cuando las partículas sólidas están dispersas en su propia solución saturada existe la tendencia a que las partículas más pequeñas se disuelvan y el soluto entonces disuelto se deposite sobre las partículas más grandes. Esto es debido a que la solubilidad de las partículas de sólido crece al disminuir su tamaño ya que la tendencia de las partículas en el sistema es a alcanzar una energía libre de superficie total mínima. Este proceso por el cual las partículas pequeñas desaparecen y las grandes crecen aumentando su tamaño fue observado en primer lugar por Ostwald en 1896 y llamado posteriormente “maduración de Ostwald” por Liesegang en 1911 (Mullin, 2001).

La relación entre el tamaño de partícula y la solubilidad, conocida como relación de Gibbs-Thomson, se puede expresar, además de la forma mostrada en la Ecuación 1.30, según la Ecuación 1.38 (Mullin, 2001).

$$\ln \left[\frac{C(r)}{C_e} \right] = \frac{2M\lambda}{vRT\rho r}$$

Ecuación 1.38

donde $C(r)$ es la solubilidad de las partículas de tamaño (radio) r , C_e es la solubilidad de equilibrio de la sustancia, R es la constante de los gases, T es la temperatura absoluta, ρ es la densidad del sólido, M es la masa molar del sólido en la solución y λ es la tensión interfacial del sólido en contacto con la solución. La cantidad v definida como el número de moles de iones formados a partir de un mol de electrolito toma el valor de 1 para los no electrolitos.

Según esta relación existe un tamaño mínimo de los cristales para que estos puedan existir dentro de una solución a unas concentraciones dadas y por la cual tiene lugar el fenómeno conocido como maduración de Ostwald. Para la mayoría de solutos en agua, el incremento de la solubilidad empieza a ser significativo solamente para tamaños de partícula de alrededor de $1 \mu\text{m}$ y la velocidad a la que la maduración de Ostwald tiene lugar depende fundamentalmente del tamaño de partícula y de la solubilidad (Mullin, 2001). En el caso de cristalización por reacción, donde normalmente se obtienen partículas pequeñas, estas variaciones de la solubilidad con el tamaño pueden ser importantes, aunque para tamaños mayores a $10 \mu\text{m}$ la solubilidad de las partículas suele mantenerse constante (David y Klein, 2001).

Además de la propia “maduración de Ostwald”, se observó también que las partículas inicialmente muy irregulares disuelven sus aristas más imperfectas y los iones disueltos se

desplazan alrededor del mismo cristal hasta depositarse rápidamente sobre zonas del cristal más planas, sin llegar a difundirse en el seno de la solución (el material sobre una arista es más soluble que el depositado sobre una cara plana del cristal). Este segundo fenómeno se le conoce como maduración interna de Ostwald.

1.8.4. Cinéticas implicadas en los procesos de cristalización

En los procesos de precipitación es necesario tener en cuenta tanto las cinéticas de nucleación, crecimiento y de reacción química, como las cinéticas de mezclado. Esto es debido a la rapidez con la que tienen lugar la reacción y la nucleación, pudiendo llegar a ser más rápidas que las velocidades de mezcla.

1.8.4.1. Cinéticas de reacción química y de cristalización

El estudio cinético de la cristalización incluye considerar la cinética individual de todos los procesos implicados. Además, en el caso concreto de la precipitación, cristalización por reacción, también habrá que tener en cuenta la cinética de la reacción química que da lugar a la sobresaturación. En resumen, se tendrán que considerar las cinéticas de los siguientes procesos:

- Procesos fundamentales de cristalización: nucleación y crecimiento.
- Procesos secundarios en la cristalización: maduración, aglomeración y rotura.
- Reacción química que da lugar al precipitado.

La sobresaturación, tal y como se ha comentado anteriormente, es la fuerza impulsora en los procesos de precipitación. Afecta tanto a las velocidades de nucleación y crecimiento como a las de maduración y aglomeración. Normalmente, los procesos de nucleación y crecimiento son procesos que ocurren simultáneamente (al menos parcialmente) compitiendo por el soluto disponible en la disolución. No obstante, la influencia de la sobresaturación sobre las velocidades de nucleación y de crecimiento de los cristales es distinta (Figura 1.13).

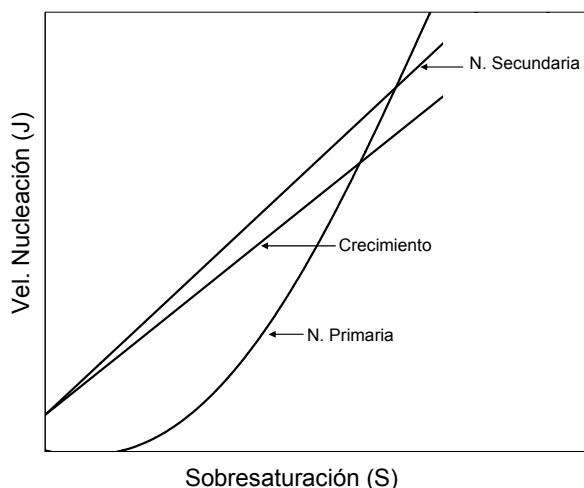


Figura 1.13 Influencia de la sobresaturación sobre las velocidades de nucleación y crecimiento

La clave de esta figura está en las relaciones cualitativas entre ambos procesos. En ella se observa 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 así sobre el tamaño de partícula.

1.8.4.2. Cinéticas de mezclado

Tal y como se ha dicho, en los procesos de precipitación, reacción y cristalización ocurren simultáneamente y las cinéticas de ambos procesos pueden ser muy rápidas. Si estas cinéticas llegan a ser del mismo orden de magnitud o más rápidas que las velocidades de mezcla, se hace necesario tener en cuenta además las cinéticas de mezclado. Debido a esta competición entre mezcla, reacción y cristalización, en los procesos de precipitación se puede crear una nucleación muy rápida lo que resulta difícil de controlar en los reactores. Además, en ellos se pueden crear zonas con distintas condiciones de cristalización. En estos casos, las condiciones hidrodinámicas pueden afectar de manera importante al proceso de precipitación. De hecho, son las cinéticas de mezclado las que llegan a gobernar en gran medida el proceso global.

Todo esto hace que los procesos de precipitación resulten más complejos que los procesos de cristalización clásica, donde las velocidades de cristalización suelen ser mucho más lentas y donde la hidrodinámica del reactor no tiene tanta influencia sobre el proceso.

Los efectos del mezclado tienen que considerarse en dos sentidos en los procesos de precipitación (David y Klein, 2001):

- **Macromezcla.** Corresponde a la primera etapa de la mezcla de dos soluciones. En esta etapa se forman grandes agregados de fluido que se extienden en el volumen del reactor sin prácticamente intercambiar materia entre ellos. Estos agregados tienen una composición uniforme pero diferente del resto de agregados. La macromezcla está relacionada con el movimiento global del fluido, y está influenciada por la velocidad del agitador, la geometría del reactor, etc. Es el proceso que da como resultado la uniformidad en el valor medio de las concentraciones de todas las especies presentes en el reactor.
- **Micromezcla.** Corresponde con la última etapa de mezclado entre dos soluciones, donde se ha alcanzado ya una mezcla perfecta a escala molecular y sin variaciones en la concentración. Está influenciada por las propiedades físicas del fluido y las condiciones locales. Aun cuando un reactor está perfectamente mezclado a escala macromolecular, la mezcla a escala molecular puede influenciar el curso de la reacción química y por tanto del proceso de nucleación.

En los procesos de precipitación en discontinuo o en continuo aparece otra escala de mezcla denominada **mesomezcla**. Esta representa una no homogeneidad local de escala mayor que la molecular y menor que la macromolecular. La mesomezcla describe la interacción entre el penacho que se obtiene al introducir el reactivo en la solución contenida en el reactor con los alrededores del mismo.

Cada una de estas escalas de mezcla tendrá una influencia distinta sobre las cinéticas de los distintos procesos implicados en una precipitación. En general, los efectos de mezclado han de estudiarse fundamentalmente cerca de los puntos de entrada de los reactivos y en las proximidades del agitador, ya que es ahí donde es posible que se alcancen valores locales de la sobresaturación.

1.8.5. Factores que influyen en la distribución de tamaño de partículas

El tamaño de partícula del producto obtenido es importante. Dependiendo del uso final que se le vaya a dar al sólido formado interesará que tenga una distribución u otra de tamaños de partícula. En el caso concreto de los procesos de cristalización destinados a recuperar el fósforo de las aguas residuales interesa, normalmente, obtener partículas de gran tamaño para evitar su pérdida con los efluentes de los reactores y para una mejor separación de las soluciones madre.

Un control sobre la velocidad de nucleación es importante a la hora de obtener el tamaño de cristal deseado. Cuando se desea obtener una gran cantidad de cristales pequeños se deberá trabajar a altos valores de la sobresaturación para favorecer así la nucleación primaria. Por el

contrario, cuando el objetivo es obtener menor número de cristales pero de mayor tamaño deberá minimizarse esta nucleación primaria, favoreciendo así el crecimiento de los cristales presentes en la solución.

El tamaño medio de cristal y la distribución de tamaños de partícula depende fuertemente de variables del proceso tales como mezclado, modo y velocidad de entrada de reactivos, así como su concentración. En realidad, es la distribución de la sobresaturación en el reactor la que es decisiva para la nucleación, y por tanto, para el tamaño de partícula obtenido. Esta distribución depende no solo de la concentración y estequiometría de los reactivos y de su modo de entrada al reactor, sino también de la hidrodinámica del reactor y de la presencia de cristales de siembra o cristales recirculados (reactores en continuo).

El análisis que se hace a continuación está referido exclusivamente a reactores de tanque agitado, operados en continuo o en discontinuo, donde tiene lugar un proceso de precipitación entre dos reactivos.

1.8.5.1. Posición de los tubos de entrada de reactivos

En los puntos de entrada de reactivos, cuando las cinéticas de reacción son muy elevadas, la sobresaturación puede alcanzar valores muy altos, especialmente si la reacción ocurre significativamente antes de que se alcance una mezcla completa, lo que puede llevar asociado elevadas velocidades de nucleación. La cinética de mezclado juega aquí un papel importante en el desarrollo del cristal.

En concreto, al comienzo de una precipitación compiten tres procesos (Mangin y Klein, 2004):

- Micromezcla, siendo responsable del contacto entre los reactivos.
- Reacción química, que da lugar a la sobresaturación.
- Nucleación primaria.

Tal y como se ha dicho en el apartado 1.8.4, la cinética de todos estos procesos deberá tenerse en cuenta, ya que dependiendo de cuál sea el proceso que gobierne en la precipitación se formará un tipo de precipitado u otro.

La forma en la que se mezclan las corrientes de reactivos con el contenido de un reactor de precipitación es, por tanto, de gran importancia en el control del desarrollo y formación del precipitado. Como norma general, es esencial alcanzar un buen mezclado global para suavizar los picos de sobresaturación en zonas locales.

En la Figura 1.14 se muestran distintas posibilidades a la hora de introducir los reactivos en el reactor (Mullin, 2001). Por ejemplo, en el caso de dos reactivos, A y B, A puede ser introducido cerca de la superficie estando ya el reactivo B presente en el reactor (a), o A puede introducirse en la zona intensamente agitada cerca de las paletas del agitador (b). De entre estas dos posibilidades, la buena mezcla de la segunda mantiene niveles de sobresaturación local bajos minimizando así la velocidad de nucleación. Otra alternativa es que los dos reactivos se introduzcan simultáneamente en el reactor, bien cerca de la superficie (c) o cerca del agitador (d), cuando el reactor opera en continuo. También pueden mezclarse los dos reactivos antes de entrar en el reactor (e). Esta mezcla previa se utiliza cuando se quieren conseguir cristales de tamaño muy pequeño, del orden de los micrómetros o incluso nanómetros. Al no diluirse los reactivos con la solución del reactor la sobresaturación alcanzada es muy elevada, favoreciendo así la nucleación primaria (Mersmann, 2001).

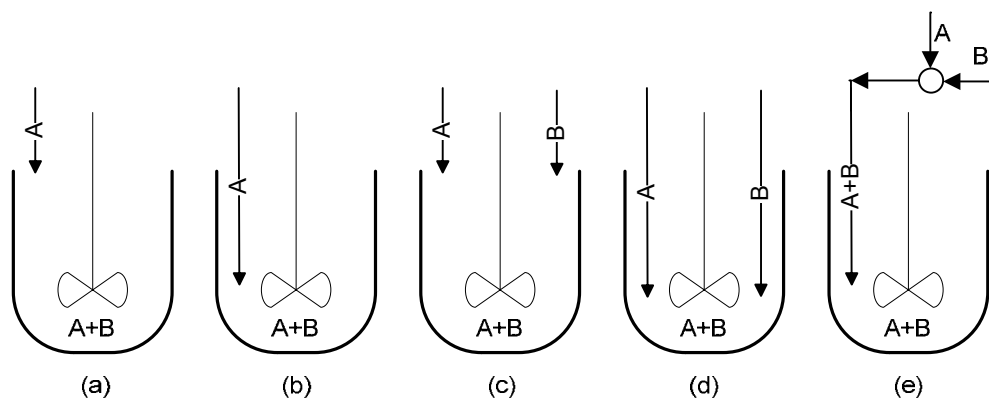


Figura 1.14 Formas de introducir las reactivos en un reactor de precipitación

En el caso de reactores en continuo, las consideraciones son similares. Si las entradas de los reactivos están situadas próximas entre ellas y en la zona de descarga del agitador se obtienen elevados valores de la sobresaturación y por tanto de la velocidad de nucleación, lo que dará lugar a la formación de cristales finos. En cambio, si los puntos de entrada de los reactivos están alejados uno del otro, las dos soluciones se mezclan antes con la solución global produciéndose así una dilución que disminuye el valor de la sobresaturación. En este segundo caso es más probable que se obtengan cristales más grandes que en el primer caso.

Todo lo que se ha comentado hasta ahora está referido a la influencia del mezclado sobre la velocidad de nucleación. En cambio, las etapas siguientes a la nucleación, crecimiento, aglomeración, rotura e incluso nucleación secundaria, son normalmente lo suficientemente lentas como para no estar influenciadas por valores locales de la sobresaturación producidas por efecto del mezclado. Sus velocidades son función de la sobresaturación global que hay dentro de todo el reactor producida por una macromezcla (Mangin y Klein, 2004). El proceso de crecimiento tarda más tiempo que la nucleación, por lo tanto en este caso, es la

sobresaturación media alcanzada en todo el reactor la que juega un papel importante en el proceso de crecimiento de los cristales.

1.8.5.2. Concentración de entrada de los reactivos

Tanto si las entradas de los reactivos (cuando dos reactivos son añadidos sin mezcla previa) están próximas entre ellas o no, cerca o no del agitador, se puede esperar que el tamaño medio del cristal sea mayor cuanto menor sea la concentración de las soluciones introducidas. Esta suposición queda demostrada en el trabajo de Lindberg y Rasmuson (2000).

1.8.5.3. Intensidad de agitación

Un aumento de la velocidad de agitación acelera todas las etapas de mezcla, pero no necesariamente suprime totalmente los efectos de mezclado y la nucleación primaria así inducida (Mangin y Klein, 2004). En realidad puede tener efectos contrarios en algunos de los casos, y es difícil saber qué efecto tiene, ya que afecta a todas las etapas de cristalización (crecimiento, nucleación secundaria, aglomeración...) y no solo a la nucleación primaria.

Un aumento de la agitación favorece la mezcla de los reactivos cuando estos se introducen cerca el uno del otro, produciendo sobresaturaciones elevadas, pero a su vez también favorece la mezcla de los mismos con el resto de la solución del reactor, diluyéndolo y disminuyendo así la sobresaturación.

Cuando las dos entradas se encuentran separadas una de la otra se prefiere que se produzca una buena mezcla de los dos reactivos con el resto de la solución por lo que, por lo general, una mayor agitación favorece esta situación, disminuyendo así la sobresaturación global y aumentando el tamaño de partícula obtenido.

1.9. ESTRUVITA

Este último apartado se centra en la formación de estruvita. En él se habla de las propiedades del mineral, de las condiciones bajo las que precipita, su valor económico como venta de un producto recuperado y los problemas encontrados en las EDAR debido a una precipitación incontrolada del mismo. Por último, se resumen las ventajas que supondría introducir un proceso de recuperación de fósforo en forma de estruvita en una EDAR.

1.9.1. Precipitación de estruvita

La estruvita es el nombre por el que se conoce normalmente al fosfato de magnesio y amonio hexahidratado. En ocasiones recibe el nombre de MAP (“magnesium ammonium phosphate”). La morfología de los cristales de estruvita es ortorrómbica (Figura 1.15), sin embargo, también se puede encontrar en forma esférica o dendrítica.

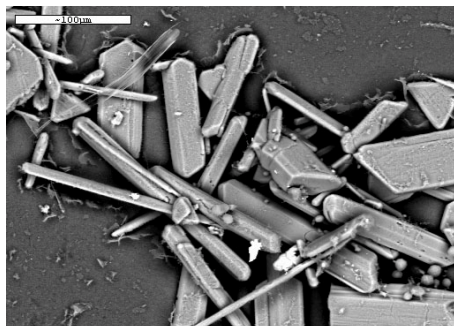
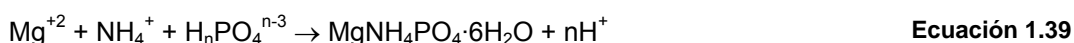


Figura 1.15 Cristales de estruvita típicos encontrados en este trabajo de investigación

La estruvita es térmicamente inestable a temperaturas por encima de 50°C. Puede perder todas o parte de las moléculas de amonio y agua dependiendo de la temperatura alcanzada y del tiempo de exposición a esas temperaturas. Cuando pierde algunas de sus moléculas de agua se forma la estruvita monohidratada que recibe el nombre de dittmarita (Wu y Bishop, 2004).

Normalmente precipita en una relación molar 1:1:1 según la Ecuación 1.39, con $n=0, 1$ ó 2 en función del pH (Abbona y Boistelle, 1979).



La estruvita precipita o se disuelve, en el caso de existir sólido, en una disolución hasta que se llega a una situación de equilibrio termodinámico entre las especies de magnesio, amonio y fosfato en las fases sólida y acuosa, con un producto de solubilidad de la estruvita (K_{SMAP}) dado por la Ecuación 1.40.

$$K_{\text{SMAP}} = [\text{Mg}^{2+}][\text{NH}_4^+][\text{PO}_4^{3-}] \quad \text{Ecuación 1.40}$$

donde $[\text{Mg}^{2+}]$, $[\text{NH}_4^+]$ y $[\text{PO}_4^{3-}]$ son las concentraciones molares de amonio, magnesio y fosfato en la solución.

La disponibilidad de estos tres componentes está controlada por el pH del sistema y las concentraciones totales de las especies magnesio, amonio y fosfato. Debido a que la

especiación de esos componentes depende del pH, la solubilidad de la estruvita también varía con el pH.

Así, el pH para el que la solubilidad de la estruvita es mínima, precipitación máxima, ha sido uno de los principales objetivos de estudio. Booker y col. (1999), consideran que el pH óptimo para la formación de estruvita está comprendido entre los valores de 8,8 y 9,4 y que la estruvita se disuelve rápidamente a pH inferior a 5,5. Doyle y Parsons (2002), recogen en una tabla resumen, Tabla 1.6, el pH al que la solubilidad de la estruvita es mínima según distintos autores.

Referencia	pH
Buchanan y col., 1994	9,0
Momberg y Oellerman, 1992	8,0 – 10,6
Booram y col., 1975	10,3
Ohlinger y col., 1998	10,3
Snoeyink y Jenkins, 1980	10,7

Tabla 1.6 pH de mínima solubilidad de la estruvita

La formación de estruvita también se ve afectada por la interacción entre los iones calcio y magnesio. Es importante tener esto en cuenta ya que el calcio es un catión muy común en las aguas residuales. Dependiendo de las concentraciones relativas de estos iones se puede inhibir la formación del fosfato de calcio o de la estruvita (Wild y col., 1996; Momberg y Oellermann, 1992; Battistoni y col., 1997; le Corre y col., 2005). Battistoni (2000) muestra en su trabajo cómo bajo diferentes razones molares de calcio y magnesio en el influente se puede formar estruvita o hidroxiapatita trabajando a valores de pH entre 8-10.

Las razones molares de los distintos componentes pueden tener un gran efecto sobre la composición del producto obtenido. Un exceso de magnesio puede disminuir la pureza de la estruvita (Demeestere y col., 2001) mientras que un exceso de amonio contribuye a formar cristales de estruvita de mayor pureza (Stratful y col., 2001).

El efecto de la temperatura sobre la precipitación de estruvita no ha sido muy estudiado. Normalmente, los trabajos se han realizado a temperatura ambiente, próxima a la temperatura a la que normalmente operan los sistemas de tratamiento de aguas residuales. Entre los pocos trabajos existentes se encuentran el de Webb y Ho (1992) que observaron que el producto de solubilidad de la estruvita era ligeramente inferior a 25°C que a 30°C.

1.9.2. Recuperación de fósforo de las aguas residuales como estruvita

Hasta el momento se han realizado diversos estudios sobre la posibilidad de recuperar el fósforo presente en las aguas residuales, fundamentalmente como hidroxiapatita o como estruvita. Las tecnologías empleadas se basan en procesos de intercambio iónico, o en procesos de precipitación en tanque agitado, lecho fluidizado o columnas aireadas. El reactivo utilizado para el ajuste de pH, la fuente de magnesio utilizada, así como la solución de fósforo empleada, son las principales diferencias entre unos trabajos y otros.

El tipo de reactor más empleado ha sido el reactor de lecho fluidizado (Battistoni y col., 2002; Ueno y Fujii, 2001; Hirasawa y col., 2002; Bowers y Westerman, 2005) y las columnas agitadas con aire (Münch y Barr, 2001). Otros autores prefieren el empleo de reactores de tanque agitado (Mangin y Klein, 2004) 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 dado que los caudales se deben mantener constantes durante el proceso para mantener el lecho en un estado fluidizado. Como ejemplo de proceso de intercambio iónico se tiene el proceso REM-NUT (Liberti y col., 2001) el cual combina un proceso de intercambio iónico, para la eliminación simultánea de iones fosfato y amonio, y un proceso de precipitación química para la obtención de estruvita.

Una forma de favorecer la precipitación de estruvita es aumentando el pH. Para alcanzar el pH necesario se suele utilizar NaOH (Stratful y col., 2001), $Mg(OH)_2$ (Münch y Barr, 2001; Ueno y Fujii, 2001) o bien se puede alcanzar mediante aireación, por "stripping" de CO_2 (Battistoni y col., 2001, Jaffer y col., 2002; Suzuki y col., 2005). Mediante el empleo de $Mg(OH)_2$ no se puede controlar de forma independiente el pH y la concentración de magnesio que entra al reactor, dos parámetros importantes del proceso, pero en cambio favorece la precipitación de la solución al aumentar la concentración de Mg^{2+} , lo que reduciría el pH necesario para precipitar y recuperar estruvita (Doyle y Parsons, 2002).

Cuando se trabaja con aguas residuales, el elemento que normalmente se encuentra en una concentración inferior a la necesaria estequiométricamente para precipitar estruvita es el magnesio, por lo que en muchas ocasiones es necesario añadir una fuente de magnesio a la hora de precipitar dicho mineral. Generalmente se suele emplear cloruro de magnesio o hidróxido de magnesio. Hay autores que como fuente de magnesio emplean agua de mar, (Kumashiro y col., 2001), reduciendo así los costes en reactivos. Battistoni y col. (2000) comentan que la propia composición de los sobrenadantes no requiere la adición de ningún reactivo para la recuperación de fósforo, aunque la proporción de Ca^{2+} o Mg^{2+} en las soluciones a precipitar, o la adición extra de uno u otro elemento, determina la formación predominante de hidroxiapatita o de estruvita. Otros autores han estudiado la viabilidad de utilizar como fuente de magnesio subproductos de otras industrias, lo que sería ventajoso desde el punto de vista económico y de reutilización de residuos. Quintana y col. (2004) emplean un subproducto de la

industria del MgO, mostrando que el precipitado recogido contiene varios minerales de los que la estruvita se encuentra en mayor proporción. Utilizando la fracción de subproducto de tamaño <0,04 mm obtienen un precipitado de mayor riqueza en estruvita (~80% estruvita). Otro ejemplo es el empleo de un subproducto de la industria salinera que ha resultado ser efectivo como fuente de magnesio para precipitar estruvita (Diwani y col., 2007).

Además de las aguas residuales, sobrenadantes de los fangos digeridos anaeróbicamente, se han estudiado otras corrientes para obtener a partir de ellas estruvita. Entre estas se encuentran la orina, recogida separadamente, los purines y las escorrentías de los vertederos. Estos residuos líquidos se caracterizan por su alto contenido en nitrógeno, por lo que precipitar estruvita a partir de ellos lo reduciría. Entre los trabajos realizados hasta ahora en estos campos destacan los de Wilsenach y col. (2007), Harada y col. (2006) y Çelen y col. (2007) en recuperación de amonio a partir de orina, los de Uludag-Demirer y col. (2005), Kim y col. (2004) y Song y col. (2007) centrados en los purines, mientras que Kabdasli y col. (2000), Li y col. (1999) y Kim y col. (2007) se centran en los lixiviados de los vertederos.

1.9.3. Problemas causados por precipitación incontrolada de estruvita en EDAR

La precipitación incontrolada de estruvita es un fenómeno común en los tratamientos anaerobios de los fangos procedentes de procesos de eliminación biológica de fósforo, así como de las aguas residuales procedentes de granjas porcinas y destilerías de vinos. Esto es debido a que estos residuos contienen concentraciones por encima de los valores normales de ortofosfatos, amonio y magnesio, iones que forman el mineral estruvita.

Esta precipitación incontrolada ocurre de forma espontánea en las tuberías, codos, en las bombas y en las impulsiones de estas, obstruyendo e inutilizando las instalaciones de las EDAR. Otros puntos de la planta donde se presentan las incrustaciones de estruvita son los filtros banda y en los bombeos de los sobrenadantes de las centrífugas, especialmente en todos aquellos lugares donde tienen lugar cambios de presión. Una reducción en la presión parcial del dióxido de carbono produce la liberación del CO₂ de la fase acuosa con el consiguiente aumento del pH, lo que hace que la solución esté sobresaturada con respecto a la estruvita, pudiendo así precipitar el mineral.

La consecuencia de esta precipitación incontrolada son atascos en las conducciones por las que circulan los efluentes tratados, llevando consigo problemas operacionales así como la disminución en las eficiencias de los procesos.

Un buen control de la precipitación de estruvita se hace así necesario para poder evitar estos problemas. Es importante conocer con más detalle bajo qué condiciones precipita para poder

evitar esta precipitación o, también, llevarla a cabo bajo condiciones controladas, permitiendo obtener algún beneficio.

La estruvita fue identificada por primera vez en una planta de tratamiento de aguas residuales en 1939. Mientras estudiaban el proceso de digestión, Rawn y col. (1939) encontraron unos cristales, que identificaron 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). Estos problemas siguen estando presentes en la actualidad como lo muestran los trabajos de Jaffer y Pearce (2004), Kummel y col. (2005) y Heinzmann y Engel (2005). Las EDAR españolas también están sufriendo estos problemas. En la Figura 1.16 se pueden observar las incrustaciones de estruvita encontradas en una tubería de la línea de fangos de la EDAR Murcia-Este. La línea de aguas de esta EDAR está formada por pretratamiento, decantación primaria, reactor biológico y decantación secundaria. La línea de fangos está formada por espesador de fangos primarios, espesador por flotación de los fangos biológicos, digestor anaerobio y deshidratación de fangos. Actualmente, el grupo de investigación CALAGUA está realizando un estudio para localizar las causas de esta precipitación incontrolada en los distintos elementos del tratamiento de la EDAR Murcia-Este (Barat y col., 2007), establecer un modo de operación para minimizarla, así como analizar la viabilidad técnico-económica de introducir un proceso de precipitación de estruvita.



Figura 1.16 Incrustaciones de estruvita en la línea de fangos de la EDAR Murcia-Este

1.9.4. Importancia económica de la estruvita

Los requisitos nutricionales de las plantas incluyen NH_4^+ y NO_3^- , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} y MoO_4^{2-} . La composición de la estruvita es de un 28,9% de P_2O_5 , 5,7% de nitrógeno amoniacal y 16,4% de MgO (Bridger y col., 1962). Es debido a estas buenas características nutricionales, especialmente en fósforo, por lo que se le considera como un posible fertilizante.

Su baja solubilidad la hace interesante como fertilizante de lenta actividad, por lo que puede ser utilizada en una sola dosis sin peligro de perjudicar el crecimiento de las plantas (Bridger y col., 1962). En muchas ocasiones se desea que los fertilizantes tengan una baja solubilidad, por ejemplo, aquellos que se emplean en prados o bosques donde normalmente los fertilizantes se aplican una vez cada varios años. Es en estos casos donde 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 necesitan magnesio (de-Bashan y Bashan, 2004). Su naturaleza insoluble en aguas neutras previene además de problemas de eutrofización en las aguas próximas y disminuye su filtración a las aguas subterráneas, lo que le confiere otra ventaja en su empleo como fertilizante (Ali, 2005).

El bajo contenido en metales pesados de la estruvita es otro factor que apoya su empleo como fertilizante. Un problema que presentan las rocas fosfáticas que son suministradas a la industria de los fertilizantes es el alto contenido en metales pesados. Diversos estudios han demostrado que el contenido en metales pesados del producto recuperado es dos o tres veces inferior a la cantidad presente en las rocas fosfáticas comerciales (Brett y col., 1997).

No obstante, hay que mencionar que sería necesario complementar la estruvita con K^+ para alcanzar los requisitos de NPK (nitrógeno, fósforo y potasio) de ciertos cultivos específicos, lo que inevitablemente añadiría costes en su procesado y producción (Doyle y Parsons, 2002).

Taruya y col. (2000) estudiaron el valor de la estruvita como fertilizante, mostrando que este compuesto tenía unas propiedades fertilizantes similares a las de los fertilizantes que normalmente se emplean. Mostraron además, que estruvita precipitada a partir de las soluciones obtenidas tras el procesamiento de los fangos procedentes de tres estaciones depuradoras de aguas residuales, operadas para llevar a cabo la eliminación biológica de fósforo, cumplían con los límites de concentraciones de metales pesados que las leyes exigen a los fertilizantes. En un estudio más reciente, Ahmed y col. (2006) compararon la eficiencia de la estruvita y del fosfato di-cálcico como fertilizantes fosfatados. Todos los ensayos realizados con cultivos de trigo mostraron que el empleo de estruvita incrementaba la cosecha en términos de peso de grano, de paja, altura de la planta y contenido de fósforo y magnesio. Los autores concluyeron que la estruvita tiene un valor fertilizante para la producción de trigo, mostrando que es comparable al fosfato di-cálcico como fuente de fosfato pero que presenta la ventaja adicional de contener nitrógeno disponible.

Además de como fertilizante, la estruvita puede emplearse para otros usos. Uno de ellos es como material de relleno en paneles resistentes al fuego y en el cemento, y si se desarrollasen métodos de producción baratos, se podría emplear también en detergentes, cosméticos, piensos para animales y en todo aquello que emplease fosfatos (de-Bashan y Bashan, 2004).

Estruvita obtenida a partir de un agua residual por Unitika Ltd. en Japón, se está vendiendo a compañías de fertilizantes estadounidenses a 250 €/t, gastos de transporte excluidos (Ueno y Fujii, 2001). Posteriormente se vende como “Green MAP”, fertilizante para el cultivo de arroz y vegetales y para uso doméstico/hortícola. Münch y Barr (2001) apuntaron, después de su estudio preliminar de mercado, que el precio al que se podría vender en Australia sería de 188-314 €/t. Por otra parte, el precio al que se vende en Estados Unidos la roca fosfática es de 21,3 €/t (U.S Geological Survey Home Page), aunque esto varía dependiendo de la pureza de la misma. Ante estos valores sería más rentable seguir utilizando la roca fosfática como materia prima para la industria de los fertilizantes. No obstante, es importante recordar los beneficios que supone incorporar un proceso de precipitación de estruvita en cuanto a operación de las EDAR, reducción de nutrientes y disminución de costes en cuanto al tratamiento de fangos y disposición de los mismos. Shu y col. (2006) realizaron un estudio económico de la recuperación de fósforo en forma de estruvita a partir del sobrenadante de un fango digerido anaeróbicamente. En su trabajo demostraron que una estación depuradora tratando 100 m³/d, 1000 m³/d y 55000 m³/d de aguas residuales, el ahorro generado en tratamiento de fangos y disposición de los mismos al precipitar estruvita puede alcanzar respectivamente los 0,68 €/d, 6,92 €/d y 374€/d. También comentan que la inversión de una planta de procesado de estruvita tratando 55000 m³/d de agua residual se recuperaría en menos de cinco años. La estruvita procesada anualmente por una EDAR que trata 100 m³/d de aguas residuales puede ser suficiente para aplicarla como fertilizante a 2,6 ha de tierra de cultivo, mientras que si se recuperara estruvita en todas las EDAR del mundo la reducción en la explotación de minas de fósforo sería del 1,6%. Con esto concluyen que la precipitación de estruvita es una tecnología que proporciona oportunidades para la recuperación de fósforo de manera sostenible a la vez que preserva las reservas de fósforo.

1.9.5. Ventajas de la recuperación de fósforo en forma de estruvita en una EDAR

En este apartado se resumen las ventajas que presenta el introducir un proceso de recuperación de fósforo en forma de estruvita en una EDAR:

- El fósforo se recupera en una forma fácilmente reutilizable, que puede ser utilizado como fertilizante y como materia prima para la industria del fósforo. La recuperación de amonio, no solo de fósforo, y la presencia de magnesio en el material recuperado, son dos características que hacen preferible a la estruvita como fertilizante frente a los fosfatos cálcicos.
- Permite evitar una precipitación incontrolada de fósforo en las estaciones depuradoras. Al conocer los mecanismos que favorecen la formación de estruvita e intentar reducir su precipitación en otros puntos distintos al cristalizador, se consigue reducir su precipitación incontrolada.

- Se controla la concentración de fósforo que es recirculada con el sobrenadante a cabeza de planta al estar controlada la precipitación de fósforo mediante el proceso de cristalización. Una concentración elevada de fósforo en la corriente que se recircula directamente a cabeza de planta puede afectar al rendimiento del proceso de eliminación biológica de fósforo (Nyberg y col., 1994; Jardin y Pöpel, 1996). No obstante, hay que tener en cuenta que numerosos estudios han encontrado que un valor bajo de la relación P/DQO ($<0,02$ mg P/mg DQO) en el agua de entrada tiende a favorecer el crecimiento de las bacterias acumuladoras de glicógeno (GAO) que compiten por el sustrato con las PAO, por lo que su presencia también afectaría al proceso de eliminación biológica de fósforo. Conviene trabajar a valores de la relación P/DQO entre 0,05 y 0,10 mg P/mg DQO para favorecer el crecimiento de las PAO (Mino y col., 1998).
- Se reduce la cantidad de fangos generados cuando la eliminación de fósforo se lleva a cabo mediante un proceso biológico, para una posterior recuperación del mismo, frente a la gran producción de fangos que genera la eliminación química de fósforo.
- Se obtienen beneficios económicos por la venta del producto (Münch y Barr, 2001; Ueno y Fujii, 2001).

OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO

2. OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO

El objetivo general de este trabajo de tesis consiste en comprender los principios que rigen el proceso de cristalización de estruvita con el fin de mejorar la recuperación de fósforo, en forma de este mineral, de los sobrenadantes de las líneas de fangos de las EDAR en términos de cantidad de producto generado y características de los cristales formados. Debido a la dificultad de modelar todos los procesos que intervienen en la precipitación de estruvita, la distribución de la sobresaturación dentro del reactor, los mecanismos de nucleación que dominan en las condiciones de trabajo y la termodinámica y química de los fosfatos, se hace necesario, desde el punto de vista industrial, realizar ensayos para comprobar la viabilidad de trabajar con un reactor de tanque agitado como el empleado en este trabajo de tesis. Todo esto se complica cuando la cristalización de estruvita tiene lugar en una matriz tan compleja como es el sobrenadante de la digestión anaerobia de una EDAR. Por ello, para abordar este objetivo general se desarrollarán ensayos en planta piloto con vistas a establecer las condiciones de operación más adecuadas. Para ello se realizarán las siguientes tareas:

- Estudiar la precipitación de estruvita a escala piloto a partir de soluciones preparadas en el laboratorio. Este trabajo implica la realización de una serie de subobjetivos que se describen a continuación:
 - Estudiar la influencia del pH y de las relaciones molares Mg/P y N/P, de las soluciones influente, en la precipitación de estruvita.
 - Estudiar la influencia del tiempo de retención hidráulico en el proceso, tanto en la eficiencia de precipitación de fósforo como en la de recuperación.
 - Estudiar la influencia de la presencia de calcio en la formación de estruvita. Se estudiarán los compuestos formados cuando no solo fósforo, magnesio y amonio están presentes en la solución a precipitar.
 - Desarrollar un algoritmo de control basado en la lógica difusa para el control de pH en el reactor y comprobar la eficacia del mismo.
 - Analizar las características de la estruvita formada, en cuanto a tamaño y forma, a partir de los análisis de tamaño de partícula y de la observación de cristales al microscopio.
- Estudiar a escala piloto la precipitación de estruvita a partir de los sobrenadantes generados en una planta piloto de digestión anaerobia. Para ello se realizarán los siguientes trabajos:
 - Estudiar la influencia de las características de los sobrenadantes en la precipitación y recuperación de fósforo en forma de estruvita.
 - Estudiar los precipitados que se forman a partir de las soluciones de partida.

- Estudiar la posibilidad de ajustar el pH de trabajo mediante aireación, lo que reduciría gastos en reactivos.
- Estudiar la influencia de la aireación en las eficiencias del proceso y en la morfología de los cristales obtenidos.
- Adecuar el algoritmo de control desarrollado al ajuste de pH mediante aireación y comprobar su funcionamiento.
- Analizar la metodología de separación de los cristales de estruvita formados de las soluciones madre.
- Analizar las características de la estruvita precipitada, en cuanto a tamaño y forma, a partir de la observación de los cristales al microscopio.

ESTUDIO DE LA PRECIPITACIÓN DE ESTRUVITA

3. ESTUDIO DE LA PRECIPITACIÓN DE ESTRUVITA EN UN REACTOR DE TANQUE AGITADO

Con la finalidad de estudiar los principales parámetros que influyen en la precipitación de estruvita se realizaron diversos ensayos en laboratorio empleando un reactor de cristalización. Este reactor había sido diseñado previamente con este fin por el LAGEP (Laboratoire d'Automatique et de Génie des Procédés, Université Claude Bernard Lyon 1, Villeurbanne Cedex, France).

3.1. SUSTRATOS UTILIZADOS

Para que tenga lugar la reacción química de formación de estruvita y poder estudiar su mecanismo de precipitación fue necesario introducir en el reactor los tres iones implicados, PO_4^{3-} , NH_4^+ y Mg^{2+} . Estos se introdujeron a través de dos soluciones distintas, una conteniendo los iones fosfato y amonio, solución que durante todo el trabajo se ha llamado “solución alimento” y otra conteniendo exclusivamente iones magnesio “solución de magnesio”.

Para el estudio de la influencia del ion calcio en la precipitación de estruvita, este ion fue introducido en los correspondientes ensayos junto con los iones magnesio.

De la Ecuación 1.39 se desprende que la precipitación de estruvita va acompañada de una suelta de iones hidrógeno, con la consiguiente disminución del pH de la solución. Esta disminución de pH inhibe el proceso de precipitación de estruvita, por lo que se hace necesario adicionar una base durante el desarrollo del mismo con el fin de operar el reactor en el intervalo adecuado de pH. La base empleada en este trabajo ha sido hidróxido sódico.

A continuación se describe el modo de preparación, así como la composición, de las distintas soluciones empleadas en los ensayos:

- Solución de fósforo y amonio (solución alimento). Esta solución estaba compuesta por amonio di-hidrógeno fosfato ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) y cloruro de amonio (NH_4Cl), en concentraciones tales que el amonio se encontraba en exceso. Esta concentración en exceso de amonio pretendía simular la concentración que se tiene en el sobrenadante obtenido tras centrifugar un fango procedente de un proceso de eliminación biológica de fósforo y digerido anaeróbicamente, corriente que se empleó como solución precipitante en la segunda parte de este trabajo. En 200 litros de agua descalcificada se añadían los dos reactivos y se ajustaba el pH de la solución resultante en torno a 7,1 para compensar el efecto amortiguador de la solución de amonio di-hidrógeno fosfato. En la Tabla 3.1 se muestran las cantidades añadidas de cada reactivo, así como la composición aproximada de la solución resultante.

NH ₄ H ₂ PO ₄ (g en 200l)	NH ₄ Cl (g en 200l)	P-PO ₄ (mg/l)	N-NH ₄ (mg/l)
64,8	24,1	87,2	71,0

Tabla 3.1 Composición de la solución alimento

- Solución de magnesio. El ion magnesio se añadió al reactor en forma de cloruro de magnesio hexahidratado (MgCl₂·6H₂O). Esta solución se preparaba con agua destilada. Se eligió esta fuente de magnesio en lugar de hidróxido de magnesio para permitir un control independiente del pH y de la concentración de magnesio a la que se quería trabajar. La concentración de magnesio en esta solución fue aproximadamente de 720 mg/l en todos los ensayos realizados. Esta concentración de magnesio era lo suficientemente alta como para que el caudal de magnesio representase menos del 10% del caudal total influente.
- Solución de hidróxido sódico. En todos los ensayos se trabajó con una solución de hidróxido sódico 0,1 M preparada con agua destilada. Después de varias pruebas se eligió esta concentración de hidróxido sódico ya que resultó ser una concentración adecuada tanto para ajustar el pH al valor deseado, como para que el caudal de la solución representase un porcentaje muy pequeño con respecto al caudal total influente.
- Solución de calcio. En los ensayos en los que se estudió el efecto de la presencia de calcio sobre la precipitación de estruvita se le añadió CaCl₂ a la solución de magnesio. Las concentraciones de calcio empleadas variaron según el ensayo.
- Solución “start-up”. Esta solución se empleaba como solución de arranque del proceso. Se preparó en tres litros de agua destilada a la que se le añadían 0,14 g de K₂HPO₄ y 0,19 g de MgCl₂·6H₂O.

3.2. DESCRIPCIÓN DE LA PLANTA PILOTO

La planta piloto de cristalización (Figura 3.1) que se empleó durante el desarrollo del trabajo está compuesta por un reactor de cristalización de tanque agitado, dos bombas peristálticas, una bomba de membrana, dos balanzas y un ordenador. También cuenta con los depósitos necesarios para almacenar las soluciones empleadas durante los ensayos. En concreto, el reactor está equipado con electrodos de conductividad, temperatura y pH.

La solución alimento y la solución de magnesio se introdujeron al reactor mediante las dos bombas peristálticas. Para la solución de hidróxido sódico se empleó una bomba dosificadora de la casa ProMinent®, modelo Gala 1601, con un caudal máximo de 1,1 l/h. Esta bomba permite controlar su frecuencia de carrera por medio de una señal de corriente analógica enviada por el ordenador.

La función de las balanzas era registrar de manera continuada el peso de las garrafas que contenían las soluciones de magnesio e hidróxido sódico que entraban al reactor. Mediante la variación con el tiempo de este peso y la densidad de las soluciones se obtenía de manera continua el caudal correspondiente que estaba entrando al reactor. Se empleó una balanza Ohaus Navigator, modelo N1D110, de capacidad 4100 g y otra balanza Ohaus Scout@Pro, modelo SPU4001, de capacidad 4000 g, ambas con una sensibilidad de 0,1 g y una desviación estándar de 0,1 g. Su tiempo de estabilización es de 3 segundos y la temperatura de funcionamiento entre 10 y 40°C. Ambas balanzas cuentan con una interfase bidireccional RS-232 para la comunicación con el ordenador donde se registran las pesadas. En los primeros ensayos se empleó para la solución de hidróxido sódico una balanza de la fábrica A&D, modelo EK-2000i, de 2000 g de capacidad de pesaje.

Los reactivos eran introducidos en el reactor a través de tubos de acero inoxidable de longitud suficiente como para producir la descarga en la parte inferior del reactor. El diámetro del tubo de la solución de fosfato y amonio es de 4 mm de diámetro interior. Los otros dos tubos empleados para introducir las soluciones de hidróxido sódico y de magnesio tienen un diámetro interior de 2 mm.

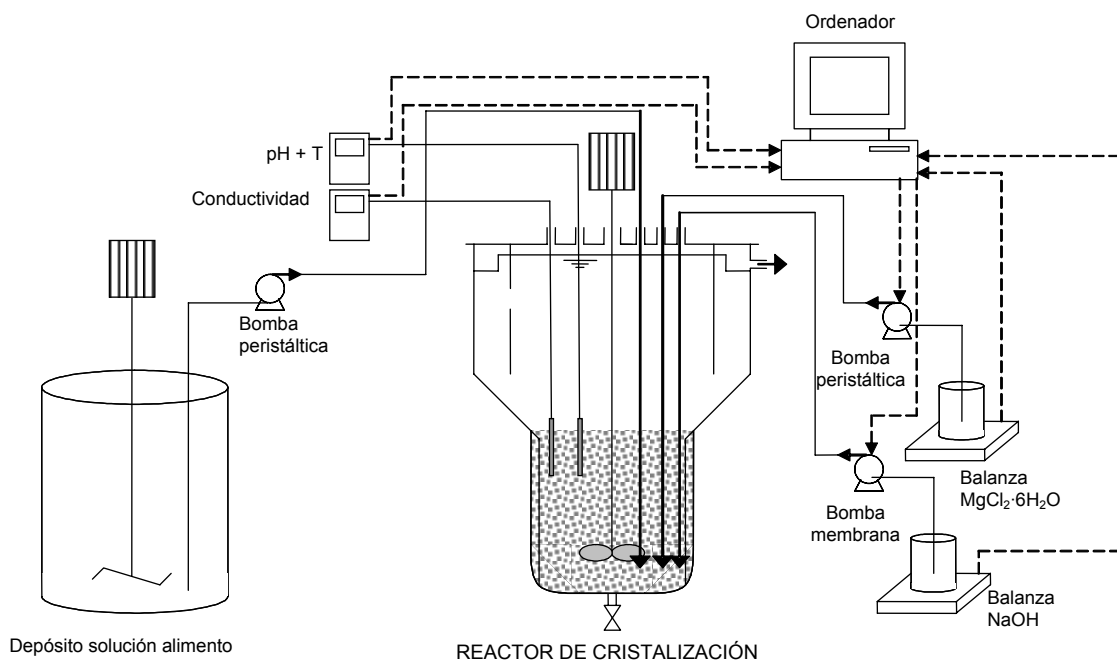


Figura 3.1 Esquema de la planta piloto de cristalización

El electrodo de pH empleado es de la marca Fisher Bioblock Scientific. Tiene una longitud de 915 mm, suficiente para llegar al fondo del reactor. Trabaja en un intervalo de pH de 0 a 14 y tiene integrada una sonda de temperatura tipo Pt1000 para compensación de temperatura de 0 a 80°C. La carcasa del electrodo es de ABS (resina termoplástica de acrilonitrilo-butadieno-

estireno) con un diámetro de 25 mm. La sonda de conductividad es de la marca Consort, modelo SK10B, sin sonda de temperatura incorporada.

El dispositivo de medición empleado es un Consort C832. Este equipo, con una alimentación de 220 V, dispone de las sondas de pH, temperatura y conductividad comentadas anteriormente. Proporciona una salida de señal digital para intercambio de datos con el ordenador mediante una conexión RS-232. La función de este equipo era obtener los valores de pH, temperatura y conductividad en el reactor, y registrarlos en el ordenador.

3.2.1. Reactor de cristalización

El reactor de la planta piloto de cristalización es un reactor de tanque agitado. Este reactor fue diseñado con el objetivo de disponer de una tecnología simple y flexible, fácil de implementar en una planta de tratamiento de aguas residuales y que fuera capaz de absorber fluctuaciones en las condiciones de operación. Se trata de un reactor de vidrio (Figura 3.2) compuesto de dos partes. La parte inferior es la zona de reacción y la parte superior es la zona de sedimentación. Esta zona de sedimentación pretende reducir al máximo la pérdida de cristales finos que pueden ser arrastrados fuera del reactor con el efluente del mismo.

Las dimensiones del reactor se detallan en la Figura 3.2.

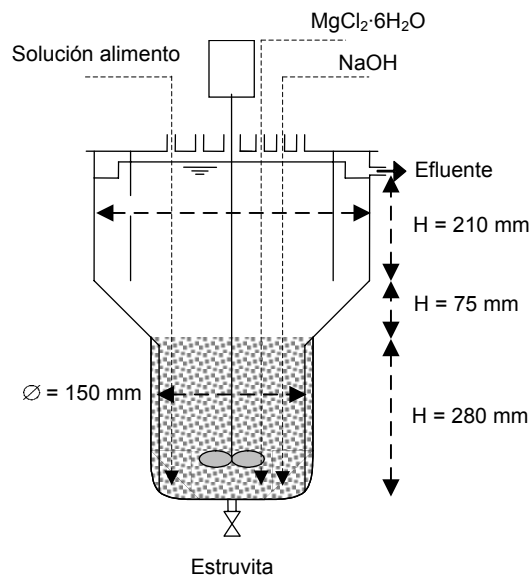


Figura 3.2 Esquema del reactor de cristalización

Los volúmenes de las diferentes zonas del reactor se muestran en la Tabla 3.2.

Zonas del reactor		Volumen (l)
Reacción	Zona de buena mezcla	2,65
	Zona de mala mezcla	2,30
Sedimentación	Parte cónica	1,60
	Zona recta	14,00
Total		20,55

Tabla 3.2 Volúmenes del reactor de cristalización

La parte superior del reactor cuenta con una tapa con varios orificios donde se colocan los tubos de acero inoxidable para la dosificación de los reactivos y las sondas necesarias. El agitador empleado se encuentra acoplado a esta tapa.

Debido a la baja concentración de fosfatos del agua empleada, el reactor se operó en continuo para la fase líquida y en discontinuo para la fase sólida en todos los ensayos realizados.

3.2.1.1. Zona de reacción

La zona de reacción se diseñó de acuerdo con las dimensiones típicas de un "reactor perfectamente agitado". Estas dimensiones típicas se muestran en la Figura 3.3 (Mangin y Klein, 2004). Este diseño es apropiado para trabajar tanto en continuo como en discontinuo.

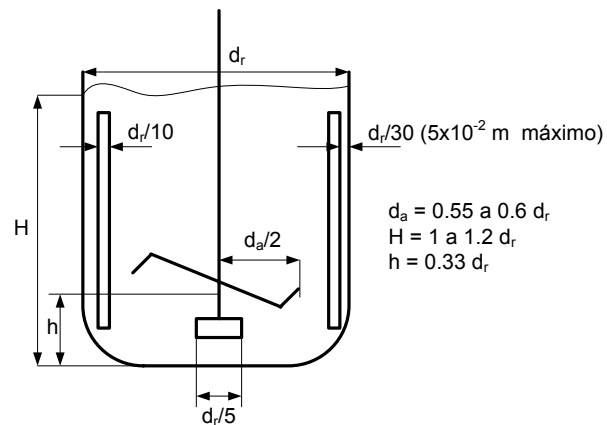


Figura 3.3 Diseño típico de un reactor de tanque agitado con un agitador de hélices

La zona de reacción tiene un diámetro (d_r) de 150 mm y una altura (H) de 280 mm. Se considera que la circulación del fluido es correcta cuando la altura del líquido (H) es aproximadamente igual al diámetro del reactor ($H = d_r$), y cuando el agitador está situado a una altura del fondo del reactor igual a un tercio de la altura del líquido ($h = (1/3)H$). No obstante, la

altura de la zona de reacción del reactor empleado es mayor que el diámetro del reactor por lo que se considerará que hasta una altura igual a 150 mm se conseguirá una buena mezcla.

En esta zona se han colocado cuatro deflectores para optimizar el mezclado y evitar la aparición de “zonas muertas”. El número de deflectores ha de ser distinto al número de paletas del agitador para evitar que éstos entren en resonancia (Mangin y Klein, 2004). Estos deflectores tienen una anchura ($l = d_r/10$) de 1,5 mm y una altura ($h_d = H$) de 280 mm. El espacio dejado entre los deflectores y las paredes del reactor previene la acumulación de partículas sólidas en los mismos. El reactor también está provisto de una camisa para mantener la temperatura constante en esta zona, en caso de requerirse. En la parte inferior del reactor hay una llave para poder recoger el producto formado.

El agitador empleado es un agitador de hélices, tipo TT de la compañía Mixel®, Francia (Figura 3.4). Está equipado con tres álabes. El diámetro de estos álabes es de 90 mm. Se trata de un agitador de flujo axial que produce un bajo rozamiento y favorece un tamaño de partícula final grande. En el extremo del eje de agitación se colocó un segundo agitador de diámetro 50 mm. Este segundo agitador es una turbina pequeña equipada con dos álabes planos perpendiculares al eje. Con esto se pretende evitar la deposición de sólidos en la salida que existe en la parte inferior del reactor. En todos los ensayos la velocidad de agitación se fijó en 300 rpm.

Tanto los deflectores, como los agitadores y su eje, están realizados en acero inoxidable.

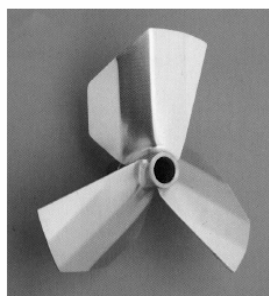


Figura 3.4 Agitador de hélices tipo TT de la compañía Mixel® (Francia) empleado en este trabajo

3.2.1.2. Zona de sedimentación

La zona de sedimentación está formada por una parte cónica y una zona recta por encima de la parte cónica. La altura de la zona cónica es de 75 mm y forma un ángulo de 45° con la zona de reacción. La parte recta superior tiene un diámetro de 300 mm y una altura de 210 mm.

Se ha colocado un deflector realizado en acero inoxidable en la zona recta de sedimentación para guiar el flujo.

El efluente sale del reactor por la parte de arriba de la zona de sedimentación a través de un rebosadero.

3.3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.3.1. Diseño de experimentos

En esta primera parte del trabajo se estudió el efecto de distintos parámetros sobre el proceso de precipitación de estruvita. El principal objetivo era hallar las condiciones óptimas de operación para alcanzar una adecuada reducción de fósforo en el efluente del reactor, tanto soluble como en forma de cristales, asegurando al mismo tiempo que el producto obtenido fuera estruvita. Se consideró importante realizar este análisis, previo a los ensayos con un sobrenadante procedente de un fango digerido anaeróbicamente, para estudiar ciertos aspectos teóricos sobre el propio proceso. Cuando se trabaja con sobrenadantes reales los factores que pueden influir en el proceso de formación de estruvita se incrementan, complicando el estudio en sí. La forma y tamaño de los cristales obtenidos también fueron objeto de estudio.

Los parámetros estudiados fueron:

- pH de operación. Se realizaron una serie de ensayos variando el pH de trabajo en un intervalo comprendido entre 8,2 y 9,5.
- Relaciones molares entre los distintos iones.
 - Relación molar Mg/P que era alimentada continuamente al reactor, calculada para la solución resultante de mezclar las tres corrientes de entrada al reactor. El intervalo estudiado de este parámetro ha sido de 0,8 a 1,1.
 - Relación molar N/P existente en la solución influente al reactor, mezcla de las tres corrientes de entrada, variándola entre valores de 1,5 y 2,4.
 - Relación molar Ca/Mg en la solución influente. En este caso se ha estudiado la competencia entre la precipitación de estruvita y de fosfatos cálcicos. El intervalo estudiado de este parámetro ha sido de 0 a 1,8.
- Tiempo de retención hidráulico en el reactor. El tiempo de retención hidráulico en el reactor se ha variado entre 2 y 11 horas.

En total se llevaron a cabo 23 ensayos siguiendo en todos ellos una metodología similar. En cada ensayo se variaba un único parámetro para posteriormente observar su influencia sobre

la precipitación de estruvita y sobre la morfología de los cristales obtenidos. Todos los ensayos se han realizado en el mismo reactor de cristalización detallado en el apartado 3.2.1.

3.3.2. Procedimiento seguido

El procedimiento seguido ha sido el mismo en los 23 ensayos. En un primer momento se llenaba el reactor con tres litros de la solución “start-up”, a la que se añadían 9 gramos de estruvita obtenida en un ensayo anterior. Los 9 gramos de estruvita añadidos eran una cantidad muy pequeña para considerarla como siembra del proceso de precipitación. De hecho, eran añadidos para que mediante su crecimiento consumiesen la posible sobresaturación que pudiera existir en esa solución “start-up”. La función de esta solución de puesta en marcha era reducir la sobresaturación inicial, ya que al conectar las bombas de las distintas soluciones de entrada a la planta, estas se diluían en los tres litros de la solución “start-up”, disminuyendo así la sobresaturación inicial que tendría la mezcla de las tres.

La solución “start-up” junto con la estruvita añadida se mantenía agitada aproximadamente durante una hora, favoreciendo así ese consumo de la posible sobresaturación existente. Después de esta hora de agitación se conectaban al mismo tiempo las bombas de la solución alimento y de la solución de magnesio. Cuando el pH en el reactor estaba por debajo del valor fijado para cada ensayo se conectaba la bomba de hidróxido sódico.

Durante aproximadamente las primeras 24 horas del ensayo la relación molar Mg/P se mantenía en todos los casos en un valor de 0,65. Esto se hizo con la intención de evitar una sobresaturación elevada al comienzo de los ensayos. Una vez transcurridas las 24 horas, la relación molar Mg/P era ajustada al valor fijado para cada ensayo. El reactor se mantenía en funcionamiento en estas condiciones hasta que la concentración de fósforo soluble en el efluente del mismo permanecía constante durante al menos 24 horas. En este momento se consideraba finalizado el ensayo.

Los sólidos formados eran recogidos junto con la solución madre por el grifo situado en la parte inferior del reactor, separados mediante decantación y posteriormente secados al aire.

Para poder seguir el transcurso de la reacción y poder caracterizar los ensayos, se realizaban periódicamente una serie de análisis y mediciones:

- Análisis químico (P-PO₄, N-NH₄, Mg²⁺, Ca²⁺) de cada nueva solución alimento que se preparaba.
- Análisis de Mg²⁺ de las soluciones de MgCl₂·6H₂O empleadas, y de Mg²⁺ y Ca²⁺ en las soluciones de MgCl₂·6H₂O + CaCl₂.

- Análisis químico diario del efluente del reactor. En este efluente se analizaba fósforo total (P_t) y soluble ($P-PO_4$), $N-NH_4$, magnesio total (Mg_t) y soluble (Mg^{2+}), y en algunos ensayos calcio total (Ca_t) y soluble (Ca^{2+}).
- Medida diaria del caudal efluente.
- Toma periódica de muestra, en distintos puntos del reactor, de los sólidos precipitados. Estos sólidos eran observados al microscopio.
- Análisis por difracción de Rayos X de los sólidos obtenidos al final de cada ensayo.
- Análisis del tamaño de partícula de los sólidos recogidos al final de cada ensayo.

Además de estos análisis, las soluciones alimento se analizaron periódicamente para determinar su alcalinidad y su concentración de Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Na^+ y K^+ .

3.3.3. Métodos analíticos empleados

3.3.3.1. Técnicas de análisis de la fase líquida

3.3.3.1.1. Concentración de ortofosfato

Las muestras fueron previamente filtradas con filtros de 0,45 micras y después analizadas por el método colorimétrico del ácido ascórbico (4500-P E) propuesto por el Standard Methods (APHA, 2005).

En medio ácido, el amonio heptamolibdato y el antimonio potasio tartrato reaccionan con el ortofosfato para formar un complejo de antimoniofosformolibdato. Este complejo es reducido por el ácido ascórbico para formar un compuesto de color azul intenso cuya absorbancia se mide a una longitud de onda de 880 nm. El equipo empleado fue un espectrofotómetro, modelo Spectronic 301, a una longitud de onda de 880 nm y la curva de calibración se realizó en el intervalo 0-2 mg/l de fósforo.

3.3.3.1.2. Concentración de fósforo total

La determinación de la concentración de fósforo total requiere la conversión previa de todo el fósforo presente a ortofosfato. La conversión se realizó disolviendo los sólidos de la muestra con ácido nítrico convirtiendo así todo el fósforo precipitado en fósforo soluble. Una vez en forma de ortofosfato, su concentración se mide según el método expuesto en el apartado anterior.

3.3.3.1.3. *Concentración de amonio*

La técnica utilizada para conocer la concentración de amonio está basada en el método del fenol (4500-NH₃ F) propuesto por el Standard Methods (APHA, 2005).

El amonio presente en la muestra reacciona con hipoclorito y fenol, catalizado por el nitroprusiato sódico, formando un compuesto de color azul intenso. La absorbancia de este compuesto se mide a una longitud de onda de 630 nm empleando el mismo espectrofotómetro que en el caso del análisis del ortofosfato. La curva de calibración se realizó en el intervalo 0-2 mg/l de nitrógeno.

3.3.3.1.4. *Concentración de metales magnesio y calcio*

En la determinación de la concentración de Mg²⁺ y Ca²⁺ en las muestras, previamente filtradas con filtro de 0,45 micras, se utilizó la Espectrofotometría de Absorción Atómica (EAA). Este método se basa en la absorción de luz por los átomos del elemento a cuantificar, que ocurre en la zona del espectro ultravioleta visible. Las líneas de absorción son muy estrechas y específicas para cada metal, lo que hace necesario el uso de una fuente de radiación (lámpara) que emite una línea de la misma longitud de onda que el elemento a analizar. El equipo utilizado fue Unicam de Absorción Atómica, siguiendo como base la metodología recomendada por el Standard Methods (APHA, 2005).

Para la cuantificación de las concentraciones totales de magnesio (Mg_t) y calcio (Ca_t), las muestras fueron previamente acidificadas para disolver los sólidos y obtener así concentraciones solubles, Mg²⁺ y Ca²⁺.

En la última parte del trabajo la determinación de la concentración de estos metales se llevó a cabo mediante cromatografía iónica (Metrohm IC modelo 761 Compact).

3.3.3.1.5. *Concentración de otros iones: Cl⁻, NO₂⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, Na⁺, K⁺*

En el agua descalcificada empleada para preparar la solución alimento se analizó la concentración de Cl⁻, NO₂⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, Na⁺ y K⁺. Estas concentraciones se obtuvieron mediante cromatografía iónica (Metrohm IC modelo 761 Compact).

3.3.3.1.6. Alcalinidad

La determinación de la alcalinidad en las soluciones alimento se realizó mediante el método de valoración ácido-base propuesto por Moosbrugger y col. (1992). El método consiste en la valoración de la muestra con HCl, de concentración conocida y próxima a 0,1 N, hasta valores de pH de 6,7, 5,9, 5,2 y 4,3. El equipo utilizado fue un titrador (716 DMS, Titrino de Metrohm). La alcalinidad se obtiene mediante cálculos de equilibrio químico. El programa calcula la alcalinidad del carbonato como mg/l de CaCO₃, alcalinidad parcial (ALC_P).

3.3.3.2. Técnicas de análisis de la fase sólida

3.3.3.2.1. Difracción de Rayos X

Los sólidos recogidos en cada uno de los ensayos fueron analizados para determinar el compuesto cristalino del que se trataba.

Una vez secados al aire y triturados a polvo, las muestras de sólidos se llevaban a la unidad de espectroscopía de Rayos X del SCSIE (Servicio Central de Soporte a la Investigación Experimental) de la Universitat de València, donde se analizaban.

El equipo empleado fue un difractómetro de polvo de Rayos X BRUKER AXS D5005 (DRXP). El difractómetro está provisto de tubo de ánodo de cobre, monocromador de haz primario y difractado, detector de centelleo, rendijas automáticas y portamuestras giratorio (15-120 rpm). Cuenta, además, con un ordenador y el programa Diffrac plus 5.0.

3.3.3.2.2. Microscopía

Se realizó la observación al microscopio de los sólidos en suspensión de muestras tomadas en distintos puntos del reactor. Interesaba tomar muestras tanto de la zona de sedimentación como de la zona de reacción. Para ello, la toma de muestra se realizó mediante aspiración con una bomba colocando el tubo de toma de muestras en la posición deseada dentro del reactor. La bomba empleada trabajaba a un caudal de 66 l/h, lo suficientemente alto para evitar una sedimentación de los sólidos en el tubo durante el recorrido de aspiración. Por otra parte, fue necesario evitar que los sólidos pasasen por los rodetes de la bomba, ya que estos podrían romper los cristales. Antes de los rodetes se colocó el dispositivo mostrado en la Figura 3.5. De esta forma, los sólidos eran recogidos en él antes de pasar por la bomba.

Una vez recogida la muestra de sólidos estos eran observados al microscopio. El microscopio empleado fue un microscopio óptico de campo claro (Nikon Type 102) con aumentos de 4x, 10x y 40x.



Figura 3.5 Dispositivo empleado para la toma de muestras de cristales

3.3.3.2.3. *Análisis de tamaño de partícula por difracción láser*

La técnica de difracción láser está basada en el fenómeno por el que las partículas dispersan luz en todas direcciones con un patrón de intensidad que es dependiente del tamaño de la partícula. El equipo empleado para analizar el tamaño de los sólidos obtenidos fue el granulómetro láser Malvern Mastersizer 2000, ubicado en el Instituto de Ciencias de los Materiales de la Universitat de València. Este equipo permite analizar la distribución de tamaños de partícula (DTP) de muestras entre un intervalo de $0,06 \mu\text{m}$ y $2000 \mu\text{m}$ (60 nm-2 mm). Para ello, emplea dos fuentes de luz, un láser de helio-neón de 633 nm de longitud de onda y una luz azul con una longitud de onda de 466 nm.

El equipo permite trabajar con la aproximación de Fraunhofer o la teoría de dispersión de Mie para la medida del tamaño de partícula. En el caso de no conocer las propiedades ópticas del material y querer trabajar con la teoría de Mie, se pueden utilizar los valores por defecto que da el “software” del equipo. El equipo, además, proporciona un parámetro llamado “Weighted Residual”. Si el valor de dicho parámetro es inferior a 1 se considera que existe una buena correlación entre los datos reales medidos por el equipo y los ajustados por el software, y por tanto, se puede concluir que los índices de refracción y absorción escogidos son los más adecuados para el cálculo final de la distribución de tamaños de partículas.

En este estudio se ha trabajado con la teoría de Mie empleando como índice de refracción de la estruvita 1,504 y un índice de absorción de 0,1 (valor por defecto).

El equipo cuenta con dos accesorios que permiten trabajar en vía seca o en vía húmeda. En el primero, se introduce la muestra directamente en forma de polvo, mientras que en el segundo caso, la muestra ha de ser suspendida en un dispersante adecuado. Debido a la gran cantidad de muestra que era necesaria en los análisis en vía seca se decidió emplear la técnica de vía húmeda. Así, la estruvita obtenida en los ensayos era suspendida en una solución saturada en ella. De esta forma se pretendía evitar una posible redisolución de los cristales más finos en el dispersante. No obstante, se comprobó si la distribución de tamaños variaba dependiendo si la solución dispersante era una solución saturada o simplemente agua destilada. En la Figura 3.6 y en la Figura 3.7 se observan las distribuciones de tamaños de partícula obtenidas para una misma muestra utilizando como solución dispersante una solución saturada en estruvita y agua destilada respectivamente. Debido a la mayor simplicidad en la preparación de la muestra para el análisis, y ante la similitud de las distribuciones obtenidas, se decidió emplear como solución dispersante agua destilada.

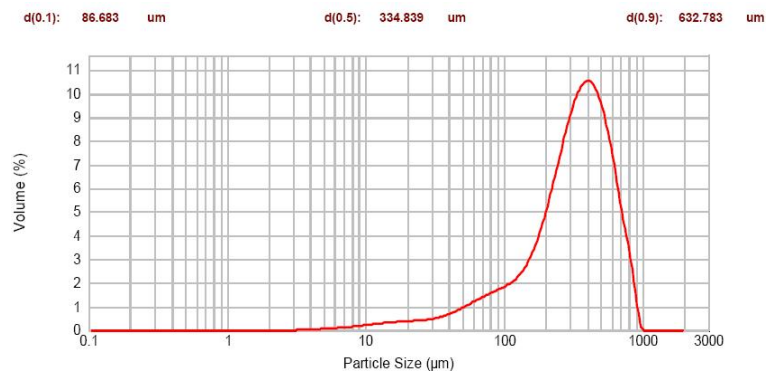


Figura 3.6 Distribución de tamaño de partícula de una muestra de estruvita. Solución dispersante: solución saturada en estruvita

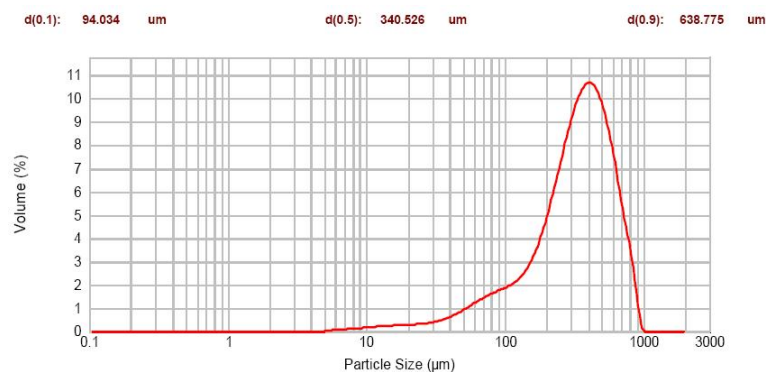


Figura 3.7 Distribución de tamaño de partícula de una muestra de estruvita. Solución dispersante: agua destilada

Hay que tener en cuenta que los resultados obtenidos mediante este equipo son más fiables cuanto más esférica es la partícula analizada. La forma típica tubular de los cristales de estruvita empeora la medida. Aun así, se ha considerado una buena técnica para poder comparar las distribuciones de tamaño obtenidas a distintas condiciones de operación (estruvita formada en distintos ensayos).

3.3.4. Adquisición de datos y algoritmo de control del pH

En todos los ensayos realizados se registraron de manera continua valores de pH, conductividad y temperatura.

Para conocer y controlar los caudales de hidróxido sódico y cloruro de magnesio que entraban a la planta, se registraba continuamente el peso de las garrafas que contenían dichas soluciones. La variación en el tiempo de estos pesos junto con las densidades de las soluciones permitía calcular el caudal de las mismas. El caudal de la solución de fósforo y amonio alimento se obtenía restando del caudal efluente, medido periódicamente en el laboratorio, los caudales de las dos soluciones de reactivos. En ocasiones, y al comienzo de los ensayos cuando el reactor aun no estaba lleno, el caudal alimento se media directamente.

La adquisición de datos y el control de pH no se realizaron de igual forma en todos los ensayos realizados. En los primeros ensayos el pH en el reactor fue ajustado manualmente variando el caudal de sosa que entraba al reactor. Además, en estos ensayos la adquisición de datos a través del ordenador se realizó mediante distintos programas, dependiendo del equipo de medida utilizado. Posteriormente, y ante la dificultad de mantener constante el valor de pH, se desarrolló un algoritmo de control de pH basado en la lógica difusa, que fue incorporado en un programa de adquisición de datos todo programado en Visual Basic.

3.3.4.1. Ensayos sin control de pH

3.3.4.1.1. Registro de pH, temperatura y conductividad

El “software” empleado para el registro de datos fue el suministrado por la casa Consort para el dispositivo de medición Consort C832.

Los datos fueron recogidos “on line” a intervalos programables por el usuario y almacenados en una tabla visible al usuario, mostrando en cada columna los parámetros registrados. Esta tabla contiene de 100 a 30000 líneas de datos por canal de registro (pH, temperatura y conductividad

en este caso). Los datos fueron almacenados en formato TXT, fácilmente transferibles a una hoja de cálculo.

3.3.4.1.2. Registro de los pesos de las balanzas de NaOH y MgCl₂·6H₂O

El “software” utilizado para los datos de pesaje fue el programa WinCT (Windows Communication Tools), suministrado junto a la balanza A&D, que facilita la transmisión de los datos de pesaje de las balanzas a un ordenador mediante una interfase serie RS-232. Este “software” se utilizó para el registro de datos de las dos balanzas empleadas almacenándolos en formato de texto.

3.3.4.2. Ensayos con control de pH

Como ya se ha dicho, en los ensayos sin control de pH se observó que la variación del mismo durante el transcurso de la reacción era significativa. Esta gran variación exigía un ajuste manual continuo del caudal de sosa suministrado al reactor. Siendo además el pH uno de los parámetros objeto de estudio de este trabajo, se consideró importante desarrollar un algoritmo de control que permitiera mantenerlo en un valor fijo durante todo el tiempo que duraba un ensayo.

3.3.4.2.1. Algoritmo de control de pH

El algoritmo de control de pH realizado está basado en la lógica difusa. Una descripción más detallada del mismo y de su funcionamiento se muestra en el apartado 3.4.

3.3.4.2.2. Programa de adquisición de datos

Las características del programa de adquisición de datos se ajustaron a las necesidades específicas del trabajo. Mediante este programa se obtenía un registro continuo de los valores de pH, conductividad, temperatura, peso de las garrafas que contenían los reactivos empleados, hidróxido sódico y cloruro de magnesio, así como del porcentaje de la frecuencia de impulsión de la bomba de hidróxido sódico.

En la Figura 3.8 se muestra una de las tres ventanas con las que cuenta el programa. En esta ventana, llamada venta “control”, aparece en tiempo real el registro de pH, conductividad,

temperatura, caudales de NaOH y $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, y frecuencia de impulsión de la bomba de NaOH. La última columna muestra el valor calculado de la relación molar Mg/P a la que se está trabajando en el reactor, parámetro objeto de estudio de este trabajo. El valor de pH actual se muestra en grande en la parte inferior derecha de la pantalla para que cualquier desviación del mismo del valor deseado sea más fácil de apreciar por el operador de la planta. Además del registro de estos datos, esta primera ventana muestra el día y hora de inicio del registro, y permite modificar directamente algunos de los parámetros de la adquisición de datos y del control, sin entrar directamente en el código de Visual Basic. Así, permite:

- Fijar el tiempo que ha de transcurrir entre cada lectura de datos.
- Fijar el valor de pH al que se quiere trabajar, valor de consigna o “set point”.
- Fijar la desviación del valor de consigna que se considera como aceptable.
- Fijar el tiempo de respuesta del control.
- Activar o desactivar, dejando únicamente el registro de datos, el control de pH.
- Modificar manualmente la frecuencia de la bomba. Esto ofrece la ventaja de ajustar el pH manualmente en caso de que se produzca algún fallo en el programa de control.
- Configurar los puertos y las tarjetas analógicas empleados para la transmisión de datos.
- Finalizar el registro de los datos.

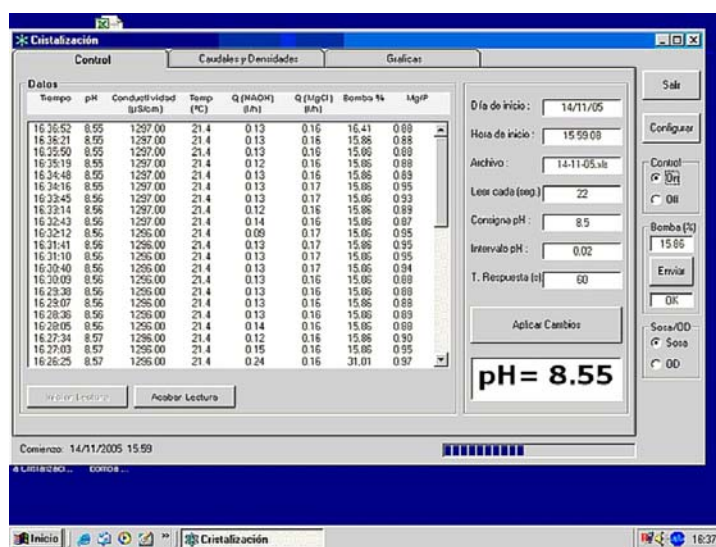


Figura 3.8 Aspecto de la ventana “control” del programa de adquisición de datos. Ensayos con control de pH

La segunda pestaña del programa es la ventana “caudales y densidades”, Figura 3.9. Cada vez que se prepara una nueva solución de NaOH o de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ se introducen sus densidades, medidas en el laboratorio, para poder calcular los caudales de estas soluciones a partir del descenso en el peso de las garrafas de cada una de ellas. Así mismo se introducen las concentraciones de magnesio y fósforo para, junto con los caudales correspondientes, calcular continuamente la relación molar Mg/P a la que se está trabajando en el reactor. El caudal

alimento (caudal de la solución de fósforo y amonio) se calcula a partir de la diferencia entre el caudal efluente y los caudales de entrada de los reactivos (NaOH y $MgCl_2 \cdot 6H_2O$). El caudal efluente es medido diariamente e introducido en el programa.

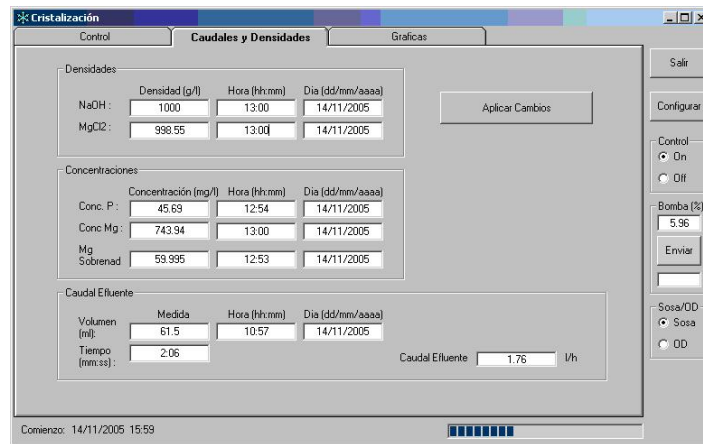


Figura 3.9 Aspecto de la ventana “caudales y densidades” del programa de adquisición de datos. Ensayos con control de pH

La tercera pestaña del programa permite ver las gráficas de pH y caudales en función del tiempo de cualquiera de los días del ensayo, no necesariamente del día actual.

Este programa genera inmediatamente una hoja Excel diaria con todos los registros y cálculos comentados, así como la representación gráfica de los parámetros más importantes. Su empleo agilizó de manera importante la operación de la planta al calcular instantáneamente los valores de los parámetros de seguimiento del proceso.

3.4. ALGORITMO DE CONTROL DE PH

3.4.1. Introducción a la lógica difusa

La lógica difusa surgió de la necesidad de resolver problemas complejos con información imprecisa, para los cuales la matemática y la lógica clásica no eran suficientes. La lógica difusa posee un mecanismo que permite traducir al lenguaje matemático las expresiones del lenguaje natural. Así, permite representar de forma matemática conceptos o conjuntos tales como días fríos, meses calurosos, personas altas, salarios bajos, guisos con mucho condimento, profesores poco valorados, etc.

En Inteligencia Artificial, la lógica difusa o lógica borrosa, se utiliza para la resolución de una variedad de problemas, principalmente los relacionados con control de procesos industriales complejos y sistemas de decisión en general. La aplicación de la lógica difusa permite imitar el razonamiento humano en la programación de ordenadores. Con la lógica convencional, los

ordenadores pueden manipular valores estrictamente duales, como verdadero/falso, si/no o ligado/desligado. En cambio, por medio de la lógica difusa pueden formularse matemáticamente expresiones vagas como, “poco caliente” o “muy frío”, para ser procesadas por los ordenadores. De esta forma, es posible representar el modo de pensar de una persona mediante un lenguaje de programación, permitiendo cuantificar aquellas descripciones imprecisas que se usan en el lenguaje cotidiano.

En definitiva, la diferencia entre la lógica booleana clásica y la lógica difusa es que en la primera solo es posible que un objeto concreto forme parte de un conjunto (valor 1) o que no lo forme (valor 0) y no admite situaciones intermedias. Por el contrario, esto pasa a ser un caso particular de los conjuntos difusos, ya que la lógica difusa hace uso del grado de pertenencia (μ) de un objeto a un conjunto y cuyo valor puede encontrarse en el intervalo 0-1.

Las ventajas del empleo de un control difuso frente a un control convencional son:

- No es necesaria la obtención del modelo matemático del proceso.
- El control difuso tiene una alta tolerancia al ruido y a cambios en el sistema controlado. Facilita la implementación de soluciones simples pero robustas que cubren un amplio intervalo de parámetros del sistema, haciéndolos más inmunes a las perturbaciones.
- Los controladores difusos permiten tanta o mayor precisión que los no difusos.

En este trabajo se decidió emplear un control basado en la lógica difusa para controlar el pH en el reactor de cristalización, no solo por las ventajas expuestas anteriormente, sino además debido a:

- La respuesta altamente no lineal y variable con el tiempo del valor del pH con la adición de la base durante el proceso de precipitación de estruvita, lo que hace muy difícil controlar el pH mediante métodos convencionales.
- La complejidad de modelar los procesos de precipitación que tienen lugar cuando se trabaja con sobrenadantes procedentes de un proceso de digestión anaerobia.
- La disponibilidad del conocimiento del proceso, adquirido por el operador de la planta (se habían realizado 4 ensayos previos, antes de desarrollar el control difuso, que permitieron adquirir este conocimiento sobre el proceso), necesario para desarrollar un control difuso sólido.

3.4.2. Conjuntos difusos

Antes de pasar a comentar el algoritmo de control empleado es necesario familiarizarse con algunos términos empleados en la teoría de conjuntos difusos.

Así, un conjunto difuso (A) se define por medio de la Ecuación 3.1.

$$A = \{(x, \mu_A(x)) / x \in X\}$$

Ecuación 3.1

en donde $\mu_A(x)$ se denomina función de pertenencia del conjunto A. Esta función representa el grado de pertenencia entre 0 y 1 del elemento x al conjunto difuso. X es el dominio de la aplicación, llamado en terminología difusa el universo de discurso.

Estas funciones de pertenencia pueden ser funciones triangulares, rectangulares, gaussianas o sigmoidales (Pedrycz, 1993). Estas funciones se establecen de una forma totalmente arbitraria.

Los conjuntos difusos se emplean para representar expresiones lingüísticas a las que se les llama variables lingüísticas y que como variables, adquieren valores, no numéricos en este caso, sino palabras o sentencias. A estas palabras o sentencias se les llama etiquetas lingüísticas. Como ejemplo explicativo de esto se tiene:

La "Frecuencia de impulsión de la bomba" sería una variable lingüística a la que se le podrían asignar las siguientes Etiquetas lingüísticas: "Baja, Moderada o Alta".

Al igual que en la teoría de conjuntos clásica, las funciones de pertenencia pueden ser operadas mediante las operaciones básicas de unión, intersección y negación. Estas operaciones difusas surgen de la necesidad de combinar proposiciones difusas simples, para obtener proposiciones difusas compuestas y se pueden evaluar con los operadores mostrados en las Ecuaciones 3.2, 3.3 y 3.4.

$$\text{Unión: } \mu_{A \cup B}(x) = \max[\mu_A(x), \mu_B(x)]$$

Ecuación 3.2

$$\text{Intersección: } \mu_{A \cap B}(x) = \min[\mu_A(x), \mu_B(x)] \text{ o } \mu_{A \cap B}(x) = [\mu_A(x) \cdot \mu_B(x)]$$

Ecuación 3.3

$$\text{Negación o complemento: } \mu_{\neg A}(x) = 1 - \mu_A(x)$$

Ecuación 3.4

Además de esta definición de operaciones entre conjuntos difusos, otros conceptos tales como las normas y conormas triangulares son conceptos muy desarrollados actualmente. Establecen modelos genéricos para las operaciones de unión e intersección, las cuales deben cumplir ciertas propiedades básicas (conmutativa, asociativa, monotonicidad y condiciones frontera).

3.4.3. Algoritmo de control de pH desarrollado para el proceso de precipitación de estruvita

Una vez comentados estos conceptos básicos se pasa a describir el control difuso empleado en este trabajo. Este control está basado en el desarrollado por Chanona (2005) para controlar el pH en un proceso de fermentación-elutriación de fango primario.

El sistema de control de pH desarrollado consiste en la dosificación de una solución de hidróxido sódico en función del valor de pH medido y de un pH de trabajo fijado como valor de consigna. Un valor de pH medido superior al valor de consigna significa una disminución en el caudal de hidróxido sódico que entra al reactor, por el contrario, un valor de pH medido inferior al valor de consigna significa un incremento en el caudal de hidróxido sódico que entra al reactor.

El sistema de control de pH supervisa el valor de pH del reactor mediante la lectura de los datos proporcionados por el dispositivo Consort. En cada lectura del valor de pH se analiza el comportamiento de este valor y se realizan las acciones correspondientes para mantenerlo en el valor deseado. Una vez el valor actual de pH es leído, este es procesado a través del algoritmo de lógica difusa, y la respuesta consiste en una modificación del porcentaje de la frecuencia de impulsión de la bomba dosificadora de hidróxido sódico. La señal de respuesta es generada a través del “software” y enviada a la bomba a través de un módulo de adquisición de datos empleando un convertidor de RS-232 a RS-422/485.

A continuación se explica brevemente cómo se estructura y funciona de manera general un controlador difuso. Para ello se hace uso de la Figura 3.10 en la que se resume la estructura básica de un control difuso aplicada al algoritmo aquí desarrollado y a partir de la cual se explicará su funcionamiento.

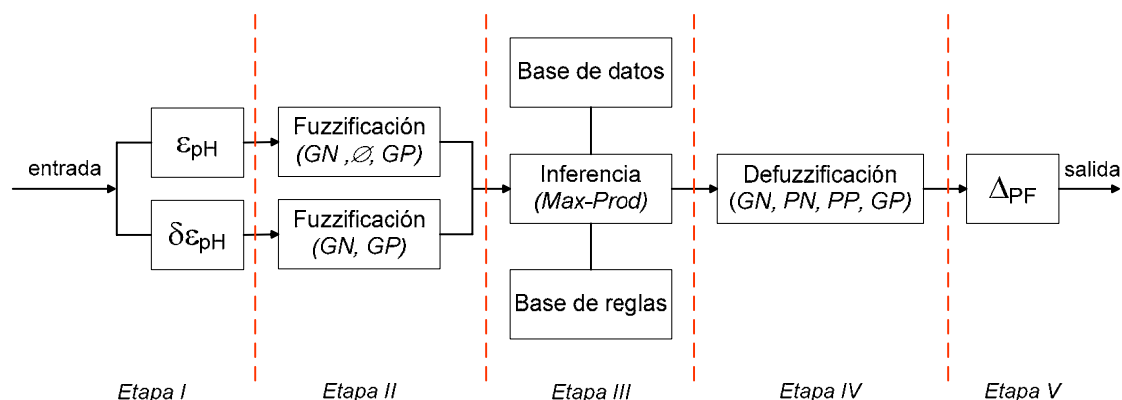


Figura 3.10 Etapas de un control difuso. Variables empleadas en el control de pH

Tal y como se observa en la figura, todo control difuso se divide en cinco etapas: (I) entrada de datos físicos, (II) fuzzificación, (III) inferencia, (IV) defuzzificación y (V) salida de resultados físicos.

ETAPA I: Entrada de datos físicos al controlador

Al igual que en todo controlador, en esta primera etapa son introducidos los valores obtenidos por monitorización de las variables físicas del proceso. Estos datos son utilizados para calcular las variables que utilizará el controlador como variables de entrada. En este caso se trabaja con dos variables de entrada, la variable "error de pH" (ε_{pH}) y la variable "variación del error de pH" ($\delta\varepsilon_{pH}$).

- **Error de pH (ε_{pH}).** Se trata del error con respecto al valor de pH requerido en el proceso. Se hace una comparación entre el pH medido (pH) y el valor consigna de pH (pH_c) y se calcula por medio de la Ecuación 3.5.

$$\varepsilon_{pH} = pH_c - pH \quad \text{Ecuación 3.5}$$

- **Variación del error de pH ($\delta\varepsilon_{pH}$).** Esta variable se utiliza para indicar el tiempo que le cuesta al controlador llevar el pH al valor deseado. Es un indicador de la velocidad de reacción del sistema. Se calcula empleando la variable de referencia "Error de pH anterior" (ε_{pHRA}) obtenido en un instante t por medio de las Ecuaciones 3.6, 3.7 y 3.8.

$$\text{Si } \varepsilon_{pH,(t-1)} = \varepsilon_{pH,t} \rightarrow \varepsilon_{pHRA} = \varepsilon_{pHRA} \quad \text{Ecuación 3.6}$$

$$\text{Si } \varepsilon_{pH,(t-1)} \neq \varepsilon_{pH,t} \rightarrow \varepsilon_{pHRA} = \varepsilon_{pH,(t-1)} \quad \text{Ecuación 3.7}$$

$$\text{Si } \varepsilon_{pH,t} = 0 \rightarrow \varepsilon_{pHRA} = \varepsilon_{pH,(t-1)} \quad \text{Ecuación 3.8}$$

El tiempo transcurrido entre diferentes valores de ε_{pH} se considera contando el número de ciclos de control (γ) que tienen lugar mientras el valor del error de pH se mantiene constante, hasta que cambia a un valor diferente. Este factor (γ) tiene en cuenta el retraso en el cambio de ε_{pH} debido al tiempo de homogeneización del sistema entre distintas adiciones de NaOH. Para un instante t, se calcula según las Ecuaciones 3.9, 3.10 y 3.11.

$$\text{Si } \varepsilon_{pH,(t-1)} = \varepsilon_{pH,t} \rightarrow \gamma = \gamma + 1 \quad \text{Ecuación 3.9}$$

$$\text{Si } \varepsilon_{pH,(t-1)} \neq \varepsilon_{pH,t} \rightarrow \gamma = 1 \quad \text{Ecuación 3.10}$$

$$\text{Si } \varepsilon_{pH,t} = 0 \rightarrow \gamma = 1 \quad \text{Ecuación 3.11}$$

Por lo tanto, el cambio del valor de ε_{pH} con el tiempo, variación del error del pH ($\delta\varepsilon_{pH}$), puede calcularse empleando la Ecuación 3.12.

$$\delta\varepsilon_{pH,t} = \frac{\varepsilon_{pH,t} - \varepsilon_{pHRA}}{\tau_c \cdot \gamma} \tag{Ecuación 3.12}$$

donde τ_c es el intervalo de control.

ETAPA II: Fuzzificación de los valores de entrada

Durante esta etapa se convierten los valores de entrada en los correspondientes valores lingüísticos asociados a cada uno de los conjuntos difusos. En este paso se transforman los valores medidos en valores subjetivos.

De esta forma, las variables físicas de entrada ε_{pH} y $\delta\varepsilon_{pH}$, se transforman en variables difusas, y se calculan sus grados de pertenencia a las etiquetas lingüísticas empleadas mediante funciones de pertenencia de tipo gaussiano en este caso. Las formas de estas funciones dependerán de los parámetros centro y ancho de las curvas y están definidas por la Ecuación 3.13.

$$\mu(p) = \exp\left(-\frac{(p - c)^2}{2 \cdot \sigma^2}\right) \tag{Ecuación 3.13}$$

donde: $\mu(p)$, es la variable difusa; p , es la variable física; c , es el centro de la curva gaussiana que define la función de pertenencia y σ , es el ancho de la curva gaussiana.

En el algoritmo de control de pH desarrollado, las etiquetas lingüísticas definidas para la variable "error del pH" (ε_{pH}) son: Grande Negativo (GN), Cero (\emptyset) y Grande Positivo (GP). Estas funciones de pertenencia están representadas en la Figura 3.11 y los valores dados en este caso a los centros y anchos de dichas funciones están resumidos en la Tabla 3.3

Etiquetas Lingüísticas ε_{pH}	Grande Negativo (GN)		Cero (\emptyset)		Grande Positivo (GP)	
	Centro	Ancho	Centro	Ancho	Centro	Ancho
Nomenclatura	$c_{GN,i}$	$\sigma_{GN,i}$	$c_{\emptyset,i}$	$\sigma_{\emptyset,i}$	$c_{GP,i}$	$\sigma_{GP,i}$
Valor	-0,05	0,05	0	0,05	0,05	0,05

Tabla 3.3 Valores de los centros y anchos de las funciones de pertenencia de la variable "error del pH", ε_{pH}

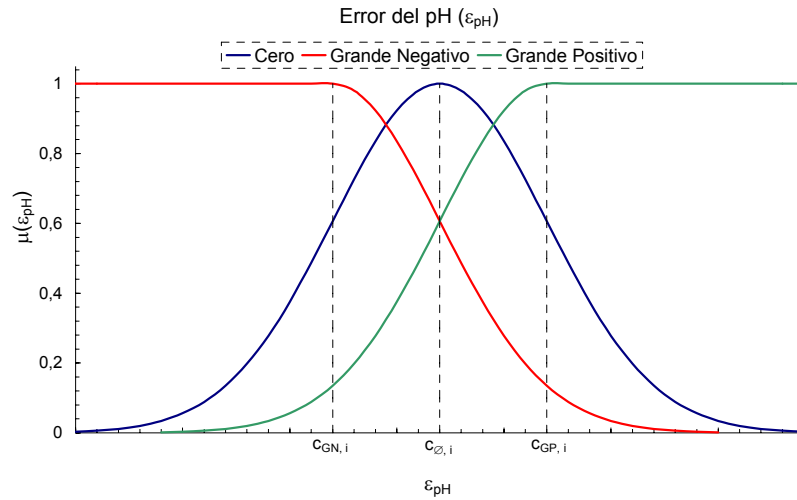


Figura 3.11 Funciones de pertenencia de la variable “error del pH”, ϵ_{pH}

Las etiquetas lingüísticas definidas para la variable “variación del error del pH” ($\delta\epsilon_{pH}$) son: Grande Negativo (GN) y Grande Positivo (GP). Estas están representadas en la Figura 3.12 y los valores de los centros y anchos de las funciones de pertenencia están resumidos en la Tabla 3.4.

Etiquetas Lingüísticas $\delta\epsilon_{pH}$	Grande Negativo (GN)		Grande Positivo (GP)	
	Centro	Ancho	Centro	Ancho
Nomenclatura	$c_{GN,i}$	$\sigma_{GN,i}$	$c_{GP,i}$	$\sigma_{GP,i}$
Valor	-0,00025	0,0001	0,00025	0,0001

Tabla 3.4 Valores de los centros y anchos de las funciones de pertenencia de la variable “variación del error del pH”, $\delta\epsilon_{pH}$

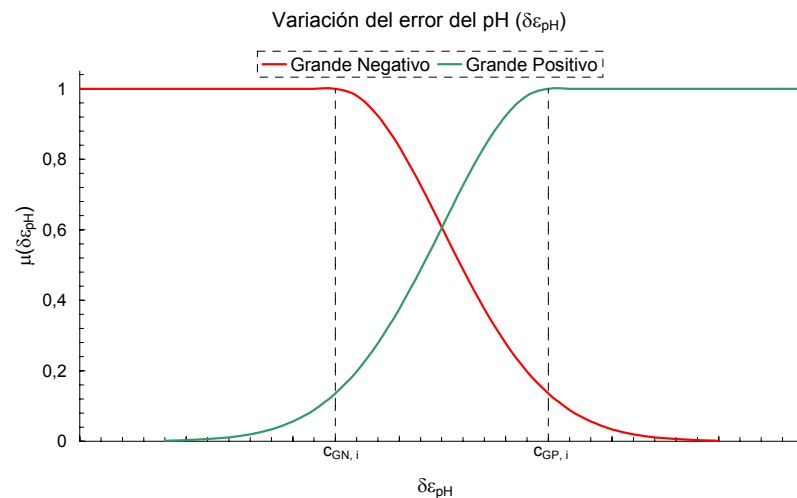


Figura 3.12 Funciones de pertenencia de la variable “variación del error del pH”, $\delta\epsilon_{pH}$

ETAPA III: Inferencia

La inferencia es el mecanismo encargado de proporcionar el valor de salida mediante la evaluación de las reglas que forman el sistema difuso. Es en esta etapa donde se hace uso del conocimiento que se tiene del comportamiento del sistema.

El mecanismo de inferencia hace uso de la base de datos y de la base de reglas:

- Base de datos. La base de datos contiene la información de las funciones de pertenencia asociadas a las etiquetas lingüísticas del control de pH.
- Base de reglas. Son sentencias del tipo: SI condición de entrada ENTONCES acción a ejecutar. Estas reglas están definidas por los expertos, basadas en la experiencia sobre el proceso y establecen las estrategias de control.

Tal y como se ha dicho, el algoritmo de control del pH cuenta con las siguientes variables de entrada fuzzificadas:

- Para el error del pH: $\mu(\varepsilon_{\text{pH}})_{\text{GN}}$, $\mu(\varepsilon_{\text{pH}})_{\emptyset}$, $\mu(\varepsilon_{\text{pH}})_{\text{GP}}$
- Para la variación del error del pH: $\mu(\delta\varepsilon_{\text{pH}})_{\text{GN}}$, $\mu(\delta\varepsilon_{\text{pH}})_{\text{GP}}$

Como se ha comentado anteriormente el control actúa sobre el porcentaje de la frecuencia de la bomba de NaOH. Por lo tanto, la variable de salida será un incremento en ese porcentaje de la frecuencia de la bomba. Las etiquetas lingüísticas que utiliza la variable difusa “incremento del porcentaje de la frecuencia” de impulsión de la bomba (Δ_{PF}) son: Grande Negativo (IPFGN), Pequeño Negativo (IPFPN), Pequeño Positivo (IPFPP) y Grande Positivo (IPFGP).

Las reglas lingüísticas consideradas son del tipo:

SI ε_{pH} Grande Negativo y $\delta\varepsilon_{\text{pH}}$ Grande Negativa ENTONCES incremento porcentaje frecuencia bomba es Grande Negativo (IPFGN)

Todas las reglas empleadas se encuentran resumidas en la Tabla 3.5.

$\delta\varepsilon_{\text{pH}} \backslash \varepsilon_{\text{pH}}$	GN	GP
GN	IPFGN	–
\emptyset	IPFPN	IPFPP
GP	–	IPFGP

Tabla 3.5 Reglas del sistema difuso

Los procedimientos de inferencia más utilizados para evaluar las reglas son la inferencia según Mamdani (Max-Min) y la inferencia según Larsen (Max-Prod). En este trabajo se emplea la inferencia según Larsen (Max-Prod) según la cual se tiene la regla de composición de inferencia mostrada en la Ecuación 3.14.

$$\mu_{A \rightarrow B}(x, y) = \mu_A(x) \cdot \mu_B(y) \quad \text{Ecuación 3.14}$$

Según lo anterior se tiene para las cuatro reglas empleadas:

$$\text{Regla 1: IPFGN} = \mu(\varepsilon_{pH})_{GN} \cdot \mu(\delta\varepsilon_{pH})_{GN}$$

$$\text{Regla 2: IPFPN} = \mu(\varepsilon_{pH})_{\phi} \cdot \mu(\delta\varepsilon_{pH})_{GN}$$

$$\text{Regla 3: IPFPP} = \mu(\varepsilon_{pH})_{\phi} \cdot \mu(\delta\varepsilon_{pH})_{GP}$$

$$\text{Regla 4: IPFGP} = \mu(\varepsilon_{pH})_{GP} \cdot \mu(\delta\varepsilon_{pH})_{GP}$$

ETAPA IV: Defuzzificación

En este paso se realiza la función inversa de la fuzzificación, se convierte la variable difusa en una variable física. Así, la variable de salida física "Incremento porcentaje frecuencia bomba" (Δ_{PF}) permite aumentar o disminuir el caudal de hidróxido sódico mediante el valor físico calculado. De entre los posibles métodos existentes para realizar esta conversión se ha empleado el método de la media difusa, definido por la Ecuación 3.15.

$$R = \frac{\sum_{i=1}^n c_i \cdot \mu(r_i)}{\sum_{i=1}^n \mu(r_i)} \quad \text{Ecuación 3.15}$$

donde: R es el valor físico calculado y c_i es el centro de la función de pertenencia correspondiente a cada etiqueta lingüística de la variable de salida difusa (r_i).

Los centros de las etiquetas lingüísticas del incremento del porcentaje de la frecuencia de la bomba se muestran y se resumen respectivamente en la Figura 3.13 y en la Tabla 3.6.

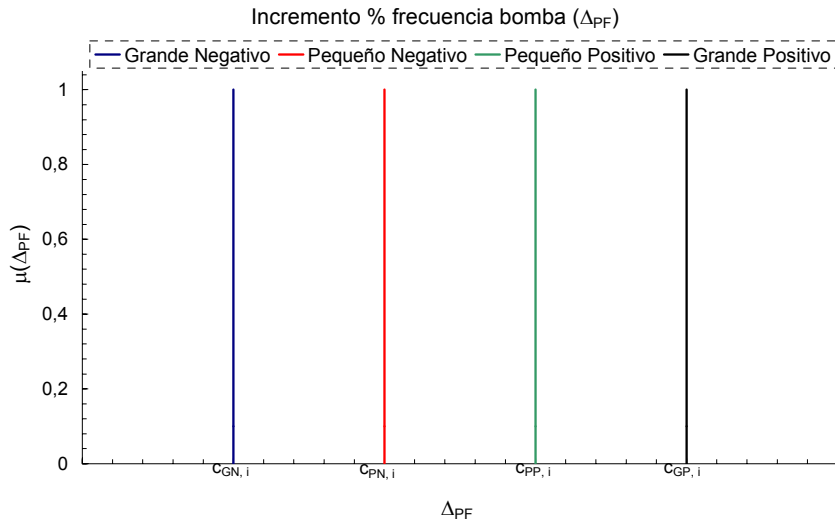


Figura 3.13 Centros de las etiquetas lingüísticas del incremento del porcentaje de la frecuencia de la bomba

Etiquetas Lingüísticas Δ_{PF}	Grande Negativo (GN)	Pequeño Negativo (PN)	Pequeño Positivo (PP)	Grande Positivo (GP)
Parámetro	Centro	Centro	Centro	Centro
Nomenclatura	$c_{GN,i}$	$c_{PN,i}$	$c_{PP,i}$	$c_{GP,i}$
Valor	-100	-50	50	100

Tabla 3.6 Valores de los centros de las etiquetas lingüísticas del incremento del porcentaje de la frecuencia de la bomba

ETAPA V: Salida de resultados físicos

Una vez obtenida la variable física incremento del porcentaje de la frecuencia de la bomba, esta es utilizada para calcular el porcentaje que finalmente adopta la frecuencia de la bomba de hidróxido sódico, por medio de la Ecuación 3.16.

$$PF = PF_a + \frac{\Delta_{PF}}{100}$$

Ecuación 3.16

donde: PF, es el porcentaje de la frecuencia de la bomba de hidróxido sódico y PF_a , es el porcentaje de la frecuencia de la bomba de hidróxido sódico en el momento anterior al calculado.

3.5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este apartado se recogen los resultados experimentales del estudio de la precipitación de estruvita en el reactor de tanque agitado descrito, a partir de soluciones preparadas en el laboratorio. En estos resultados se incluyen:

- Los resultados analíticos del seguimiento de los ensayos.
- El análisis del funcionamiento y capacidad de control del algoritmo de control de pH desarrollado.
- La identificación de los sólidos obtenidos.
- Las eficiencias de precipitación y de recuperación de fósforo obtenidas en los ensayos en función de los distintos parámetros estudiados.
- Un estudio termodinámico de la precipitación de estruvita.
- Un estudio del hábito cristalino de la estruvita.

3.5.1. Seguimiento de los ensayos

3.5.1.1. Resultados analíticos experimentales

Para el estudio de la precipitación y recuperación de fósforo en forma de estruvita a partir de soluciones preparadas en el laboratorio se han realizado 23 ensayos en total.

En la Tabla 3.7 se muestran los resultados experimentales obtenidos para el ensayo E5. Para el resto de ensayos se han obtenido tablas similares (Anejo, apartado 7.1).

En cada una de estas tablas, Tabla 3.7 y las del Anejo, se muestran las concentraciones medidas experimentalmente de los distintos iones tal y como se ha descrito en el apartado 3.3.3, tanto de la solución alimento (solución de fósforo y amonio) como de la solución de magnesio empleadas en cada caso.

Los caudales mostrados en las tablas de los ensayos E1-E4 son valores puntuales. En cambio, los caudales mostrados en las tablas de los ensayos E5-E23 son valores promedios diarios de los valores puntuales registrados cada minuto por el programa de adquisición de datos. El caudal alimento se obtiene como diferencia entre el caudal efluente y los caudales de las soluciones de magnesio y de sosa.

ENSAYO E5	Tiempo (d)	Solución alimento				Solución Mg		Caudales				
		P-PO ₄ (mg/l)	N-NH ₄ (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	Q _{NaOH} (l/h)	Q _{Mg} (l/h)	Q _{alim} (l/h)	Q _{ef} (l/h)	
	0,0	88,3	71,9	3,8	4,7	720,0	0,0	0,06	0,13	-	-	
1,0	88,3	71,9	3,8	4,7	720,0	0,0	0,07	0,18	1,84	2,09		
1,9	88,3	71,9	3,8	4,7	720,0	0,0	0,07	0,18	1,77	2,02		
2,9	88,3	71,9	3,8	4,7	720,0	0,0	0,07	0,18	1,74	1,99		
3,1	87,6	72,9	3,8	4,7	720,0	0,0	0,07	0,18	1,74	1,99		
5,9	87,6	72,9	3,8	4,7	720,0	0,0	0,05	0,18	1,76	2,00		
Promedio	88,0	72,4	3,8	4,7	720,0	0,0	0,06	0,18	1,78	2,02		
Tiempo (d)	Corriente influente				Corriente efluente							
	P-PO ₄ (mg/l)	N-NH ₄ (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	P _i (mg/l)	P-PO ₄ (mg/l)	N-NH ₄ (mg/l)	Mg _i (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	Ca _i (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	
0,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
1,0	77,7	63,3	66,2	4,1	40,2	39,6	34,2	20,0	20,4	-	-	
1,9	77,4	63,1	67,9	4,1	27,5	27,4	30,4	28,5	27,0	-	-	
2,9	77,2	62,9	68,9	4,1	23,8	23,6	30,0	28,1	28,8	-	-	
3,1	76,6	63,7	68,9	4,1	-	-	-	-	-	-	-	
5,9	77,3	64,3	69,6	4,1	25,9	22,3	29,9	28,4	27,1	-	-	
Promedio	77,2	63,5	68,8	4,1	24,9	23,0	29,9	28,3	28,0	-	-	

Tabla 3.7 Resultados experimentales del ensayo E5

Las concentraciones en el influente se calculan como mezcla de las tres soluciones de entrada al reactor, teniendo en cuenta el caudal introducido de cada una de ellas. Para este cálculo se han empleado las concentraciones de la solución alimento y de la solución de magnesio, y los caudales mostrados en las tablas. Las relaciones molares Mg/P, N/P, Ca/P y Ca/Mg diarias de entrada al reactor (no mostradas en estas tablas) se han calculado a partir de los datos de concentraciones en el influente. La relación molar Mg/P se ha calculado de esta forma para los ensayos E1-E4, mientras que para los ensayos E5-E23 los valores diarios son valores promedios diarios de las relaciones molares calculadas puntualmente en las hojas Excel, generadas por el programa de adquisición de datos. Por último, se muestran las concentraciones obtenidas en el análisis del efluente.

En cálculos posteriores se trabaja con concentraciones promedio de todo el ensayo tanto de la corriente influente como del efluente, una vez se ha alcanzado el estado estacionario. Estos resultados promedio se muestran en las tablas del apartado 7.1 del Anejo. Durante los ensayos se consideró que se había alcanzado el estado estacionario cuando la concentración de fósforo soluble en el efluente permanecía constante con el tiempo. Los valores promedios mostrados en las tablas se han calculado de la siguiente forma:

- Concentraciones promedio de la solución alimento, solución de magnesio y de la corriente influente resultante de mezclar las soluciones que entran al reactor: promedio de los valores diarios durante el tiempo en el que se trabaja en estado estacionario y de los de un día anterior a dicho estado estacionario.
- Caudales y relaciones molares promedio: promedio de los valores diarios. No se tienen en cuenta los valores iniciales en los que se trabaja a una relación Mg/P inferior a la fijada en el ensayo.

- Concentraciones promedio del efluente: promedio de los valores de concentración en el estado estacionario.

3.5.1.2. Cuadro resumen de las condiciones de operación de los ensayos

Para poder facilitar el seguimiento de los resultados que posteriormente se mostrarán se resumen, en la Tabla 3.8, las condiciones de operación a las que se ha trabajado en cada uno de los ensayos. En esta tabla se muestra en negrita el parámetro estudiado en cada ensayo.

Ensayo	Condiciones de operación					
	pH	TRH (h)	Mg/P (molar)	N/P (molar)	Ca/P (molar)	Ca/Mg (molar)
E1	8,7	10,8	1,0	1,7	0,0	0,0
E2	8,7	10,5	0,9	2,4	0,0	0,0
E3	8,5	10,6	0,9	1,8	0,0	0,0
E4	8,5	10,9	0,9	1,5	0,0	0,0
E5	8,7	10,2	1,1	1,8	0,0	0,0
E6	8,7	11,0	0,8	1,8	0,0	0,1
E7	8,7	10,7	1,1	1,8	0,1	0,1
E8	8,7	10,7	1,0	1,8	0,0	0,0
E9	8,7	10,6	0,9	2,1	0,5	0,6
E10	8,7	10,7	0,9	2,2	0,1	0,1
E11	8,6	10,7	1,0	1,8	0,1	0,1
E12	8,8	11,0	0,9	1,7	0,0	0,0
E13	8,8	10,8	0,9	1,8	0,1	0,1
E14	8,9	11,1	1,0	1,8	0,0	0,0
E15	8,4	10,9	0,9	1,7	0,0	0,0
E16	8,3	10,7	0,9	1,8	0,0	0,0
E17	8,2	11,0	0,9	1,8	0,0	0,1
E18	8,9	5,4	0,9	1,7	0,0	0,0
E19	8,7	10,8	0,9	1,7	0,9	1,0
E20	8,9	2,1	0,9	1,8	0,3	0,0
E21	8,7	10,4	0,9	1,7	1,6	1,8
E22	9,5	10,5	0,9	1,7	0,0	0,0
E23	9,5	10,3	0,9	1,6	0,0	0,0

Tabla 3.8 Condiciones de operación de los ensayos

En la Tabla 3.9 se muestran las concentraciones de las corrientes influente y efluente, una vez alcanzado el estado estacionario, de cada uno de los ensayos.

Ensayo	Corriente influente				Corriente efluente							
	P-PO ₄ (mg/l)	N-NH ₄ (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	P _t (mg/l)	P-PO ₄ (mg/l)	N-NH ₄ (mg/l)	Mg _t (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	Ca _t (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	
E1	80,1	60,7	57,5	4,1	29,3	27,2	33,9	13,2	13,2	-	-	
E2	80,3	87,4	60,6	4,1	20,3	14,9	27,3	18,8	14,6	-	-	
E3	79,7	64,9	53,5	2,1	36,3	31,3	35,5	28,0	26,2	-	-	
E4	81,0	54,0	60,3	4,2	38,0	34,6	33,9	27,4	25,6	-	-	
E5	77,2	63,5	68,8	4,1	24,9	23,0	29,9	28,3	28,0	-	-	
E6	80,1	64,8	50,2	4,2	33,6	31,8	39,2	17,9	14,9	-	-	
E7	77,6	60,8	66,1	9,6	24,3	23,9	36,9	29,0	26,4	-	-	
E8	78,8	64,2	67,1	0,4	26,8	26,4	33,6	28,2	28,1	-	-	
E9	79,7	74,8	54,6	53,8	26,7	19,3	41,4	25,8	24,3	20,9	13,0	
E10	79,2	78,3	58,0	5,5	26,3	25,3	41,1	17,7	17,2	7,5	5,1	
E11	79,4	64,6	58,9	10,5	30,0	28,9	39,8	20,1	19,7	8,4	7,7	
E12	80,7	61,7	57,5	2,5	33,8	32,3	36,5	20,2	19,7	2,7	2,6	
E13	79,7	66,3	54,8	10,2	30,4	26,4	32,4	21,3	21,6	15,9	10,0	
E14	78,9	63,2	58,7	2,2	24,6	23,4	36,2	17,3	17,1	4,3	1,2	
E15	78,9	60,3	52,9	0,8	33,5	32,1	37,6	22,7	21,6	1,0	0,2	
E16	79,4	63,1	55,4	0,2	39,0	38,5	45,0	27,2	26,7	0,4	0,3	
E17	79,7	63,9	61,9	4,7	50,0	48,6	46,9	36,4	35,8	-	-	
E18	81,4	62,5	56,4	0,4	25,9	24,6	35,5	20,0	14,6	1,9	0,3	
E19	75,0	58,4	53,8	88,6	17,5	10,7	50,4	36,5	34,1	22,0	18,7	
E20	81,0	64,2	58,9	3,6	24,6	23,1	39,5	12,0	12,7	4,2	2,5	
E21	80,6	63,3	57,8	167,0	6,7	5,3	58,1	50,7	50,2	40,0	36,2	
E22	79,7	60,9	58,2	4,3	21,2	21,3	39,5	18,6	18,7	4,3	4,1	
E23	80,7	61,2	57,6	3,7	19,3	18,5	34,8	17,7	17,6	5,0	3,8	

Tabla 3.9 Concentraciones en la corriente influente y efluente al reactor una vez alcanzado el estado estacionario

3.5.1.3. Evolución de las concentraciones en el efluente del reactor

En la Figura 3.14 se muestra el típico perfil de concentraciones de los iones implicados en la precipitación de estruvita en el efluente del reactor, en concreto, el obtenido en el ensayo E5. En el resto de ensayos se han obtenido perfiles similares. Las concentraciones de fósforo soluble y amonio en el efluente van disminuyendo hasta alcanzar un valor constante en el tiempo. Esta disminución de las concentraciones en el efluente con respecto a las del influente indica que la precipitación está teniendo lugar. La concentración de magnesio soluble, en cambio, comienza en un valor inferior al alcanzado finalmente. Esto es debido al pequeño valor de la razón molar Mg/P con la que se inicia cada ensayo, donde al estar el ion magnesio en una concentración inferior a la estequiométricamente necesaria para la precipitación de estruvita, se convierte en reactivo limitante de la reacción y por tanto, es prácticamente consumido durante el transcurso de la misma. Una vez se aumenta la razón molar Mg/P, la concentración de magnesio en el efluente comienza a aumentar hasta estabilizarse con el tiempo de la misma forma que los otros iones.

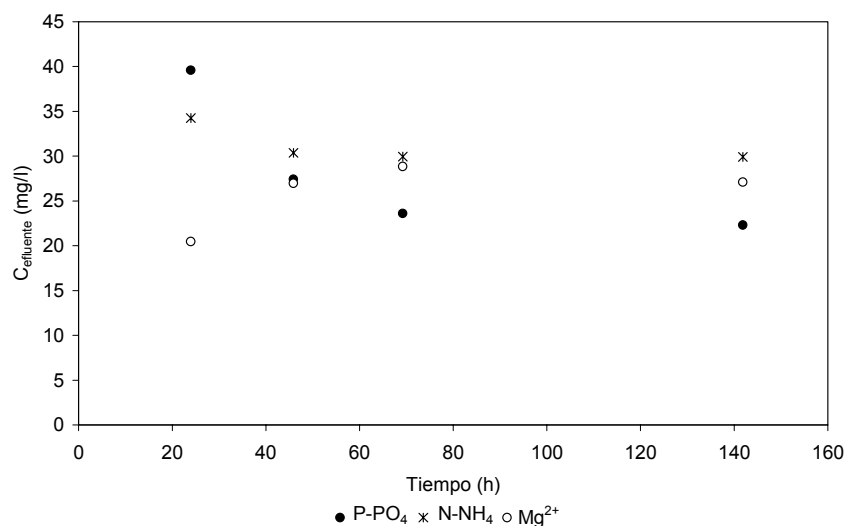


Figura 3.14 Perfiles de concentración en el efluente del reactor del ensayo E5

3.5.1.4. Comprobación del equilibrio termodinámico

Los perfiles de concentración obtenidos para todos los ensayos, similares al mostrado en la Figura 3.14, sugieren que después de 6 días de operación continua, valor promedio, se alcanzan unas condiciones de operación del reactor estables para la fase líquida. Durante los primeros días de operación, la masa de los cristales en el reactor es insuficiente para consumir la sobresaturación. Para comprobar que se llegaba al equilibrio, en muchos de los ensayos, una vez el ensayo había terminado, se mantuvo la solución dentro del reactor durante unas horas. Esta se mantuvo agitada pero sin alimentar. Cada cierto tiempo se tomó una muestra de la zona de reacción y se analizó el fósforo soluble en la muestra, no observándose prácticamente ninguna variación en la concentración obtenida. De esta forma es posible considerar que el equilibrio se había alcanzado. Estos análisis se muestran en la Tabla 3.10 para los ensayo E7 y E11. En el resto de ensayos se consideró que también se alcanzó el equilibrio termodinámico.

Ensayo E7		Ensayo E11	
Tiempo (h)	P-PO ₄ (mg/l)	Tiempo (h)	P-PO ₄ (mg/l)
0 (fin ensayo)	23,9	0 (fin ensayo)	28,9
3	24,2	3	28,6
6	25,0	6	29,1
24	24,1	-	-

Tabla 3.10 Concentración de fósforo soluble en la solución del reactor una vez finalizados los ensayos

Los resultados que da la bibliografía con respecto al tiempo necesario en alcanzarse el equilibrio termodinámico en soluciones donde precipita estruvita son del orden de 10 días, sin agitación, según Abbona y col. (1982), y de 1 día, con adecuada agitación y mezcla, según Burns y Finlayson (1982). No obstante, este tiempo depende de la sobresaturación a la que se trabaje en cada caso. Los tiempos necesarios en estos ensayos han sido de entre 3 y 10 días, siendo menores para los ensayos a mayor sobresaturación o con precipitación de fosfatos cálcicos. Hay que tener en cuenta que, en el tiempo aquí considerado, también se incluye el tiempo en el que el reactor trabaja a unas condiciones de sobresaturación (relación molar Mg/P) inferiores a las fijadas para cada ensayo, normalmente de entre 1 día y 1 día y medio.

3.5.2. Identificación de los precipitados formados

Antes de comentar la influencia de los parámetros objeto de estudio sobre la precipitación de estruvita, se presentan los resultados que muestran que realmente el sólido formado fue estruvita.

3.5.2.1. Precipitación de P-PO₄, N-NH₄ y Mg²⁺

A partir de los análisis para caracterizar las corrientes influente y efluente al reactor una vez alcanzado el estado estacionario, se ha calculado la precipitación en milimoles por litro de solución alimentada al reactor de P-PO₄, N-NH₄ y Mg²⁺ que ha tenido lugar en cada ensayo, Ecuación 3.17, 3.18 y 3.19 respectivamente. Teniendo en cuenta la fórmula química de la estruvita, MgNH₄PO₄·6H₂O, si la eliminación molar de los tres iones que la forman, P-PO₄, N-NH₄ y Mg²⁺, es la misma, se considerará que el sólido formado es estruvita. La newberita, que también tiene una relación molar Mg:P de 1:1, no se considerará ya que esta precipita a pH inferiores a 6 (Musvoto y col., 2000).

$$P-PO_4_{\text{prec}} = P-PO_4_{\text{in}} - P-PO_4_{\text{ef}}$$

Ecuación 3.17

$$N-NH_4_{\text{prec}} = N-NH_4_{\text{in}} - N-NH_4_{\text{ef}}$$

Ecuación 3.18

$$Mg^{2+}_{\text{prec}} = Mg^{2+}_{\text{in}} - Mg^{2+}_{\text{ef}}$$

Ecuación 3.19

donde los subíndices in y ef indican influente y efluente respectivamente, y prec indica precipitado.

En la Tabla 3.11 se muestra, en las tres primeras columnas, la precipitación en milimoles de P-PO₄, N-NH₄ y Mg²⁺ por litro de solución influente al reactor, una vez alcanzado el estado

estacionario. Solo se muestran aquellos ensayos en los que la presencia de calcio en la corriente influente es prácticamente despreciable. En esta tabla también se muestran las relaciones molares precipitadas $P_{\text{prec}}/Mg_{\text{prec}}$ y $P_{\text{prec}}/N_{\text{prec}}$ para facilitar la visualización de la precipitación relativa de unos iones y otros.

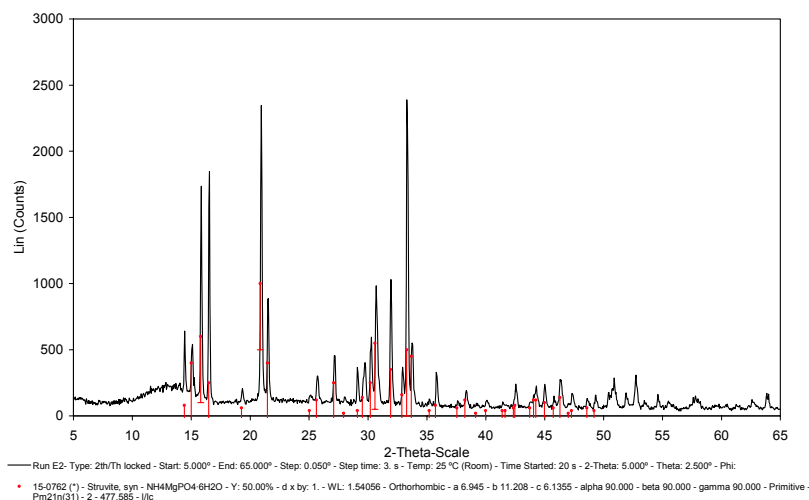
Ensayo	P-PO ₄ prec (mmol/l)	N-NH ₄ prec (mmol/l)	Mg ²⁺ prec (mmol/l)	P _{prec} /Mg _{prec} (molar)	P _{prec} /N _{prec} (molar)
E1	1,7	1,9	1,8	0,9	0,9
E2	2,1	4,3	1,9	1,1	0,5
E3	1,6	2,1	1,1	1,4	0,7
E4	1,5	1,4	1,4	1,0	1,0
E5	1,8	2,4	1,7	1,0	0,7
E6	1,6	1,8	1,5	1,1	0,9
E7	1,7	1,7	1,6	1,1	1,0
E8	1,7	2,2	1,6	1,1	0,8
E10	1,7	2,7	1,7	1,0	0,7
E11	1,6	1,8	1,6	1,0	0,9
E12	1,6	1,8	1,6	1,0	0,9
E13	1,7	2,4	1,4	1,3	0,7
E14	1,8	1,9	1,7	1,0	0,9
E15	1,5	1,6	1,3	1,2	0,9
E16	1,3	1,3	1,2	1,1	1,0
E17	1,0	1,2	1,1	0,9	0,8
E18	1,8	1,9	1,7	1,1	1,0
E20	1,9	1,8	1,9	1,0	1,1
E22	1,9	1,5	1,6	1,2	1,2
E23	2,0	1,9	1,6	1,2	1,1

Tabla 3.11 Precipitación en milimoles por litro de solución tratada de P-PO₄, N-NH₄ y Mg²⁺ una vez alcanzado el estado estacionario

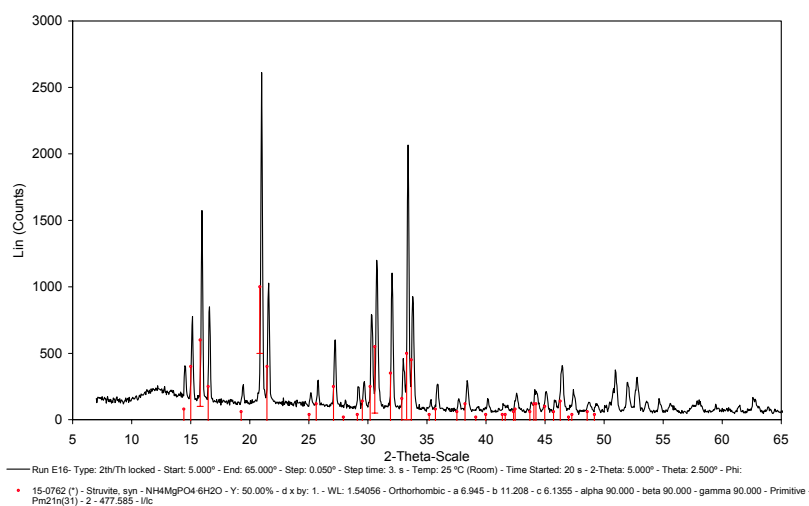
Exceptuando algunos ensayos y teniendo en cuenta que los valores a partir de los que se calcula esta precipitación son valores promedio, se puede observar que de forma general precipitan los mismos moles de cada uno de los iones en cada ensayo. Esto indica que el sólido formado ha sido estruvita. No obstante, para confirmar esto con mayor seguridad, los sólidos recogidos se analizaron por difracción de Rayos X. Los resultados de estos análisis se muestran en el siguiente apartado.

3.5.2.2. Difracción de Rayos X

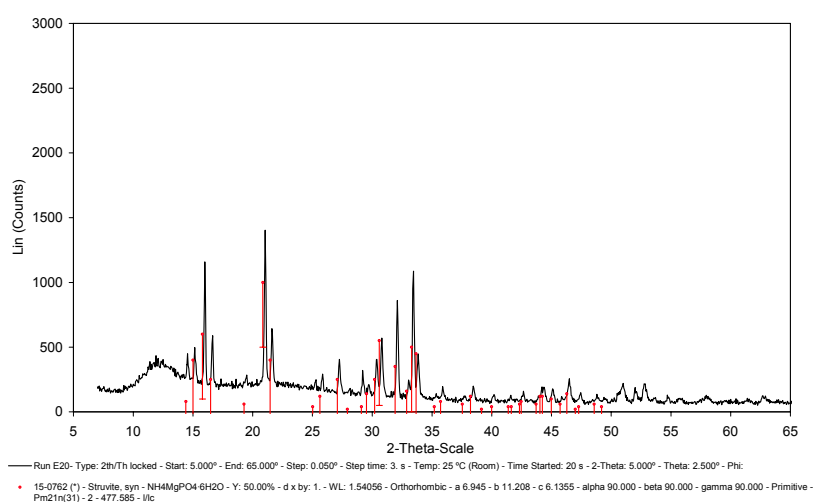
En la Figura 3.15 se muestran, a modo de ejemplo, los difractogramas de Rayos X de los sólidos recogidos en los ensayos E2, E16 y E20. Tal y como se observa en estos difractogramas, el patrón de estruvita se ajusta con exactitud a los espectros obtenidos, confirmando en los tres casos que el sólido recogido era estruvita.



(a) Ensayo E2



(b) Ensayo E16



(c) Ensayo E20

Figura 3.15 Difractogramas de Rayos X para los sólidos recogidos en los ensayos (a) E2; (b) E16; (c) E20.
Patrón de estruvita

En el resto de los ensayos, a excepción de los ensayos donde la concentración de calcio en el influente es elevada, se han obtenido difractogramas similares a los mostrados en la Figura 3.15, confirmando así que en todos ellos ha precipitado estruvita.

3.5.2.2.1. Influencia de la temperatura en la estructura cristalina de la estruvita

Para comprobar si las altas temperaturas afectaban a la estructura cristalina de la estruvita, lo que interesaría desde el punto de vista de secado del producto una vez obtenido, parte de los cristales recogidos en el ensayo E13 se secaron al aire, como normalmente se hacía para el resto de los ensayos, mientras que otra parte, se secaron en la estufa a 105°C. Ambos sólidos se analizaron por difracción de Rayos X.

La Figura 3.16 muestra el espectro de difracción de Rayos X de los sólidos recogidos al finalizar el ensayo E13 y secados al aire. En la Figura 3.17 se muestra el difractograma de Rayos X de la misma muestra de sólidos pero esta vez secados en la estufa a 105°C. Se observa que en el espectro de los sólidos secados en la estufa aparece un pico muy acusado en un valor del ángulo 2-theta de 10 grados, pico que no existe en el patrón de estruvita. Además, este espectro tampoco muestra todos los picos típicos de la estruvita, como por ejemplo los comprendidos entre 14 y 17 grados.

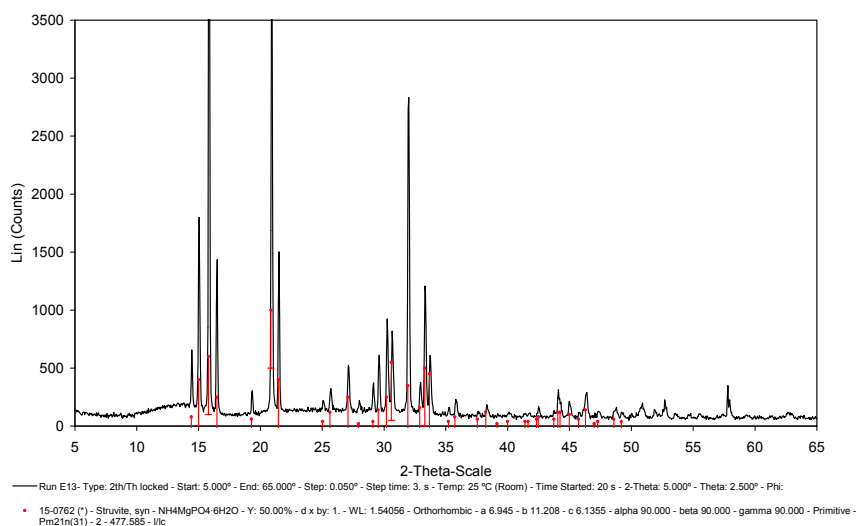


Figura 3.16 Espectro de difracción de Rayos X obtenido para una muestra de los cristales del ensayo E13 secados al aire

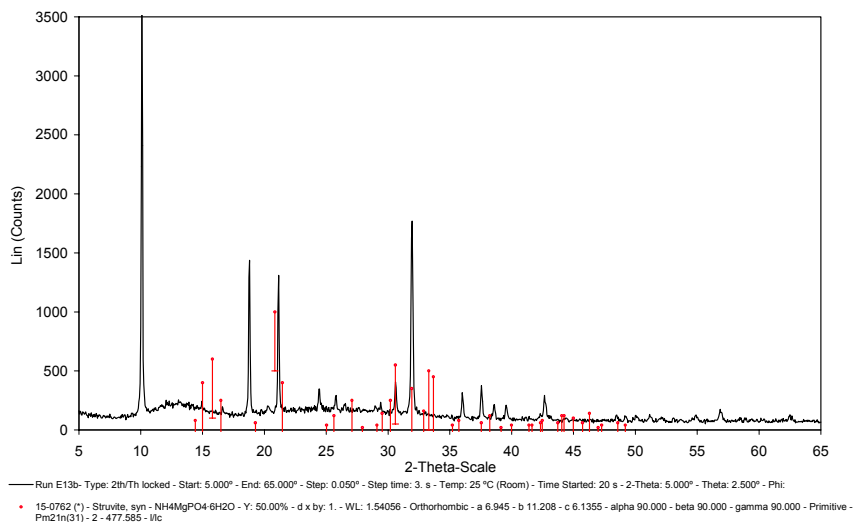


Figura 3.17 Espectro de difracción de Rayos X obtenido para una muestra de los cristales del ensayo E13 secados en la estufa a 105°C

3.5.3. Control de pH

En este apartado se muestran los perfiles de pH obtenidos en algunos ensayos. Estos perfiles reflejan la eficacia del algoritmo de control desarrollado.

En las Figuras 3.18, 3.19 y 3.20 se muestra la diferencia entre los perfiles de pH obtenidos en un ensayo realizado con un control manual de pH (ensayo E2) y en dos ensayos en los que el pH fue controlado mediante el algoritmo de control basado en lógica difusa descrito en el apartado 3.4 (ensayos E13 y E16).

El perfil de pH del ensayo E2 (Figura 3.18) muestra la dificultad de mantener el pH en el valor fijado como valor de consigna (8,7) mediante un control manual. En estos casos (ensayos E1-E4) fue necesario variar continuamente y de forma manual el caudal de hidróxido sódico para mantener el pH. Fue prácticamente imposible obtener un perfil constante de pH, alcanzando valores por encima y por debajo del valor de consigna.

El hecho de no trabajar al valor de pH fijado presenta varios inconvenientes. Por una parte, un pH inferior al deseado puede llegar a limitar el proceso de precipitación de estruvita (ver apartado 1.9.1). Por otro lado, valores elevados de pH pueden provocar una sobresaturación excesiva, lo que daría lugar a la formación de cristales de estruvita muy pequeños que podrían perderse con el efluente del reactor. También puede llevar consigo un consumo innecesario de reactivo en el caso de que el ajuste de pH se realice con NaOH. Además de todo esto, en el caso concreto de este estudio, al ser el pH uno de los parámetros de estudio, un mal control del mismo imposibilita obtener conclusiones de la influencia de este parámetro sobre el proceso.

Por todas estas razones, se consideró apropiado emplear un algoritmo de control de pH. Después de 4 ensayos en los que el pH fue controlado manualmente, se tenía el conocimiento suficiente de la respuesta del sistema frente a la adición de hidróxido sódico, necesario para poder desarrollar el algoritmo de control de lógica difusa. Tal y como se ha comentado en el apartado 3.4, para desarrollar un control difuso sólido es necesario disponer del conocimiento del proceso adquirido por el ingeniero.

Los perfiles de pH obtenidos en todos los ensayos con control difuso de pH son similares a los mostrados en la Figura 3.19 y en la Figura 3.20. En ellas se observa que fue posible mantener el pH en el valor deseado en todo momento, con la mínima intervención de la persona responsable de la planta.

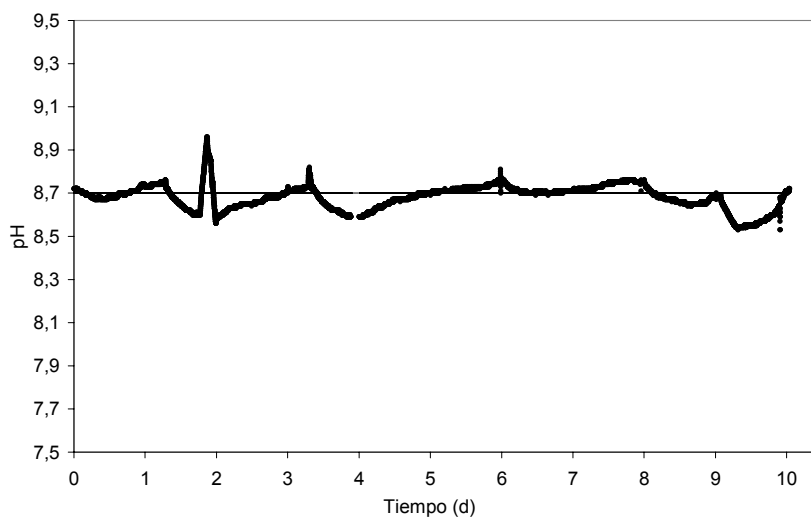


Figura 3.18 Perfil de pH en el ensayo E2 (pH consigna = 8,7), control manual

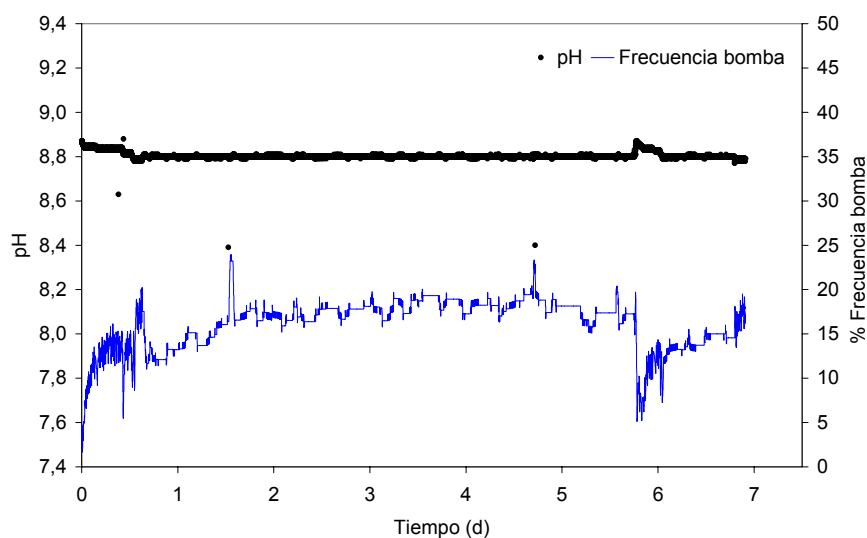


Figura 3.19 Perfil de pH en el ensayo E13 (pH consigna = 8,8), controlador basado en lógica difusa. Acción del controlador

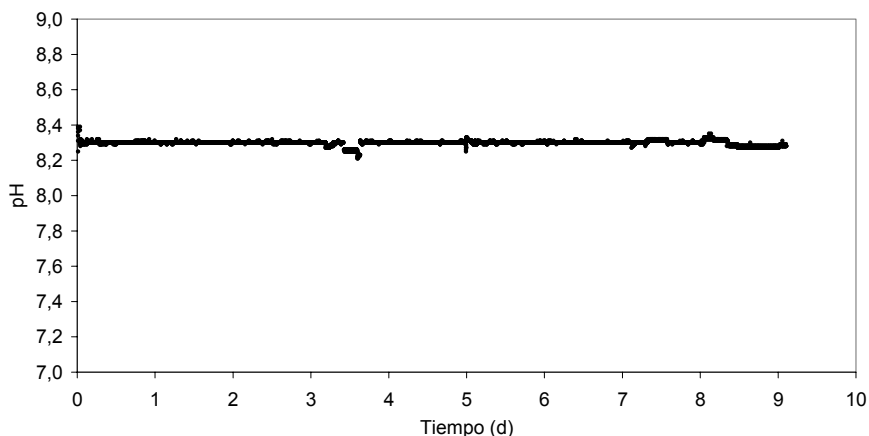


Figura 3.20 Perfil de pH en el ensayo E16 (pH consigna = 8,3), controlador basado en lógica difusa

Como se puede observar en la Figura 3.19, entre el quinto y sexto día del ensayo, se produjo un pequeño aumento del pH debido a un fallo del agitador. El controlador de lógica difusa actuó con un tiempo de respuesta corto llevando el pH al valor fijado como "set point". Durante el desarrollo de todos los ensayos realizados se observó que cualquier variación en las variables del proceso o cualquier pequeño fallo mecánico, como el del agitador mencionado anteriormente, daban lugar a perturbaciones en el pH. El "software" basado en la lógica difusa fue capaz de reducir estas perturbaciones mediante la variación del porcentaje en la frecuencia de impulsión de la bomba, haciéndolas casi imperceptibles en el perfil de pH.

En la Figura 3.19 también se ha representado el porcentaje de la frecuencia de la bomba con la intención de observar la acción del controlador. Durante el primer y el cuarto día, aparecieron dos valores anómalos del pH debido a fallos de la sonda. Se observa que el controlador actúa para compensar esos valores pequeños de pH produciendo dos picos en el perfil de la frecuencia de la bomba.

Desde el punto de vista industrial, la aplicación del algoritmo de control de pH supondría, como ya se ha apuntado, además de mejorar los problemas previamente citados, una mejor gestión en el consumo de reactivos (hidróxido sódico), ya que este sería dosificado en la medida justa sin necesidad de inversión de tiempo por parte del operador de la planta.

3.5.4. Definición de las eficiencias del proceso

Uno de los principales objetivos de este trabajo es estudiar la extensión de la precipitación de fósforo en forma de estruvita en función de ciertos parámetros que pueden afectarle. Además de esto, y desde el punto de vista de la recuperación de fósforo, interesa que los cristales obtenidos sean retenidos en el reactor y no se escapen con el efluente del mismo. Así, no solo

importará la eficiencia del proceso desde el punto de vista termodinámico, eficiencia de precipitación, sino la eficiencia desde el punto de vista de crecimiento de los cristales, eficiencia de recuperación.

De esta forma, se han definido dos tipos de eficiencias en base al fósforo precipitado o recuperado. Las eficiencias de precipitación y recuperación se calculan por medio de las Ecuaciones 3.20 y 3.21, respectivamente.

$$E. \text{Precipitación} = \frac{P - \text{PO}_{4\text{in}} - P - \text{PO}_{4\text{ef}}}{P - \text{PO}_{4\text{in}}} \cdot 100 \quad \text{Ecuación 3.20}$$

$$E. \text{Recuperación} = \frac{P_{\text{tin}} - P_{\text{tef}}}{P_{\text{tin}}} \cdot 100 \quad \text{Ecuación 3.21}$$

donde: P_t y $P\text{-PO}_4$ son la concentración de fósforo total y soluble respectivamente, y los subíndices in y ef indican las corrientes influente y efluente del reactor respectivamente.

Hay que tener en cuenta que en las soluciones alimento empleadas no hay ningún sólido precipitado por lo que en este caso la concentración de fósforo total (P_t) y de fósforo soluble ($P\text{-PO}_4$) a la entrada del reactor es la misma.

Para el cálculo de las eficiencias se han empleado los valores promedio mostrados en la Tabla 3.9.

Tal y como ya se ha comentado, la eficiencia de precipitación (Ecuación 3.20) representa la eficiencia del proceso desde un punto de vista termodinámico, asumiendo que la sobresaturación puede ser completamente consumida, es decir, que se llega al equilibrio termodinámico. La eficiencia de recuperación (Ecuación 3.21) tiene en cuenta tanto la eficiencia de precipitación como la eficiencia de crecimiento del cristal, considera la eventual pérdida de cristales finos con el efluente, y representa la eficiencia global del proceso. Por lo tanto, cuanto más grandes sean los cristales de estruvita formados, menos cristales se perderán con el efluente del reactor y más se parecerán ambas eficiencias.

3.5.5. Eficiencia de precipitación de fósforo en forma de estruvita

La fuerza impulsora de toda cristalización es la sobresaturación. Es este parámetro el que gobernará fundamentalmente el grado de precipitación de fósforo en forma de estruvita alcanzado dentro de una solución. No obstante, a la hora de trabajar con aguas residuales, interesará observar los parámetros que pueden modificar esta sobresaturación, algunos de los cuales vendrán impuestos por las propias soluciones y otros, en cambio, podrán ser fácilmente ajustados.

En este apartado se estudia la influencia individual de determinados parámetros sobre la precipitación de fósforo en forma de estruvita. Estos parámetros son:

- pH
- relaciones molares Mg/P y N/P de la solución influente al reactor
- presencia de calcio en la solución influente al reactor
- tiempo de retención hidráulico del reactor

A la vez que se presentan los resultados para la eficiencia de precipitación se mostrarán, además, los resultados obtenidos para la eficiencia de recuperación en función de los citados parámetros. No obstante, su estudio se realizará en mayor detalle en el apartado 3.5.7, en el que también se mostrará la influencia global de la sobresaturación en ambas eficiencias.

3.5.5.1. Influencia del pH

Aunque la concentración de iones hidrógeno (H^+) no interviene directamente en la ecuación del producto de solubilidad (K_{sMAP}) de la estruvita (Ecuación 1.40), la precipitación de estruvita es altamente dependiente del pH ya que la especiación tanto del NH_4^+ como del PO_4^{3-} dependen del mismo. Cuando el pH aumenta de 7 a 9, el porcentaje de nitrógeno amoniacal total presente como NH_4^+ disminuye del 99% al 64%. En el mismo intervalo de pH, la fracción total de fósforo presente en forma del anión PO_4^{3-} aumenta 250 veces (Stumm y Morgan, 1996).

La influencia del pH sobre la precipitación de estruvita se ha estudiado a través de las eficiencias de precipitación de fósforo obtenidas para cada uno de los pH ensayados. En concreto, para realizar este estudio se han llevado a cabo 11 ensayos.

El intervalo de pH ensayado ha sido de 8,2 a 9,5. Es necesario buscar un equilibrio entre eficiencia de precipitación/recuperación de fósforo y gasto de reactivo, NaOH. Además, hay que tener en cuenta que no solo por el gasto de reactivo es interesante trabajar a pH bajos, sino porque de esta forma se reducen los efectos negativos de un pH alto, si el efluente de cristalización va a ser vertido o recirculado a cabeza de planta, y los problemas de volatilización de NH_3^+ .

En la Tabla 3.12 se resumen las condiciones de operación y las eficiencias de precipitación y de recuperación de fósforo alcanzadas en estos ensayos, calculadas según la Ecuación 3.20 y la Ecuación 3.21 respectivamente. En esta tabla se observa que el único parámetro que varía entre ensayo y ensayo es el pH, el resto de condiciones de operación permanecen prácticamente constantes entre ellos. El tiempo de retención hidráulico (TRH) se ha calculado en base a todo el volumen del reactor (20,55 l) según la Ecuación 3.22.

$$TRH = \frac{V_{\text{reactor}}}{Q_{\text{in}}}$$

Ecuación 3.22

siendo V_{reactor} el volumen total del reactor y Q_{in} el caudal de entrada al reactor, calculado como suma de los caudales de las corrientes de entrada.

Ensayo	Condiciones de operación						Eficiencia	
	Mg/P (molar)	N/P (molar)	Ca/P (molar)	Ca/Mg (molar)	pH	TRH (h)	Recuperación (%)	Precipitación (%)
E1	1,0	1,7	0,0	0,0	8,7	10,8	63,5	66,0
E3	0,9	1,8	0,0	0,0	8,5	10,6	54,4	60,8
E11	1,0	1,8	0,1	0,1	8,6	10,7	62,2	63,6
E12	0,9	1,7	0,0	0,0	8,8	11,0	58,2	60,0
E13	0,9	1,8	0,1	0,1	8,8	10,8	61,9	67,0
E14	1,0	1,8	0,0	0,0	8,9	11,1	68,8	70,4
E15	0,9	1,7	0,0	0,0	8,4	10,9	57,6	59,3
E16	0,9	1,8	0,0	0,0	8,3	10,7	50,9	51,5
E17	0,9	1,8	0,0	0,1	8,2	11,0	37,3	39,0
E22	0,9	1,7	0,0	0,0	9,5	10,5	73,5	73,3
E23	0,9	1,6	0,0	0,0	9,5	10,3	76,1	77,0

Tabla 3.12 Condiciones de operación. Ensayos variando el pH de operación

En la Figura 3.21 están representadas las eficiencias de precipitación y de recuperación de fósforo obtenidas en cada ensayo en función del pH.

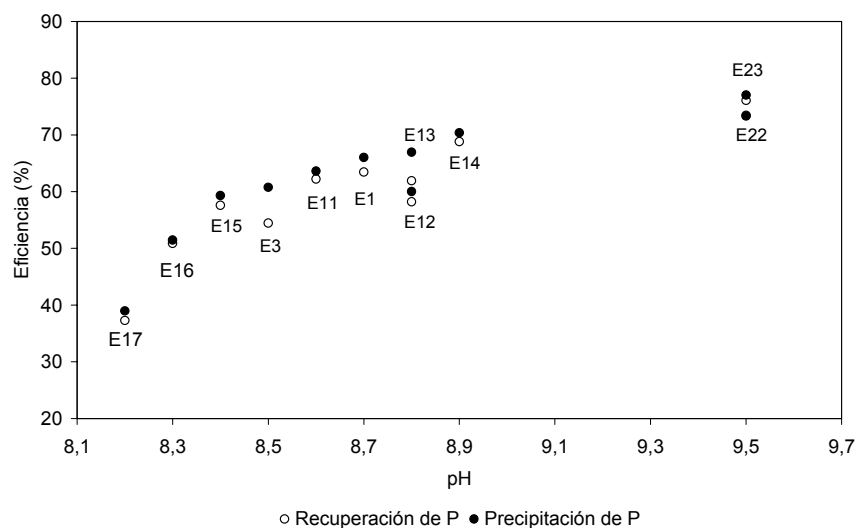


Figura 3.21 Eficiencias de precipitación y recuperación de fósforo en forma de estruvita en función del pH

Según la figura anterior, a medida que aumenta el pH se mejora tanto la eficiencia de precipitación de fósforo en forma de estruvita como la eficiencia de recuperación.

Los ensayos E22 y E23 se realizaron en las mismas condiciones como se muestra en la Tabla 3.12. Sin embargo, la eficiencia de precipitación obtenida en el ensayo E22 es inferior a la

obtenida en el ensayo E23. En el ensayo E22, como se puede apreciar en la Figura 3.22, gran parte de los sólidos quedaron precipitados, adheridos, a las paredes del reactor y del agitador, lo que en lengua anglosajona recibe el nombre de “fouling”. Al producirse este fenómeno se disminuye la concentración de sólidos en la zona de reacción capaces de consumir la sobresaturación existente. La superficie específica de sólido disponible para consumir la sobresaturación disminuye, disminuyendo así la precipitación. Esto puede explicar la baja eficiencia de precipitación obtenida en este ensayo. Se observa de esta forma, que a unas mismas condiciones de operación, el hecho de que los sólidos no precipiten en suspensión sino sobre distintos elementos del reactor, disminuye la eficiencia del proceso.

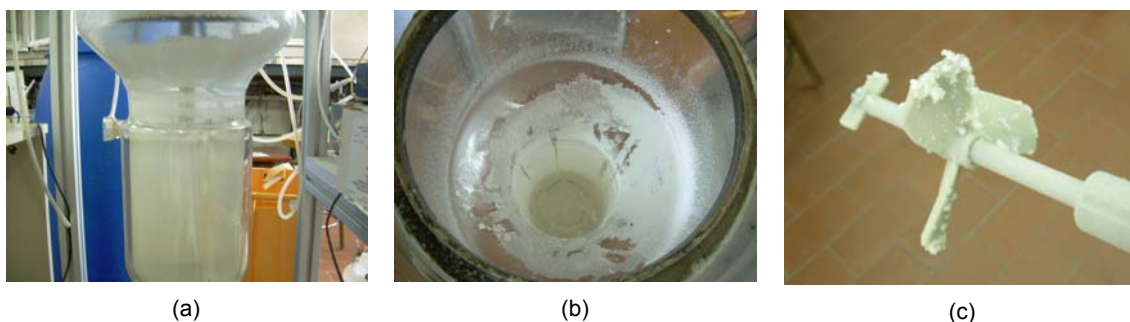


Figura 3.22 Reactor de cristalización una vez finalizado el ensayo E22: a) vista frontal del reactor, b) vista interior del reactor, c) agitador

En el ensayo E17 ($\text{pH} = 8,2$) los sólidos precipitados quedaron pegados al eje del agitador y en las paredes del reactor. De hecho no se pudieron recoger sólidos al finalizar el ensayo, provocando el mismo efecto negativo sobre la eficiencia de precipitación que en el ensayo E22. Lo mismo ocurrió en el ensayo E12.

3.5.5.1.1. *Sensibilidad del proceso de precipitación*

En este apartado se analiza en mayor detalle el transcurso de un ensayo. En concreto, en el ensayo E1 se produjeron una serie de fallos que lo hacen interesante para analizar cómo reacciona el sistema ante ellos. El perfil de pH obtenido durante este ensayo, así como el de concentraciones de P_t , P-PO_4 y Mg^{2+} en el efluente con el tiempo se representan en la Figura 3.23.

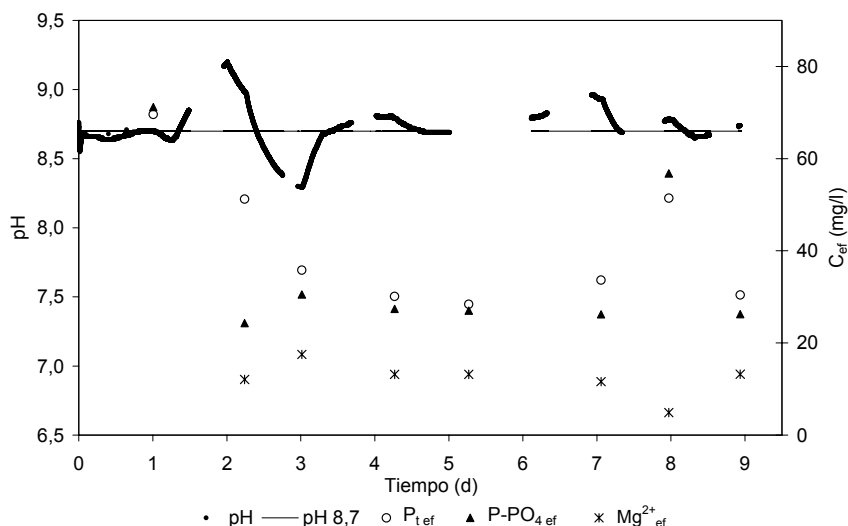


Figura 3.23 Perfil del pH y de P_t, P-PO₄ y Mg²⁺ en el efluente para el ensayo E1

En este ensayo se ha considerado que el estado estacionario se había alcanzado en el quinto día de operación. Del día 7 al 8 se produjo un fallo en la planta piloto que hizo que no entrara nada de magnesio al reactor durante unas horas. Tal y como se observa en la Figura 3.23, el análisis del efluente posterior a ese fallo muestra una elevada concentración de fósforo en el efluente. Al no entrar suficiente magnesio la precipitación de fósforo estaba limitada, lo que aumentó su concentración en el efluente. Como puede observarse, el proceso es muy sensible a cualquier variación que se produzca en las condiciones de operación.

La disminución de la concentración de fósforo soluble de los días 5 a 7, cuando se consideraba que ya se había alcanzado el estado estacionario, es debido al aumento de pH como se muestra en la gráfica.

3.5.5.2. Influencia de las concentraciones relativas de los tres iones implicados

3.5.5.2.1. Influencia de la relación molar Mg/P

El intervalo estudiado de la relación molar Mg/P ha sido de entre 0,8 y 1,1. Trabajar a concentraciones de magnesio superiores a la necesaria estequiométricamente para la precipitación de estruvita es económicamente desfavorable, por lo que no se ha considerado oportuno estudiar la influencia de este parámetro a valores más allá de 1,1. Por otra parte, sí se ha considerado interesante trabajar a concentraciones de magnesio tales que este ion fuera el limitante de la reacción, lo que puede ocurrir cuando se trabaja con los sobrenadantes generados en un proceso de digestión anaerobia. Se pretende llegar a un equilibrio entre gasto de reactivo y rendimiento obtenido.

El procedimiento seguido en este caso es el mismo que para el estudio de la influencia del pH. Se realizaron 5 ensayos en total en los que el único parámetro que se varió fue la relación molar Mg/P en la corriente de entrada al reactor. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3.13.

Ensayo	Condiciones de operación						Eficiencia	
	Mg/P (molar)	N/P (molar)	Ca/P (molar)	Ca/Mg (molar)	pH	TRH (h)	Recuperación (%)	Precipitación (%)
E1	1,0	1,7	0,0	0,0	8,7	10,8	63,5	66,0
E5	1,1	1,8	0,0	0,0	8,7	10,2	67,8	70,3
E6	0,8	1,8	0,0	0,1	8,7	11,0	58,1	60,3
E7	1,1	1,8	0,1	0,1	8,7	10,7	68,6	69,2
E8	1,0	1,8	0,0	0,0	8,7	10,7	66,0	66,6

Tabla 3.13 Condiciones de operación. Ensayos variando la relación molar Mg/P

En la Figura 3.24 están representadas las eficiencias de recuperación y precipitación de fósforo obtenidas en cada ensayo en función de la relación molar Mg/P. En esta figura se observa que al aumentar la relación molar Mg/P aumentan tanto la eficiencia de precipitación como la de recuperación. El aumento de la relación Mg/P a un mismo pH reduce la concentración de fósforo soluble en el efluente, aumentando así la eficiencia de precipitación para una misma concentración de fósforo influente. Esto es consistente con las predicciones de la termodinámica si se considera la ecuación para el producto de solubilidad (de concentraciones) de la estruvita (Ecuación 1.40).

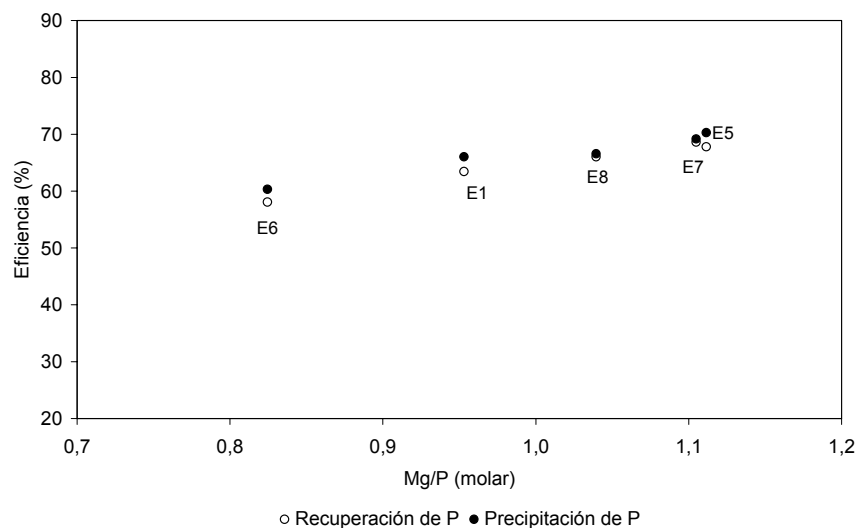


Figura 3.24 Eficiencias de precipitación y recuperación de fósforo en forma de estruvita en función de la relación molar Mg/P

En el ensayo E8 se produjo “fouling” sobre las paredes del reactor y en el agitador, que tal y como se ha comentado previamente puede perjudicar a la precipitación disminuyendo la cantidad de precipitado formado.

Los ensayos E7 y E5, realizados en las mismas condiciones, muestran la reproducibilidad de los ensayos (eficiencias de precipitación del 69,2 y 70,3% respectivamente).

3.5.5.2.2. Influencia de la relación molar N/P

En todos los ensayos realizados se ha trabajado con una concentración en exceso de amonio. Esto pretende simular las concentraciones de amonio típicas de un sobrenadante de un fango digerido anaeróbicamente. En la segunda parte de este trabajo se trabajará con estos sobrenadantes. El intervalo estudiado de la relación molar N/P ha sido de 1,5 a 2,4.

Los resultados de los 5 ensayos que se realizaron en este caso se muestran en la Tabla 3.14.

Ensayo	Condiciones de operación						Eficiencia	
	Mg/P (molar)	N/P (molar)	Ca/P (molar)	Ca/Mg (molar)	pH	TRH (h)	Recuperación (%)	Precipitación (%)
E1	1,0	1,7	0,0	0,0	8,7	10,8	63,5	66,0
E2	0,9	2,4	0,0	0,0	8,7	10,5	74,7	81,4
E4	0,9	1,5	0,0	0,0	8,5	10,9	53,2	57,2
E9	0,9	2,1	0,5	0,6	8,7	10,6	66,5	75,7
E10	0,9	2,2	0,1	0,1	8,7	10,7	66,8	68,1

Tabla 3.14 Condiciones de operación. Ensayos variando la relación molar N/P

Al igual que con los otros dos parámetros estudiados (pH, razón molar Mg/P), un aumento en la razón molar N/P en la corriente que entra al reactor mejora tanto la eficiencia de precipitación de fósforo como la de recuperación (Figura 3.25).

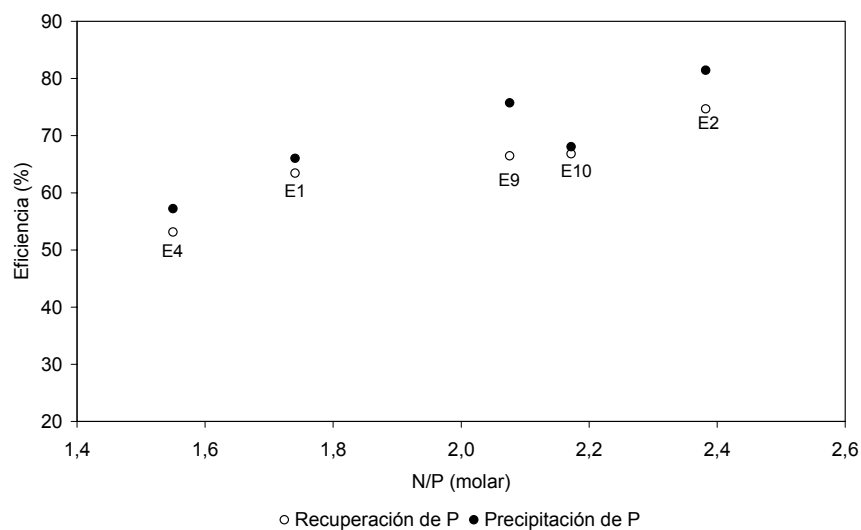


Figura 3.25 Eficiencias de precipitación y recuperación de fósforo en forma de estruvita en función de la relación molar N/P

Se puede observar que dos ensayos no siguen la tendencia esperada, el E9 y el E10. En el ensayo E9 el agua con la que se preparó la solución alimento presentaba una alta concentración de calcio. Esta solución alimento se preparó con agua descalcificada, pero un problema con la unidad de descalcificación provocó esta entrada de calcio. Debido a esto, la precipitación de fósforo fue mayor a la esperada, ya que este elemento no solo precipitó en forma de estruvita si no que también lo hizo en forma de algún fosfato cálcico. En cambio, en el ensayo E10, se ha obtenido una eficiencia de precipitación inferior a la esperada. En este ensayo parte de los sólidos precipitados quedaron pegados a las paredes del reactor, tal y como ha ocurrido en los ensayos (E8, E12, E17 y E22) comentados en los apartados 3.5.5.1 y 3.5.5.2, lo que ha disminuido la eficiencia de precipitación.

En el ensayo E4 se trabajó a un pH inferior al resto de ensayos (de 8,5 a 8,7), no obstante, se ha incluido dentro de este estudio. Las eficiencias que se deberían haber obtenido para este ensayo si se hubiera trabajado a pH 8,7 deberían haber sido superiores, debido a la ya mostrada influencia del pH en la eficiencia de precipitación de estruvita.

3.5.5.3. *Influencia del tiempo de retención hidráulico*

Para estudiar la influencia del tiempo de retención hidráulico (TRH) sobre la precipitación de estruvita se han realizado tres ensayos. Las condiciones de operación de estos ensayos se resumen en la Tabla 3.15. El intervalo del tiempo de retención hidráulico estudiado ha sido entre 2 y 11 horas. Se observó que con un TRH de 11 horas ya era suficiente para alcanzar el estado estacionario, por lo que se decidió no trabajar a tiempos mayores ya que tiempos de retención hidráulicos elevados no suelen desearse desde el punto de vista industrial. El TRH mostrado en la Tabla 3.15 está referido a todo el volumen del reactor (Ecuación 3.22).

La disminución del tiempo de retención hidráulico se realizó aumentando el caudal de la solución de fosfato y amonio que entraba al reactor.

Ensayo	Condiciones de operación						Eficiencia	
	Mg/P (molar)	N/P (molar)	Ca/P (molar)	Ca/Mg (molar)	pH	TRH (h)	Recuperación (%)	Precipitación (%)
E14	1,0	1,8	0,0	0,0	8,9	11,1	68,8	70,4
E18	0,9	1,7	0,0	0,0	8,9	5,4	68,2	69,8
E20	0,9	1,8	0,3	0,0	8,9	2,1	69,7	71,4

Tabla 3.15 Condiciones de operación. Ensayos variando el TRH

En la Figura 3.26 están representadas las eficiencias de precipitación y recuperación de fósforo para los distintos tiempos de retención hidráulicos ensayados en el reactor.

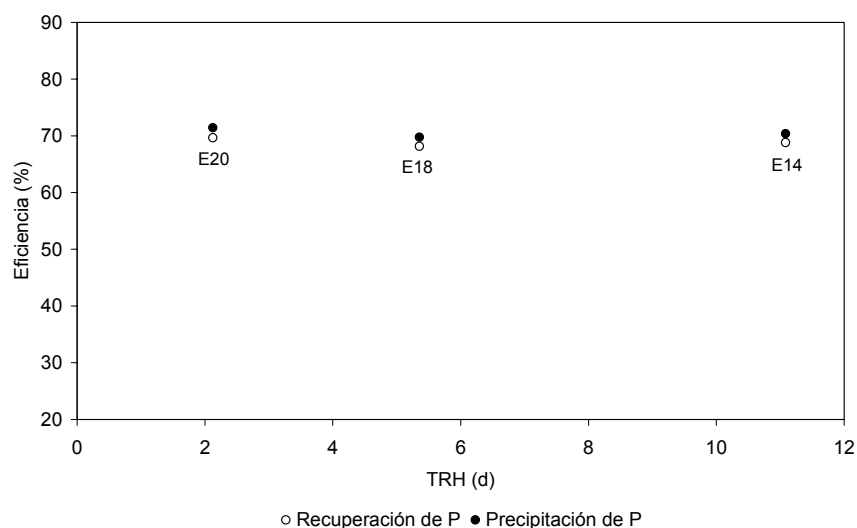


Figura 3.26 Eficiencias de precipitación y recuperación de fósforo en forma de estruvita en función del TRH

Según muestra la Figura 3.26 el tiempo de retención hidráulico en el reactor no tiene influencia sobre la eficiencia del proceso, ni en la de precipitación ni en la de recuperación. Estos resultados están de acuerdo con el trabajo realizado por Wilsenach y col., (2007). Münch y Barr (2001) también encontraron en su trabajo que la concentración de fósforo soluble en el efluente de su reactor era independiente del TRH utilizado en sus ensayos, 2-8 horas.



Figura 3.27 Aspecto del reactor después de realizar el ensayo E18 y una vez vaciado



Figura 3.28 Aspecto del reactor después de realizar el ensayo E20 y una vez vaciado

En los dos ensayos realizados a un tiempo de retención hidráulico bajo, 5,4 y 2,1 horas, se observó una acumulación de sólidos en las paredes del reactor, en el agitador y en los tubos de entrada de reactivos. Esto se puede apreciar en la Figura 3.27 y en la Figura 3.28. Esta acumulación de sólidos fue visualmente distinta a la descrita como “fouling” en esta tesis. En lugar de un recubrimiento fuerte, una costra dura de cristales sobre las superficies en el caso

de “fouling”, aquí se observó una especie de aglomeración de sólidos, más débilmente unidos a las superficies. A pesar de esto, la concentración de sólidos en la zona de reacción fue muy elevada en comparación con los ensayos con “fouling”, ya que la cantidad de sólidos formados por unidad de tiempo es mayor cuanto menor es el TRH.

3.5.5.4. Influencia de los iones Ca^{2+}

En presencia de calcio, la formación de estruvita se puede ver reducida por la precipitación del fósforo con el calcio dando lugar a la formación de fosfatos de calcio. Las condiciones de operación de los ensayos realizados para estudiar la influencia de calcio en la precipitación de estruvita se muestran en la Tabla 3.16. En la Figura 3.29 se representan las eficiencias de precipitación y de recuperación de fósforo obtenidas en función de la relación molar Ca/Mg influente.

Ensayo	Condiciones de operación						Eficiencia	
	Mg/P (molar)	N/P (molar)	Ca/P (molar)	Ca/Mg (molar)	pH	TRH (h)	Recuperación (%)	Precipitación (%)
E6	0,8	1,8	0,0	0,1	8,7	11,0	58,1	60,3
E9	0,9	2,1	0,5	0,6	8,7	10,6	66,5	75,7
E19	0,9	1,7	0,9	1,0	8,7	10,8	76,7	85,8
E21	0,9	1,7	1,6	1,8	8,7	10,4	91,7	93,4

Tabla 3.16 Condiciones de operación. Ensayos variando la relación molar Ca/Mg

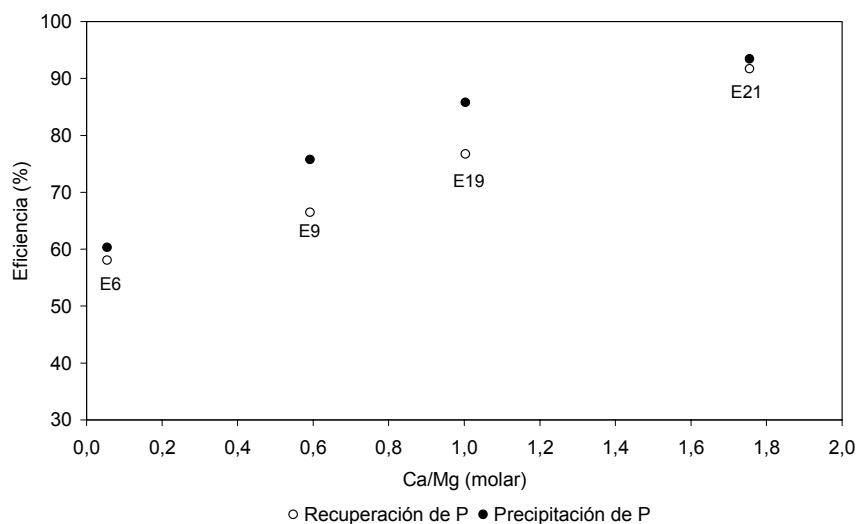


Figura 3.29 Eficiencias de precipitación y de recuperación de fósforo en función de la relación molar Ca/Mg

Tal y como se muestra en la Figura 3.29, al aumentar la relación molar Ca/Mg aumenta tanto la eficiencia de precipitación como la eficiencia de recuperación de fósforo, aunque en este caso como estruvita o como algún fosfato cálcico.

En comparación con los ensayos mostrados hasta ahora, las diferencias entre las eficiencias de precipitación y de recuperación son más acusadas en los ensayos realizados en presencia de calcio, lo que parece indicar una mayor formación de cristales finos que en el resto. Esto se comentará con mayor detalle en el apartado 3.5.7.4.

3.5.5.4.1. Precipitados formados en presencia de calcio

Para poder analizar los sólidos que se han formado en los ensayos con alta concentración de calcio en el influente, se han analizado los milimoles que precipitan de P-PO₄, N-NH₄ y Mg²⁺ por litro de solución influente, una vez alcanzando el estado estacionario, mediante las Ecuaciones 3.17, 3.18 y 3.19 respectivamente. Los milimoles que precipitan de Ca²⁺ por litro de solución influente se calculan mediante la Ecuación 3.23.

$$\text{Ca}^{2+}_{\text{prec}} = \text{Ca}^{2+}_{\text{in}} - \text{Ca}^{2+}_{\text{ef}}$$

Ecuación 3.23

En la Tabla 3.17 se muestran los resultados obtenidos. Los valores de P-PO₄, N-NH₄, Mg²⁺ y Ca²⁺ en el influente y efluente del reactor empleados para realizar estos cálculos son los que se muestran en la Tabla 3.9.

Ensayo	P-PO ₄ prec (mmol/l)	N-NH ₄ prec (mmol/l)	Mg ²⁺ prec (mmol/l)	Ca ²⁺ prec (mmol/l)
E6	1,6	1,8	1,5	-
E9	1,9	2,4	1,2	1,0
E19	2,1	0,6	0,8	1,7
E21	2,4	0,4	0,3	3,3

Tabla 3.17 Precipitación en milimoles por litro de solución tratada de P-PO₄, N-NH₄, Mg²⁺ y Ca²⁺ una vez alcanzado el estado estacionario

Como se observa en esta tabla, para los ensayos E9, E19 y E21, la eliminación de magnesio y fósforo no ha sido equimolar, observándose una mayor eliminación de este último elemento. Además, se observa una eliminación de iones calcio confirmando así la precipitación de algún fosfato cálcico.

Entre los posibles precipitados de calcio que pueden aparecer en las soluciones con las que se ha trabajado se encuentran:

- carbonatos de calcio
- fosfatos de calcio

En cuanto al carbonato de calcio, este puede formarse dando lugar a tres estructuras cristalinas diferentes: calcita, aragonita y vaterita, siendo la calcita la más estable termodinámicamente a temperatura y presión atmosférica, tal y como ha sido comentado en la introducción. No obstante, aquí no se ha considerado la calcita como posible precipitado debido a las concentraciones que se tienen de Mg^{2+} y PO_4^{3-} en todos los ensayos. Su velocidad de formación está muy influenciada por la presencia de magnesio, hierro y fosfatos (Meyer, 1984; House, 1987; Plant y House, 2002), disminuyendo su velocidad de formación y aumentando su solubilidad. Además, el análisis por difracción de Rayos X del precipitado confirma la no presencia de calcita en ninguno de los tres ensayos realizados con calcio. En la Figura 3.30 y en la Figura 3.31 se muestran los difractogramas de Rayos X obtenidos para los sólidos de los ensayos E19 y E21, respectivamente, junto con el patrón de calcita.

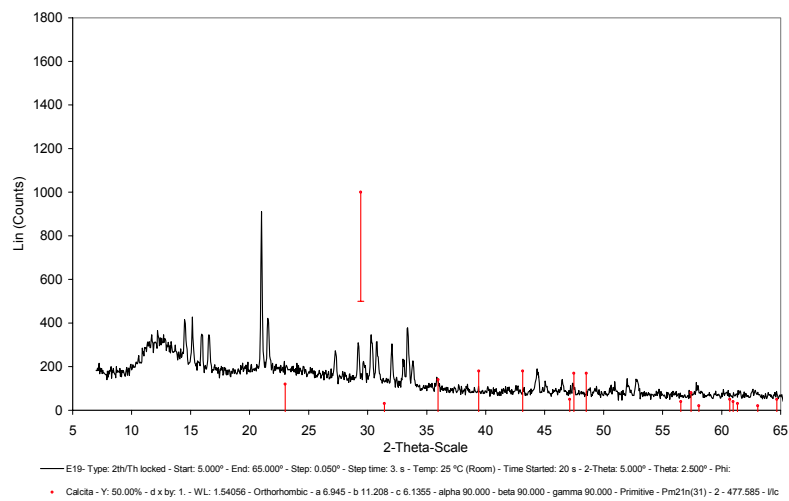


Figura 3.30 Difractograma de Rayos X del sólido recogido en el ensayo E19 (Ca/Mg=1,0). Patrón de calcita

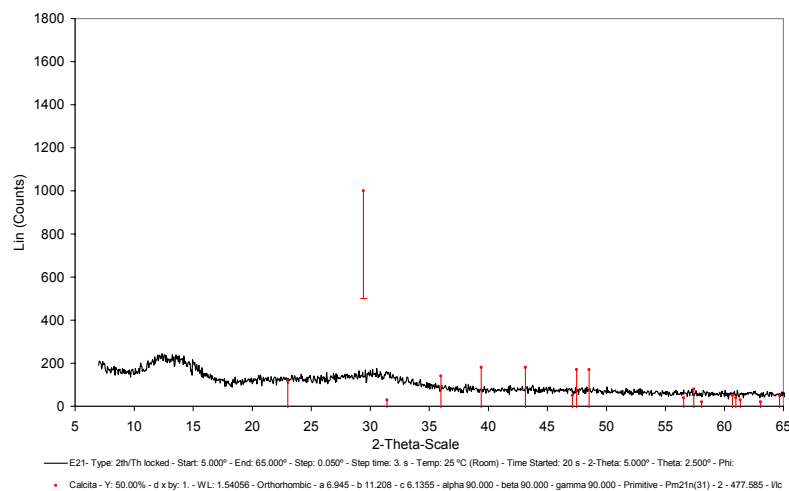


Figura 3.31 Difractograma de Rayos X del sólido recogido en el ensayo E21 (Ca/Mg=1,8). Patrón de calcita

Los fosfatos de calcio que se pueden encontrar en una disolución acuosa que contenga iones calcio y fosfato son los resumidos en la Tabla 1.3.

Tomando como base los milimoles precipitados de $P-PO_4$, $N-NH_4$, Mg^{2+} y Ca^{2+} , y la fórmula química de los distintos precipitados de fósforo y calcio (Tabla 1.3), es posible estimar cuál es el fosfato cálcico que ha precipitado en estos ensayos. Asumiendo que todo el magnesio ha precipitado como estruvita, los moles precipitados de magnesio darán los moles de fósforo precipitados como estruvita (P_{MAP}), según la relación molar $Mg:P=1$ de la estruvita. Restando este P_{MAP} a los moles de $P-PO_4$ totales precipitados ($P-PO_{4prec}$) se obtienen los moles de fósforo que han precipitado con el calcio presente en la disolución ($P_{prec Ca}$). A partir de este valor y de los moles de calcio precipitados se obtiene la relación molar Ca/P que contiene el fosfato cálcico formado $(Ca/P)_{sólido}$. Estos resultados se muestran en la Tabla 3.18. En esta tabla también se muestra, en la última columna, el % de fósforo precipitado como estruvita con respecto al fósforo total que ha precipitado para cada ensayo. Este porcentaje se calcula según la Ecuación 3.24.

$$\% P_{MAP} = \frac{Mg_{prec}^{2+}}{P-PO_{4prec}} \cdot 100$$

Ecuación 3.24

Ensayo	$P-PO_4$ prec (mmol/l)	$N-NH_4$ prec (mmol/l)	Mg^{2+} prec (mmol/l)	Ca^{2+} prec (mmol/l)	P_{MAP} (mmol/l)	$P_{prec Ca}$ (mmol/l)	$(Ca/P)_{sólido}$ (molar)	P_{MAP} (%)
E6	1,6	1,8	1,5	-	1,5	0,1	-	93
E9	1,9	2,4	1,2	1,0	1,2	0,7	1,5	64
E19	2,1	0,6	0,8	1,7	0,8	1,3	1,4	39
E21	2,4	0,4	0,3	3,3	0,3	2,1	1,5	13

Tabla 3.18 Fósforo precipitado como estruvita. Relación molar Ca/P en el sólido precipitado

Antes de entrar en el análisis del sólido obtenido, se pasa a comentar la influencia de la presencia de calcio sobre la cantidad de estruvita formada. En la Figura 3.32 se ha representado el porcentaje del fósforo total precipitado que lo ha hecho en forma de estruvita en función de la relación molar Ca/Mg en el influente al reactor. Se observa que en todos los casos ha precipitado algo de estruvita. En el caso de ausencia total de calcio, el 93% del fósforo precipitado lo ha hecho con magnesio y amonio. Al trabajar con una relación Ca/Mg de 1,8, ensayo E21, solo un 13% del fósforo precipitado ha dado lugar al mineral estruvita. Se observa, que al aumentar la cantidad de calcio que entra al reactor, disminuye la cantidad de estruvita formada.

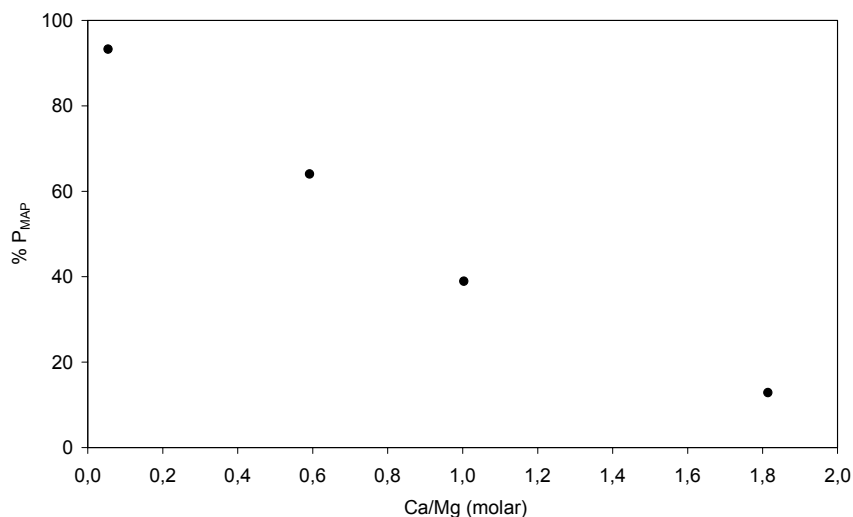


Figura 3.32 Porcentaje del fósforo total precipitado que lo ha hecho en forma de estruvita

Volviendo a la relación molar Ca/P de los sólidos formados (Tabla 3.18) se observa que ha tomado valores de 1,5, 1,4 y 1,5 en los ensayos E9, E19 y E21 respectivamente. Según estas relaciones el precipitado formado podría ser ACP, TCP (Ca/P=1,5) u OCP (Ca/P=1,33).

A pesar de ser la hidroxiapatita (HAP) la fase más estable termodinámicamente, su formación suele estar precedida de una serie de precursores como pueden ser ACP, OCP y DCPD. Esto está regido por la ley de Ostwald según la cual las fases que primero se forman son las menos estables termodinámicamente. Van Kemenade y Bruyn (1987), en una revisión bibliográfica sobre la precipitación de fosfatos de calcio, comentan que a un pH comprendido entre 7,4 y 8,5 y unos niveles de sobresaturación medios y altos, la formación heterogénea de ACP es seguida por la nucleación de OCP para dar lugar posteriormente a HAP. Además, hay que tener en cuenta que la evolución de ACP a la forma termodinámicamente más estable, HAP, se ha observado que requiere de un tiempo y que a su vez depende del pH (Tabla 3.19), siendo este de una hora para un pH de 6,8 hasta de más de 11 horas para un pH igual a 10 (Boskey y Posner, 1974).

pH	Tiempo (min)
6,8	60
7,0	130
7,5	255
8,0	400
9,0	410
10,0	700

Tabla 3.19 Tiempo necesario para una total transformación de fosfato cálcico en HAP en función del pH.

Boskey y Posner (1974) sugieren además que la presencia de iones magnesio reduce la solubilidad del ACP aumentando por lo tanto el tiempo necesario para su transformación a HAP.

No obstante, y a pesar de estas consideraciones, debido a la escasa diferencia de la relación Ca/P entre los distintos fosfatos cálcicos, es muy difícil asegurar cuál ha sido el que se ha formado a partir de los resultados mostrados en la Tabla 3.18. Las relaciones experimentales obtenidas de 1,4 y 1,5 parecen indicar la formación de ACP, TCP y OCP, quedando un poco alejadas de la formación de HAP, a pesar de que según los tiempos de retención en el reactor (los sólidos no son extraídos del reactor durante todo el ensayo) esta transformación debería haber ocurrido.

En las Figuras 3.33, 3.34 y 3.35 se muestran los difractogramas de Rayos X de los sólidos recogidos en los ensayos E6, E19, y E21 respectivamente, junto con los picos característicos para el mineral estruvita. Estos difractogramas se han presentado por orden creciente del valor de la relación molar Ca/Mg a la que se ha trabajado en cada ensayo. Para los ensayos E6 y E19 se observan los picos típicos para la estruvita, confirmando así que este mineral ha precipitado. En cambio, en el ensayo E21 no se observa que haya precipitado estruvita. Esto concuerda con los porcentajes calculados de fósforo precipitado como estruvita mostrados en la Tabla 3.18.

El fosfato cálcico amorfo, ACP, no puede ser detectado por medio de la difracción de Rayos X al no tener una estructura cristalina (van Kemenade y Bruyn, 1987). La ausencia de picos en los difractogramas mostrados es más acusada conforme aumenta la relación Ca/Mg, mostrando que el fosfato cálcico formado no es cristalino. Esto confirma que el sólido formado no es ni TCP ni OCP, por ser cristalinos, sino ACP. El aspecto físico del sólido recogido en los ensayos E19 y E21 era una masa blanquecina sin ninguna apariencia cristalina.

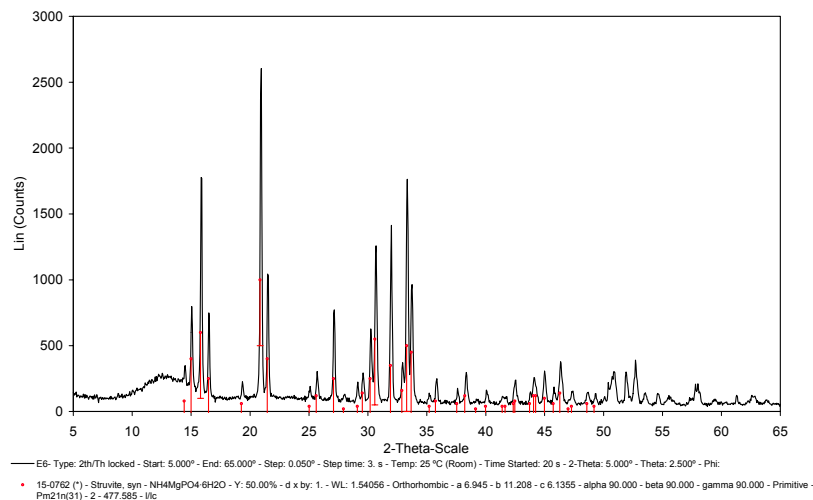


Figura 3.33 Difractograma de Rayos X del sólido recogido en el ensayo E6 (Ca/Mg=0,1). Patrón de estruvita

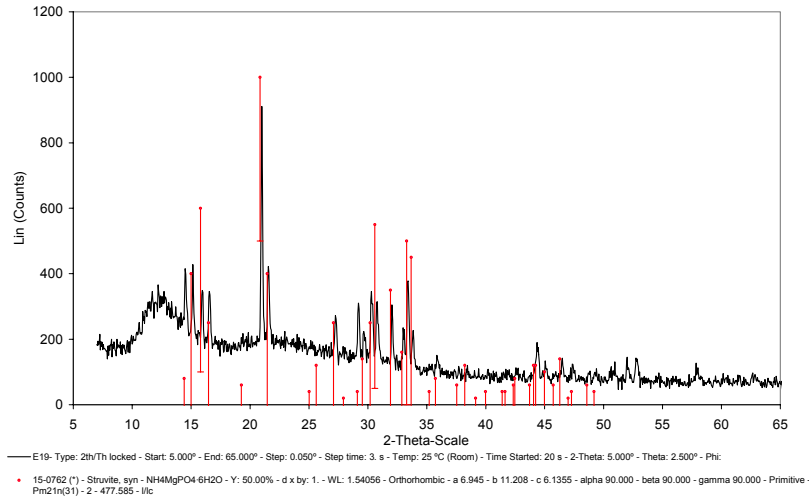


Figura 3.34 Difractograma de Rayos X del sólido recogido en el ensayo E19 (Ca/Mg=1,0). Patrón de estruvita

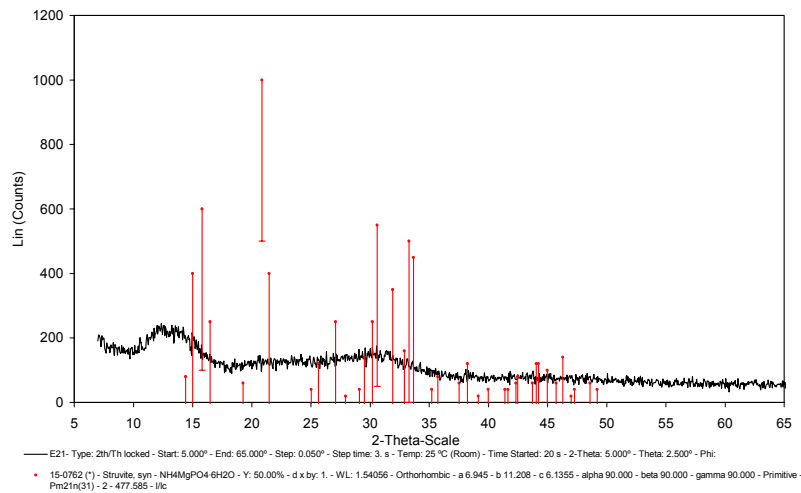


Figura 3.35 Difractograma de Rayos X del sólido recogido en el ensayo E21 (Ca/Mg=1,8). Patrón de estruvita

En resumen, a una relación Ca/Mg=1,8, el difractograma muestra claramente que la fase cálcica formada es una fase amorfa. A relaciones molares Ca/Mg entre 0,6 y 1,8 se ha obtenido una mezcla formada por fosfato cálcico amorfo y estruvita.

3.5.5.5. *Fouling. Incrustaciones*

Como se ha visto en los resultados mostrados en apartados anteriores, en varios de los ensayos realizados, la formación de costras de sólidos sobre las distintas superficies del reactor ha hecho disminuir las eficiencias de precipitación respecto a las esperadas. No solo por esta disminución en la eficiencia de precipitación sino por los problemas de ensuciamiento del reactor que ocasiona, es un fenómeno que es importante evitar.

En todo proceso de cristalización, la principal causa de “fouling” en los reactores es la creación de una zona de elevada sobresaturación en los alrededores de una superficie, aunque depende del tipo y rugosidad de la misma. El vidrio, el vidrio revestido y el acero inoxidable, son, por ejemplo, más susceptibles al “fouling” que el acero normal. Otros puntos de alto riesgo incluyen las superficies del reactor cerca de las interfases gas-líquido, regiones de pobre agitación o baja velocidad de flujo y en los puntos donde las diferentes corrientes de fluido se encuentran y mezclan como, por ejemplo, los puntos de entrada de reactivos. La incrustación comienza mediante una deposición de los cristales en las superficies o bien por la formación de núcleos heterogéneos sobre una superficie sólida. En presencia de sobresaturación estas partículas crecerán hasta que finalmente se forme una dura costra sobre la superficie. También puede comenzar con fragmentos cristalinos que se han quedado en el reactor después de una limpieza incompleta del mismo, o embebidos en grietas o hendiduras de superficies dañadas, que actúan como núcleos e inician el crecimiento cuando son expuestas a una solución sobresaturada.

Las velocidades a las que se forman las incrustaciones y posteriormente crecen, dependen no solo de la naturaleza de la superficie y de la sobresaturación encontrada, sino también de las cinéticas de nucleación y crecimiento del sistema de cristalización en cuestión. Dado que las cinéticas pueden estar altamente influenciadas por la presencia de impurezas, estas sustancias extrañas pueden tener también gran influencia sobre las incrustaciones en los cristalizadores. Cualquier cambio en la composición de la solución madre o la adición de modificadores del hábito cristalino podrían por lo tanto mejorar o empeorar este “fouling”.

En este trabajo no se ha realizado un estudio en profundidad de los factores que provocan la aparición de “fouling”, pero sí se han visto los efectos negativos que tiene sobre el proceso. En el ensayo E17, donde se ha trabajado al valor más bajo de pH en el reactor, y por lo tanto a baja sobresaturación media, se observó “fouling”, mientras que en ensayos a mayor sobresaturación media no ocurrió este fenómeno. Además, en los ensayos E22 y E23 en los que se trabajó a la mayor sobresaturación media, ocurrió “fouling” en una ocasión pero no en la otra. Estos resultados muestran que la sobresaturación media a la que se ha trabajado en todos los ensayos (apartado 3.5.7.1) no es responsable de la aparición de “fouling”, pero sí lo sería una elevada sobresaturación local creada en determinadas zonas del reactor.

En este trabajo se observó que la posición de las bocas podía dar lugar a “fouling”. Por lo general, en los ensayos realizados, las bocas se colocaron por debajo del agitador, lo más separado posible entre sí, y un poco dirigidas hacia el punto de descarga del agitador. La diferencia entre los ensayos E22 y E23 fue la posición de las bocas. En el E22 estas estaban más próximas entre ellas y más dirigidas hacia la base del reactor. Esto mejoró el contacto de las corrientes de salida a altas concentraciones que, además, al estar dirigidas hacia abajo entraron en contacto con la superficie de vidrio del reactor. En el ensayo E10, donde también hubo “fouling”, las bocas de entrada se colocaron por encima del agitador. Estos ensayos

muestran la gran influencia que el modo y el punto de entrada de los reactivos tienen sobre la aparición o no de incrustaciones en distintos elementos del reactor.

A la hora de trabajar a escala industrial, sería necesario un estudio en mayor profundidad sobre la causa de este problema para cada sistema en concreto. Pocos estudios se han realizado hasta el momento sobre el tema. De entre ellos, destaca el realizado por Doyle y col. (2002) en el que analizaron la influencia de la sobresaturación y la naturaleza del material sobre la tendencia de la estruvita a precipitar incontroladamente sobre las superficies. Concluyeron que la velocidad de formación de costras depende de la sobresaturación y que de los tres materiales ensayados, el acero inoxidable muestra mayor tendencia a sufrir "fouling" de estruvita que el polimetilmetacrilato o el teflón (politetrafluoroetileno). Cuanto más rugosa y áspera es una superficie mayor es la velocidad a la que la estruvita se deposita sobre ella.

3.5.5.6. Consumo de reactivos

De los parámetros estudiados en este apartado, solo alguno de ellos son manipulables cuando se trabaja con aguas residuales. De hecho, las concentraciones de P-PO₄, N-NH₄, Mg²⁺ y Ca²⁺ en la solución influente al reactor de cristalización vendrán impuestas por las propias características de los sobrenadantes empleados. Si los sobrenadantes a tratar proceden de la deshidratación de unos fangos obtenidos en un proceso de eliminación biológica de nutrientes y posteriormente digeridos anaeróbicamente, normalmente se tendrán altas concentraciones de N-NH₄ y de P-PO₄, y relativamente más bajas de Mg²⁺ y Ca²⁺, aunque estas concentraciones variarán según la dureza del agua de la zona de donde provenga. La relación molar N/P será en la mayoría de los casos elevada. La relación Mg/Ca se deseeará preferiblemente alta para obtener principalmente estruvita.

En estos casos, el pH y la concentración de Mg²⁺ en el influente serán los parámetros que normalmente se modificarán y ajustarán para obtener los mayores rendimientos.

A continuación se ha realizado una comparación entre el gasto de reactivo según se modifique el pH dentro del reactor o la relación molar Mg/P. En la Tabla 3.20 y en la Tabla 3.21 se resumen los consumos promedios de NaOH (0,1 M) y de MgCl₂·6H₂O (720 mg/l) en los ensayos realizados para estudiar la influencia del pH y de la relación molar Mg/P.

Ensayo	pH	Q_{NaOH} (l/h)	Consumo NaOH (g/h)	E. Precipitación (%)
E17	8,2	0,03	0,12	39,0
E16	8,3	0,04	0,17	51,5
E15	8,4	0,06	0,24	59,3
E3	8,5	0,06	0,23	60,8
E11	8,6	0,07	0,28	63,6
E14	8,9	0,08	0,31	70,4
E23	9,5	0,10	0,40	77,0

Tabla 3.20 Consumo de NaOH en los ensayos a distintos pH. Eficiencias de precipitación alcanzadas en cada uno de ellos

Ensayo	Mg/P (molar)	$Q_{\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}$ (l/h)	Consumo $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (g/h)	E. Precipitación (%)
E6	0,82	0,12	0,7	60,3
E1	0,95	0,15	0,9	66,0
E8	1,04	0,16	1,0	66,6
E7	1,10	0,18	1,1	69,2
E5	1,11	0,18	1,1	70,3

Tabla 3.21 Consumo de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en los ensayos a distintas relaciones molares Mg/P. Eficiencias de precipitación alcanzadas en cada uno de ellos

Aproximadamente, un aumento de la eficiencia de precipitación del 10% variando el pH, en el intervalo estudiado, supone un aumento del consumo de NaOH de 0,09 g de reactivo por hora de funcionamiento del reactor, mientras que el mismo aumento de la eficiencia variando la relación molar Mg/P supone un aumento en el consumo de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ de 0,3 g de reactivo por hora de funcionamiento del reactor. Según estos resultados, y teniendo en cuenta el precio de ambos reactivos, 9,6 € el kg de NaOH y 11,3 € el kg de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (precios 2007), será más económico actuar sobre el pH que sobre la concentración de magnesio en el influente, asegurando no obstante en todo caso, la no deficiencia de iones magnesio para la precipitación.

3.5.6. Termodinámica de la precipitación de estruvita

Una revisión bibliográfica relacionada con la termodinámica de la precipitación de estruvita ha mostrado grandes diferencias en las constantes del producto de solubilidad citadas, variando entre valores de $\text{p}K_{\text{SMAP}}$ ($\text{p}K_{\text{SMAP}} = -\log(K_{\text{SMAP}})$) de 12,22 y 13,40. El hecho de trabajar con un valor incorrecto del producto de solubilidad puede dar lugar a estimaciones erróneas del grado de saturación que muestra un efluente con respecto a la estruvita. Estas inconsistencias encontradas son debidas fundamentalmente a los diferentes grados de especiación entre los constituyentes de la estruvita considerados por los diferentes autores y a la consideración o no de la fuerza iónica y de los posibles complejos formados, a la hora de obtener un valor para la

constante. La ecuación empleada para el cálculo de la fuerza iónica también puede dar lugar a estas inconsistencias.

pK _{sMAP}	T (°C)	Origen de la estruvita	Especiación	Fuerza iónica	Complejos	Referencia
12,60	25	Reactivos puros	no	0	-	(1)
13,15	25	Reactivos puros	si	si/Güntelberg	-	(2)
9,40	25	Estruvita precipitada en tuberías de una EDAR		0		(3)
13,12	25	Reactivos puros	si	Si/Davies	si	(4)
9,94	25	Reactivos puros (solvente H ₂ SO ₄ /NH ₃ /H ₂ O)	si	0	si	(5)
12,60	25	Emplea el de Bube, 1910				(6)
12,36	25	Reactivos puros	si	0	si	(7)
13,00	25			0	-	(8)
13,27	10	Reactivos puros	si	si/Debye-Hückel		(9)
12,93	25					
12,80	30					
13,26 (±0,04)	25	Reactivos puros/agua residual Ensayos de disolución de estruvita recogida en una EDAR	si	si/Davies	si	(10)
13,36 (±0,284)	25	Reactivos puros	si	si/Davies	si	(11)
13,27 (±0,113)	37					
13,40 (±0,31)	25	Orina y orina sintética	si	si/Davies	si	(12)
13,26 (±0,06)	25	Orina	si	si/Davies	si	(13)
(1) Bube, 1910; (2) Taylor y col., 1963; (3) Borgerding (1972) citado por Doyle y Parsons 2002; (4) Burns y Finlayson, 1982; (5) Abbona y col., 1982; (6) Webb y Ho, 1992; (7) Buchanan y col., 1994; (8) Mamais y col., 1994, citado por Doyle y Parsons, 2002; (9) Aage y col., 1997; (10) Ohlinger y col., 1998; (11) Babic-Ivancic y col., 2002; (12) Ronteltap y col., 2003; (13) Ronteltap y col., 2007						

Tabla 3.22 Valores de pK_{sMAP} citados en la bibliografía

En la Tabla 3.22 se resumen los productos de solubilidad de la estruvita citados en la bibliografía así como las condiciones en las que fueron obtenidos: tipo de solución empleada, y consideración o no de la fuerza iónica y la formación de complejos. Para soluciones no ideales, las actividades de los iones no se pueden asimilar a concentraciones, es decir, es necesario obtener el valor de los coeficientes de actividad. En la tabla se indica la ecuación empleada para este cálculo en cada uno de los trabajos citados. Son varias las expresiones que existen para calcular los coeficientes de actividad entre las que se encuentra la ecuación de Debye-Hückel, válida para valores de la fuerza iónica de hasta 0,01 mol/l, y las derivadas de esta: ecuación de Debye-Hückel modificada, válida hasta valores de la fuerza iónica de 0,05 mol/l (Li y Page, 1998), ecuación de Güntelberg, que se puede emplear hasta valores de la fuerza iónica de 0,1 mol/l (Stumm y Morgan, 1996) y la ecuación de Davies, válida normalmente para valores de la fuerza iónica de hasta 0,2 mol/l (Mullin, 2001). Para soluciones

más concentradas se puede emplear otra expresión como la ecuación de Bromley, válida hasta valores de la fuerza iónica de 6 mol/l (Söhnel y Garside, 1992).

Cuando se calculan las actividades para obtener el producto de solubilidad estándar, producto de solubilidad de actividades, han de tenerse en consideración la especiación basada en el pH y todos los iones presentes, al igual que la determinación de los coeficientes de actividad. Para un sistema complejo como es un agua residual, o para los sistemas fosfato y carbonato, por ejemplo, esto resulta un trabajo costoso. Por ello, en muchos casos lo que se determina son productos de solubilidad condicionales, obtenidos a partir de las concentraciones totales de los constituyentes en el equilibrio. No obstante, hay que tener en cuenta que solo cuando se trabaja con una solución a una fuerza iónica y pH más o menos constante se puede trabajar con los productos de solubilidad condicionales. Además, ya que estos se determinan para una matriz específica con un pH y una fuerza iónica fija, son válidos únicamente para dicha matriz (Stumm y Morgan, 1996).

3.5.6.1. Valor experimental del producto de solubilidad de la estruvita

Debido a la gran variabilidad en los valores del producto de solubilidad de la estruvita encontrados en la bibliografía, se ha considerado oportuno obtener un valor a partir de los resultados experimentales presentados en este trabajo. El valor que se obtenga se comparará con los mostrados en la Tabla 3.22.

Para estudiar la termodinámica de la precipitación de estruvita en este trabajo, y obtener una constante del producto de solubilidad, se hizo uso del programa Visual Minteq, versión 2.40b. Se trata de un programa de equilibrio químico con una extensa base de datos termodinámicos que permite el cálculo de la especiación, solubilidad y equilibrio entre fases sólidas y disueltas de minerales en disolución acuosa (Gustafsson, 2005). Visual Minteq es la versión para Windows del programa MINTEQA2, desarrollado originariamente por la United States Environmental Protection Agency (U.S.E.P.A., Allison y col., 1991) en entorno MS-DOS.

A pesar de que la actual edición de Visual Minteq no incluye a la estruvita en su base de datos, sí que permite la modificación de la misma permitiendo añadir cualquier especie mineral que sea necesaria para el usuario. Este programa, al igual que la versión original en MS-DOS, ha sido empleado por diversos autores para estudiar la termodinámica que envuelve al proceso de formación de estruvita: Buchanan y col. (1994), Ohlinger y col. (1998), Miles y Ellis (2001), Çelen y col. (2007).

En este estudio se han empleado los valores medidos de las concentraciones de P-PO₄, N-NH₄ y Mg²⁺ al inicio y final del ensayo, así como el pH de trabajo, para obtener un valor de la constante del producto de solubilidad de la estruvita. Tal y como se ha mostrado en el apartado

3.5.1.4, se considera que en todos los ensayos se ha llegado al equilibrio. Para calcular esta constante se han tenido en cuenta únicamente aquellos ensayos en los que el sólido precipitado fue exclusivamente estruvita y aquellos en los que no ocurrió ningún problema operacional. Por ello, se han eliminado los ensayos con una concentración igual o superior a 10 mg/l de calcio en la corriente influente (E7, E9, E11, E13, E19, E21), los ensayos en los que la precipitación se vio afectada debido al “fouling” (E8, E10, E12, E17, E22), y los ensayos E2, E3 y E5 al no cuadrar el balance de moles eliminados de magnesio y amonio para la precipitación de estruvita con respecto al fósforo (Tabla 3.11).

Según lo anterior, en la Tabla 3.23 se resumen las características de los nueve ensayos empleados para la determinación del producto de solubilidad de la estruvita, siendo estos los valores introducidos en Visual Minteq.

Ensayo	PO ₄ ³⁻ (mg/l)	NH ₄ ⁺ (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	Cl ⁻ (mg/l)	NO ₃ ⁻ (mg/l)	SO ₄ ²⁻ (mg/l)	Na ⁺ (mg/l)	CO ₃ ²⁻ (mg/l)	pH
E1	245,6	78,1	57,5	4,1	338,8	25,5	172,6	254,8	95,2	8,7
E4	248,4	69,5	60,3	4,2	335,6	25,5	172,6	263,7	95,2	8,5
E6	245,7	83,5	50,2	4,2	314,3	25,5	172,6	266,0	95,2	8,7
E14	241,8	81,4	58,7	2,2	341,4	25,5	172,6	259,3	95,2	8,9
E15	242,0	77,6	52,9	0,8	331,5	25,5	172,6	263,4	95,2	8,4
E16	243,5	81,2	55,4	0,2	337,2	25,5	172,6	265,1	95,2	8,3
E18	249,5	80,5	56,4	0,4	332,1	25,5	172,6	263,7	95,2	8,9
E20	248,3	82,7	58,9	3,6	340,8	25,5	172,6	267,3	95,2	8,9
E23	247,5	78,8	57,6	3,7	330,4	25,5	172,6	256,8	95,2	9,5

Tabla 3.23 Valores iniciales a introducir en Visual Minteq para determinar el producto de solubilidad de la estruvita

En los valores de entrada para Visual Minteq (Tabla 3.23) se han tenido en cuenta todos los iones presentes en las tres soluciones empleadas (alimento, magnesio y NaOH). La concentración de cloruros se ha calculado como suma de la concentración de cloruros introducidos con la solución de MgCl₂·6H₂O, calculada a partir de la concentración de Mg²⁺ medida en esa solución, y los cloruros presentes en el agua descalcificada empleada para preparar la solución alimento (Tabla 3.24). La concentración de Na⁺ se calcula a partir del caudal de NaOH empleado y la concentración de Na⁺ del agua descalcificada empleada para preparar la solución alimento. Esta agua presenta una elevada concentración de sodio debido a las resinas de intercambio iónico empleadas para eliminar el calcio de la misma. Los nitratos y sulfatos se encuentran también en el agua alimento. Para los valores de concentración de estos iones en todos los ensayos, se ha empleado un valor promedio de los análisis realizados al agua. La alcalinidad, expresada como concentración de CO₃²⁻, también es un valor promedio. Todos estos iones se han considerado para que el cálculo de la fuerza iónica fuera lo más aproximado posible.

Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻
(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)
294,1	2,6	4,7	3,8	114,7	25,5	95,2	172,6

Tabla 3.24 Valores de concentraciones promedio en el agua empleada para preparar la solución alimento

El proceso seguido para determinar la K_{sMAP} ha sido buscar entre un intervalo de K_{sMAP} previamente definido, el valor de la misma que mejor ajustara las concentraciones de P-PO₄, N-NH₄ y Mg²⁺ calculadas en el equilibrio (C^{cal}) mediante Visual Minteq, con las concentraciones de P-PO₄, N-NH₄ y Mg²⁺ en el equilibrio medidas experimentalmente (C^{med}). En concreto, se ha buscado la K_{sMAP} que minimiza la función objetivo dada por la Ecuación 3.25.

$$\text{Función Objetivo} = \sum \left(C_{PO_4}^{cal} - C_{PO_4}^{med} \right)^2 + \left(C_{NH_4}^{cal} - C_{NH_4}^{med} \right)^2 + \left(C_{Mg}^{cal} - C_{Mg}^{med} \right)^2 \quad \text{Ecuación 3.25}$$

Los cálculos realizados con Visual Minteq han tenido en cuenta tanto la fuerza iónica como la formación de complejos. Los complejos considerados han sido los que ofrece el programa por defecto. La fuerza iónica, I , se calcula mediante la Ecuación 3.26. Visual Minteq da la opción de fijar una fuerza iónica o de calcularla mediante dicha ecuación, lo que se ha preferido en este estudio.

$$I = 0,5 \cdot \sum_{\text{iones}} m_i \cdot z_i^2 \quad \text{Ecuación 3.26}$$

donde m_i es la molalidad de la especie i (mol/kg) y z_i es su carga.

Los coeficientes de actividad se calcularon con la aproximación de Davies a la ecuación de Debye-Hückel según la Ecuación 3.27.

$$-\log \gamma_i = A \cdot z_i^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - B \cdot I \right) \quad \text{Ecuación 3.27}$$

donde γ_i es el coeficiente de actividad de la especie i , A es el coeficiente de Debye-Hückel que depende de la temperatura y para el que Visual Minteq calcula su valor exacto a partir de la relación de Truesdell y Jones (1974), Ecuación 3.28. Visual Minteq asigna como valor por defecto 0,3 al llamado parámetro de Davies, B .

$$A = 0,4833 + 8,74 \cdot 10^{-4} T(^{\circ}C) \quad \text{Ecuación 3.28}$$

Tal y como se ha comentado previamente, la ecuación de Davies da una estimación razonable de los coeficientes de actividad a valores de la fuerza iónica de hasta 0,2 mol/l. La fuerza iónica

de las soluciones empleadas en todos los ensayos realizados está comprendida entre valores de 0,01 y 0,03 mol/l, por lo que el empleo de esta ecuación se ha considerado adecuado.

La temperatura se ha fijado en 25°C. A pesar de no haber mantenido la temperatura constante en este trabajo, esta se ha mantenido en torno a los 25°C en todos los ensayos.

Con todas estas consideraciones se utilizó el programa Visual Minteq para calcular con su base termodinámica interna y las concentraciones de entrada y pH especificados, las concentraciones en el equilibrio de todas las especies consideradas y con ellas las concentraciones en el equilibrio de P-PO₄, N-NH₄ y Mg²⁺. Estas concentraciones son las que se introducen en la Ecuación 3.25 junto con las concentraciones medidas en el equilibrio (Tabla 3.9). El intervalo de pK_{sMAP} ensayado ha sido de 13,00 a 13,50.

El cálculo con Visual Minteq se basa en un proceso iterativo que consiste en la resolución del sistema de ecuaciones que describen el equilibrio químico:

- Ecuaciones de equilibrio de cada una de las reacciones (ácido-base, complejación, precipitación).
- Ecuaciones de balance de masas.

El valor de pK_{sMAP} que minimiza la función objetivo definida por la Ecuación 3.25 es de 13,31. En la Figura 3.36 se representa dicha función objetivo para cada uno de los pK_{sMAP} ensayados, mostrando que el mínimo se encuentra para un valor de pK_{sMAP} de 13,31.

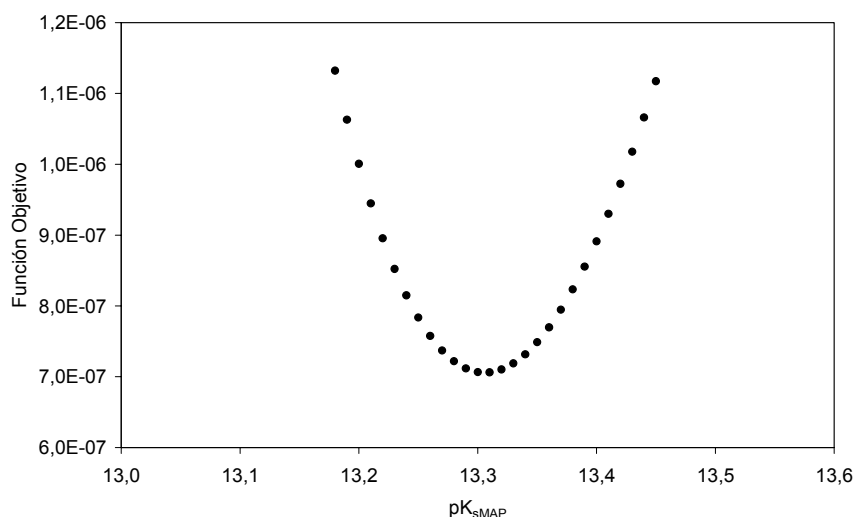


Figura 3.36 Función objetivo empleada para obtener la constante del producto de solubilidad de la estruvita

El valor de pK_{sMAP} calculado en este trabajo es similar a los obtenidos en la bibliografía más reciente (Tabla 3.22). Los valores de pK_{sMAP} de 13,26(±0,04), 13,36(±0,284) y 13,40(±0,31) obtenidos en los trabajos de Ohlinger y col. (1998), Babic-Ivancic y col. (2002) y Ronteltap y

col. (2003) respectivamente, son los que más se aproximan al valor aquí obtenido. En estos tres trabajos, al igual que en este estudio, se ha empleado la ecuación de Davis para el cálculo de los coeficientes de actividad.

Según el valor del pK_{SMAP} obtenido, la estruvita es menos soluble de lo predicho en otros trabajos. Tal y como comenta Ohlinger y col. (1998), esta menor solubilidad es debida a la consideración de la fuerza iónica y de un mayor número de complejos de fosfatos de magnesio. Comenta que la determinación del producto de solubilidad de la estruvita requiere la consideración de los efectos de la fuerza iónica en las concentraciones efectivas de los iones en el sistema acuoso y la inclusión de los complejos de fosfatos de magnesio. Ambos factores aumentan la solubilidad de la estruvita. La fuerza iónica afecta al potencial de precipitación porque las interacciones electrostáticas de los iones en la solución reducen sus actividades, o concentraciones efectivas, reduciendo por lo tanto el potencial de precipitación de la estruvita. La formación de complejos de fosfatos y magnesio reduce las concentraciones de los iones de Mg^{2+} y PO_4^{3-} disponibles para la formación de estruvita.

3.5.7. Eficiencia de recuperación de fósforo como estruvita

En el apartado 3.5.5 se ha observado que la eficiencia de recuperación de fósforo aumenta, al igual que la eficiencia de precipitación, al aumentar el pH de trabajo, y las relaciones molares Mg/P, N/P y Ca/Mg de la solución influente al reactor.

No obstante, hablar de la eficiencia de recuperación de fósforo mediante un proceso de cristalización de estruvita supone hablar fundamentalmente del tamaño de partícula obtenido. Si el tamaño de los cristales formados es lo suficientemente grande como para que queden retenidos en el interior del reactor, la eficiencia de recuperación será la máxima que permita la termodinámica. Así, esta eficiencia está condicionada por la eficiencia de precipitación y a su vez por el tamaño de los cristales obtenidos. El diseño del reactor, así como su hidrodinámica, influirá sobre la distribución de la sobresaturación que se obtenga dentro del mismo y sobre su capacidad para retener los sólidos formados en su interior, y por tanto, también lo hará sobre la eficiencia de recuperación del proceso.

Además de la capacidad del reactor para retener los sólidos formados, el parámetro que realmente influye sobre la eficiencia de recuperación es el grado de sobresaturación existente en la solución a precipitar. Para que una solución cristalice se necesita que la solución esté sobresaturada. Una solución sobresaturada no está en equilibrio. Para disminuir la sobresaturación y desplazarse hacia el equilibrio, la solución cristaliza. Una vez la cristalización ha comenzado, la sobresaturación puede disminuir por una combinación de nucleación y de crecimiento del cristal. Es la relación entre el grado de nucleación y de crecimiento del cristal, la que controla el tamaño, así como la distribución de tamaños de partícula, del sólido obtenido.

Si la nucleación es mucho mayor que el crecimiento se formarán muchos cristales pero que no crecerán; por el contrario, si la nucleación es inferior, será el crecimiento del cristal el que domine el proceso dando lugar a cristales de mayor tamaño. Si lo que se desea es obtener cristales de gran tamaño es necesario limitar la nucleación. Hay que tener en cuenta además, que toda solución sobresaturada exhibe una zona metaestable donde la nucleación no es espontánea. Sin embargo, cuando se aumenta la sobresaturación, en algún momento se alcanza un punto donde la nucleación sí que ocurre espontáneamente, lo que se llama límite metaestable (Mullin, 2001). La determinación de la amplitud de esta zona metaestable es complicada y costosa, y hasta el momento no existen en la bibliografía muchos datos referentes a ella para la estruvita. Además, no se trata de una propiedad de cada sistema sino que depende de otros factores como la temperatura, el grado de agitación y la presencia de partículas extrañas, etc.

En este apartado se estudiarán los resultados obtenidos de las eficiencias de recuperación de fósforo y del tamaño de partícula de la estruvita formada en todos los ensayos, en función de la sobresaturación existente en el reactor, del tiempo de retención hidráulico y de la presencia de calcio en la solución influente.

3.5.7.1. Influencia de la sobresaturación media dentro del reactor

En este trabajo se le llama sobresaturación media o global a la sobresaturación con respecto a la estruvita que tiene la solución que resultaría al mezclar las tres corrientes que entran al reactor, a lo que también se le podría llamar sobresaturación inicial. Normalmente esta no será la sobresaturación que se tenga en todos los puntos del reactor, pero sirve de aproximación para estudiar la influencia global de la sobresaturación de partida sobre la eficiencia de precipitación y de recuperación de fósforo. Para tener en cuenta esta sobresaturación media se ha calculado el índice de saturación con respecto a la estruvita (IS_{MAP}) de la solución influente al reactor. Para calcular este IS_{MAP} se ha hecho uso del programa Visual Minteq. En él se han introducido el pH de trabajo y las concentraciones de la corriente influente para cada uno de los ensayos (Tabla 3.25), obtenidas según se ha explicado en el apartado 3.5.6.1. No se han tenido en cuenta los ensayos donde se produjo "fouling" ya que este fenómeno, tal y como se ha visto en apartados anteriores, disminuye la eficiencia de precipitación y por tanto la de recuperación. Tampoco se han considerado en este estudio los ensayos con Ca^{2+} en la solución influente. Hay que tener en cuenta que esta sobresaturación media sería la media máxima que se podría tener al comienzo de los ensayos, ya que conforme se va llenando el reactor y se produce la precipitación, la dilución de esta corriente de entrada con la solución presente en el reactor disminuiría el valor de la sobresaturación media inicial.

Visual Minteq calcula el IS_{MAP} por medio de la Ecuación 3.29.

$$IS_{MAP} = \log \frac{a_{Mg} \cdot a_{NH_4} \cdot a_{PO_4}}{K_{sMAP}}$$

Ecuación 3.29

donde a_{Mg} , a_{NH_4} y a_{PO_4} son las actividades de los iones Mg^{2+} , NH_4^+ y PO_4^{3-} respectivamente y K_{sMAP} es el producto de solubilidad para la estruvita, $4,90E-14$, tomando $pK_{sMAP}=13,31$.

El índice de saturación representa el grado de saturación de una solución con respecto al mineral para el que se calcula, siendo una medida por lo tanto del potencial para precipitar que presenta una determinada solución. Si el IS_{MAP} es negativo el sistema se encuentra insaturado con respecto a la estruvita. Si este índice es cero la solución está en equilibrio, mientras que si el IS_{MAP} es positivo la solución estará sobresaturada con respecto a la estruvita.

Ensayo	PO ₄ ³⁻ (mg/l)	NH ₄ ⁺ (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	Cl ⁻ (mg/l)	NO ₃ ⁻ (mg/l)	SO ₄ ²⁻ (mg/l)	Na ⁺ (mg/l)	CO ₃ ²⁻ (mg/l)	pH
E1	245,6	78,1	57,5	4,1	338,8	25,5	172,6	254,8	95,2	8,7
E2	246,1	112,6	60,6	4,1	335,7	25,5	172,6	257,9	95,2	8,7
E3	244,4	83,6	53,5	2,1	333,5	25,5	172,6	262,9	95,2	8,5
E4	248,4	69,5	60,3	4,2	335,6	25,5	172,6	263,7	95,2	8,5
E5	236,8	81,8	68,8	4,1	360,2	25,5	172,6	258,5	95,2	8,7
E6	245,7	83,5	50,2	4,2	314,3	25,5	172,6	266,0	95,2	8,7
E7	237,9	78,4	66,1	9,6	365,1	25,5	172,6	258,5	95,2	8,7
E11	243,3	83,2	58,9	10,5	335,7	25,5	172,6	261,3	95,2	8,6
E13	244,5	85,4	54,8	10,2	327,4	25,5	172,6	269,5	95,2	8,8
E14	241,8	81,4	58,7	2,2	341,4	25,5	172,6	259,3	95,2	8,9
E15	242,0	77,6	52,9	0,8	331,5	25,5	172,6	263,4	95,2	8,4
E16	243,5	81,2	55,4	0,2	337,2	25,5	172,6	265,1	95,2	8,3
E18	249,5	80,5	56,4	0,4	332,1	25,5	172,6	263,7	95,2	8,9
E20	248,3	82,7	58,9	3,6	340,8	25,5	172,6	267,3	95,2	8,9
E23	247,5	78,8	57,6	3,7	330,4	25,5	172,6	256,8	95,2	9,5

Tabla 3.25 Valores introducidos en Visual Minteq para calcular el IS_{MAP} en cada uno de los ensayos

En la Figura 3.37 se han representado las eficiencias de precipitación y de recuperación de fósforo obtenidas en cada ensayo en función de la sobresaturación de la que se partía en cada caso (IS_{MAP}). En ella se observa que ambas eficiencias aumentan al aumentar el IS_{MAP} y lo hacen de un modo similar, ya que prácticamente se ha obtenido la misma pendiente en el ajuste de las dos rectas (pendientes de 33,0 y 32,5 para la eficiencia de recuperación y precipitación respectivamente).

El hecho de que la eficiencia de precipitación aumente al aumentar este índice de saturación medio, IS_{MAP} , indica que los cristales presentes en el reactor sí son capaces de consumir toda la sobresaturación que se crea en cada caso, llegando por lo tanto al equilibrio termodinámico.

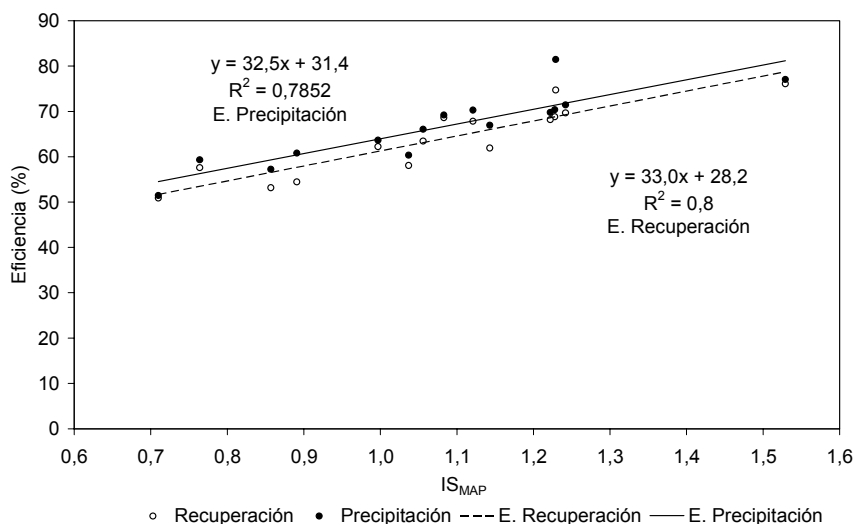


Figura 3.37 Eficiencias de precipitación y recuperación de fósforo obtenidas en función del IS_{MAP} de cada ensayo

Según la gráfica anterior, la eficiencia de recuperación muestra una dependencia lineal con el IS_{MAP} . Además, el hecho de que esta eficiencia aumente de la misma forma que la eficiencia de precipitación al aumentar el IS_{MAP} , indica que el intervalo de sobresaturación ensayado no influye sobre la capacidad del reactor para retener los sólidos.

3.5.7.1.1. Pérdida de cristales con el efluente del reactor en función del IS_{MAP}

A pesar de lo comentado previamente, en todos los ensayos realizados se observa que una proporción de fósforo que precipita se pierde con el efluente en forma de pequeños cristales, ya que la eficiencia de recuperación obtenida es inferior a la de precipitación, lo que también se aprecia en el ajuste de la Figura 3.37.

Con objeto de cuantificar esta cantidad, se han calculado los milimoles de fósforo por litro de solución influente al reactor que salen del reactor con el efluente en forma sólida, excepto para los ensayos con elevada concentración de calcio en el influente, E9, E19 y E21. Estos milimoles perdidos con el efluente se han obtenido como diferencia de las concentraciones totales y solubles de fósforo en él. Se ha considerado un valor promedio de los últimos días de cada ensayo. En la Figura 3.38 se han representado, para cada ensayo, estas concentraciones de fósforo en forma precipitada en el efluente frente al IS_{MAP} de la solución.

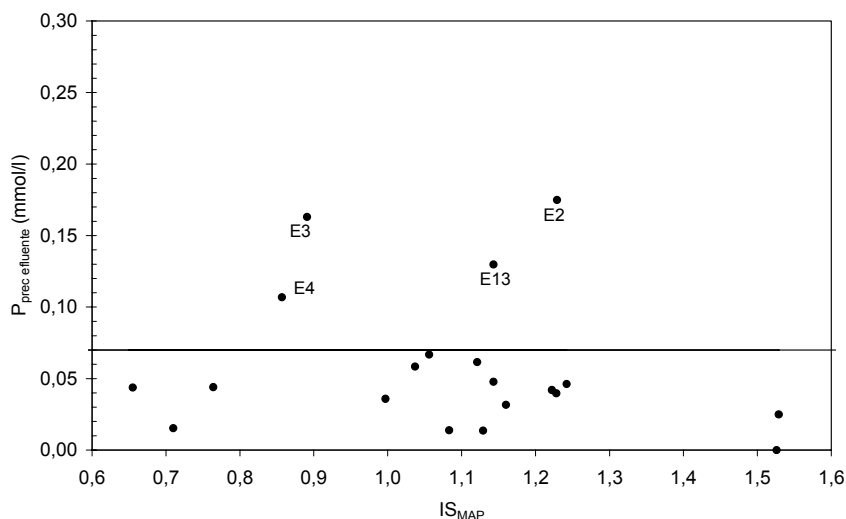


Figura 3.38 Concentración (mmol/l) de fósforo precipitado que sale con el efluente

En esta gráfica se observa que no hay una clara tendencia entre la sobresaturación media a la que se trabaja en cada ensayo y la cantidad de cristales finos que se escapan con el efluente. Esto está de acuerdo con los resultados mostrados en el apartado anterior para la eficiencia de recuperación. Otro resultado que muestra la no influencia del intervalo de sobresaturación media trabajado sobre la pérdida de cristales en el efluente, es la pequeña cantidad de fósforo precipitado que se ha hallado en el efluente del reactor, 0 y 0,02 mmol/l, en los ensayos E22 y E23 respectivamente. Es en estos ensayos donde se ha trabajado a la mayor sobresaturación media con respecto a la estruvita ($IS_{MAP}=1,53$) y donde se habría esperado una mayor pérdida de fósforo con el efluente.

Es importante tener en cuenta que este índice de saturación medio calculado en la solución resultante de mezclar las tres soluciones que entran al reactor no tiene por qué ser representativo de la sobresaturación que se tiene en la zona de reacción, ya que esta sobresaturación depende de la concentración de cristales que haya en esta zona. Podría llegar a ocurrir que aun con distintas sobresaturaciones de la solución influente en cada uno de los ensayos, finalmente se hubiera trabajado en todos a la misma sobresaturación. Todo depende de la cantidad de núcleos de estruvita que se formen inicialmente, que consuman para su crecimiento la sobresaturación existente, y por lo tanto esta disminuya a una u otra velocidad. Esto justificaría el hecho de que, contrario a lo que podría esperarse, una mayor sobresaturación no haya dado lugar a una mayor formación de cristales finos perdidos con el efluente del reactor.

Si no consideramos los ensayos E2, E3, E4 y E13 que son los que más se desvían de la tendencia (Figura 3.38), se podría decir que la cantidad máxima de fósforo que se pierde en forma precipitada con el efluente del reactor es de 0,07 mmol/l, lo que supone 2,2 mg/l de fósforo. Asumiendo que el sólido es estruvita, este valor representa una cantidad de 17,2 mg/l

de estruvita. Considerando que en el 65% de los ensayos realizados esta cantidad máxima es de 0,05 mmol/l de fósforo, este dato pasa a ser de 1,5 mg/l de fósforo, y por lo tanto, 12,3 mg/l de estruvita. Expresado de otra forma, se podría decir que el porcentaje del fósforo influente que se pierde con el efluente del reactor en forma precipitada es inferior al 3%, estando en la mayoría de los casos por debajo del 2%.

Con el reactor aquí descrito, y en las condiciones empleadas en este trabajo, la pérdida promedio de fósforo en forma de cristales por el efluente es del 2,2% con respecto al fósforo total influente, valor suficientemente bajo como para considerar que el proceso funciona correctamente desde el punto de vista de recuperación de fósforo. Además, también resulta un buen valor si se le compara con el obtenido en otros trabajos. Wilsenach y col., (2007) obtuvieron una pérdida de aproximadamente el 6% del fósforo influente como cristales por el efluente. En su trabajo emplearon un reactor de tanque agitado para precipitar estruvita a partir de orina sintética, a un pH de 9,4 y una relación molar Mg/P de 1,1, condiciones similares a las que se trabaja en este estudio. Modificando la zona de sedimentación del reactor disminuyeron en gran medida esta pérdida aunque no muestran los resultados.

3.5.7.1.2. *Tamaño de partícula obtenido en función de la sobresaturación media en el reactor*

En este apartado se ha estudiado la relación entre el IS_{MAP} y el tamaño medio de partícula obtenido para los sólidos recogidos una vez finalizado cada ensayo (Figura 3.39). El tamaño medio de partícula, en micras, se obtiene con el equipo de difracción láser en forma del parámetro D [4,3]. Este parámetro es el diámetro medio de la distribución.

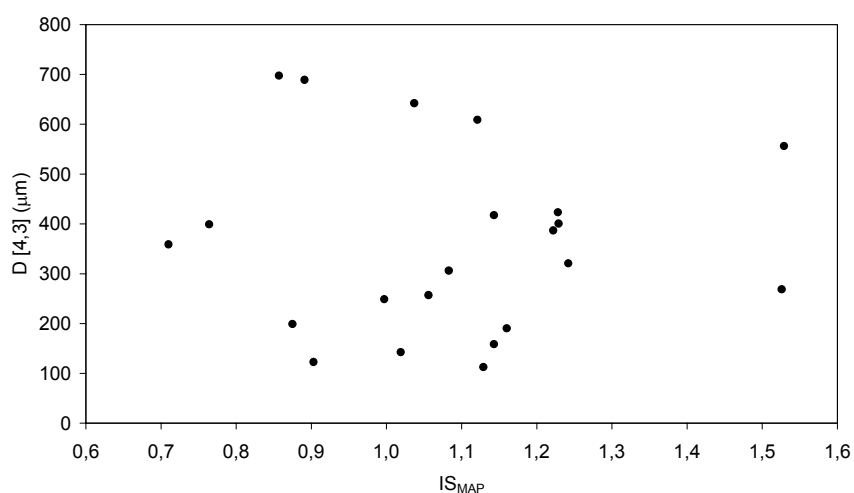


Figura 3.39 Diámetro medio de la distribución de tamaños obtenida en cada ensayo en función del IS_{MAP}

Como se puede apreciar en la Figura 3.39 tampoco se ha podido establecer una correlación entre el índice de saturación medio con respecto a la estruvita de las soluciones precipitantes y el tamaño medio final obtenido para los sólidos recogidos.

El Percentil 10, $d(0,1)$, obtenido para los mismos sólidos, está representado en función del IS_{MAP} en la Figura 3.40, no obteniéndose tampoco ninguna relación entre ambos parámetros. El Percentil 10 es el tamaño en micras por debajo del cual queda el 10% de la distribución.

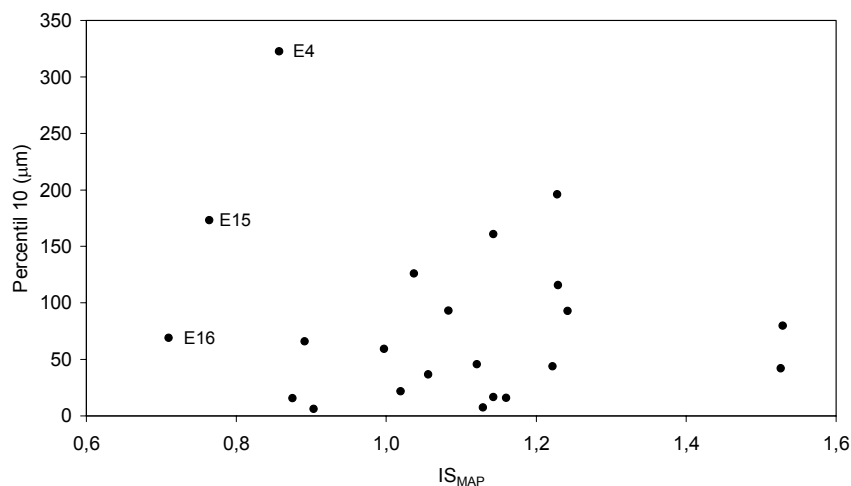


Figura 3.40 Percentil 10 en función del IS_{MAP}

En resumen, se tiene que el tamaño medio de partícula obtenido así como la proporción de fósforo que se pierde con el efluente del reactor no dependen de la sobresaturación media de las soluciones de partida. En cambio, esta sobresaturación media sí que es útil para estudiar globalmente las eficiencias del proceso (Figura 3.37) y poder predecir así el alcance de la precipitación.

3.5.7.2. Influencia de la sobresaturación local

En el apartado anterior se ha observado que, en todos los ensayos, una pequeña parte (2-3%) del fósforo introducido al reactor se pierde con el efluente en forma de cristales. Teniendo en cuenta que se ha alcanzado el equilibrio en todos los ensayos, la aparición de estos finos incluso al final de los ensayos podría ser atribuible a una elevada sobresaturación local que promoviese la nucleación primaria dando lugar a una cantidad de núcleos que, al encontrarse en una solución prácticamente en equilibrio, no sobresaturada, no fueran capaces de crecer y por lo tanto escapasen con el efluente del reactor. Ensayos en vaso de precipitados (resultados no mostrados) demostraron que a los valores de concentración y pH a los que se ha trabajado en los ensayos, la precipitación de estruvita tiene lugar inmediatamente después a la adición de

los reactivos, mostrando que elevados valores locales de la sobresaturación pueden dar lugar a una nucleación espontánea en dichos puntos.

Tal y como se comentó en la introducción, se estima que las zonas donde entran en contacto elevadas concentraciones de los distintos iones implicados en un proceso de precipitación es donde puede darse localmente una elevada sobresaturación. Así, los puntos de descarga de los reactivos son unas zonas susceptibles a presentar esta elevada sobresaturación: en el punto de entrada de la solución alimento, por la alta concentración de iones PO_4^{3-} y NH_4^+ , en la entrada de la solución de magnesio, por su alta concentración en este ion, y en la entrada de NaOH por el elevado pH que se puede alcanzar en ese punto.

Otra posible zona de elevada sobresaturación local corresponde al punto donde se encuentran las distintas corrientes de reactivos en el reactor. Esto dependerá de la hidrodinámica del reactor y de la intensidad de mezcla. El flujo típico de fluido que se obtiene con un agitador de flujo axial como el empleado en este estudio está representado en la Figura 3.41.

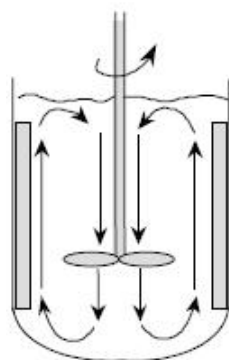


Figura 3.41 Circulación típica de fluido para un agitador de flujo axial

Según este flujo, y teniendo en cuenta que los tubos de entrada de reactivos están colocados con sus extremos de salida por debajo del agitador y separados lo máximo posible entre ellos, el encuentro de los flujos de reactivos se espera que tenga lugar en la parte superior de la zona de reacción. No obstante, se considera que cuando lleguen arriba, debido a la rapidez de la mezcla, estos flujos estén ya lo bastante diluidos como para que no se cree en esa zona una elevada sobresaturación. Por esto, se estima que las zonas más probables para que se de en ellas un elevada sobresaturación local sean los alrededores de los puntos de entrada de reactivos. De hecho, la precipitación ocurrida en la salida de estos tubos en algunos de los ensayos tal y como se muestra en la Figura 3.42, es indicativa de que en estos puntos existe sobresaturación local. La aparición de “fouling” en algunos ensayos también indica la existencia de zonas de elevada sobresaturación local en el reactor. Esta sobresaturación local justificaría la continua pérdida de cristales con el efluente.

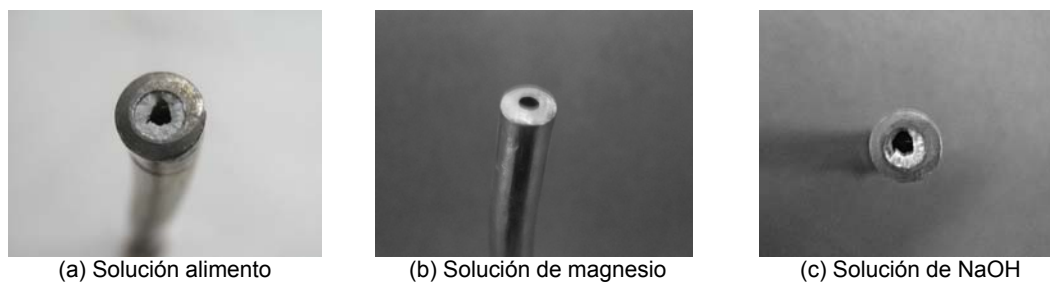


Figura 3.42 Fotografías de los orificios de salida de los reactivos una vez finalizado el ensayo E5, (a) tubo de entrada de la solución alimento, (b) tubo de entrada de la solución de magnesio, (c) tubo de entrada de la solución de hidróxido sódico

3.5.7.2.1. Sobresaturación local elevada: "fouling"

Como ya se ha comentado, los problemas de "fouling" observados en algunos ensayos fueron debidos a una elevada sobresaturación local. Los sólidos precipitaron en distintos elementos del reactor y los que quedaron en la zona de reacción no fueron capaces de consumir la sobresaturación existente. Esto provocó que en estos ensayos no se alcanzase el equilibrio, tal y como muestran las bajas eficiencias obtenidas frente a los valores que se esperaba de ellas (apartado 3.5.5).

En la Tabla 3.26 se resumen el tamaño medio de partícula y el Percentil 10 obtenido en el análisis de tamaño de partícula de los sólidos recogidos en cada ensayo. En el ensayo E17 no hay datos de estos análisis (dnd: datos no disponibles) ya que no fue posible recoger los sólidos al quedar estos adheridos a las superficies del reactor. En esta tabla se observa que los ensayos donde se han obtenido las distribuciones de tamaños de partícula de menor diámetro medio ($D[4,3] < 200$ micras) fue en los ensayos donde hubo "fouling" y aquellos con elevada concentración de calcio en el influente, donde el fósforo precipitó como estruvita y como fosfato cálcico. En estos ensayos se han obtenido también valores bajos del Percentil 10. El menor tamaño de los sólidos recogidos en los ensayos con "fouling" en comparación con el resto de ensayos confirma que en estos casos la nucleación predominó sobre el crecimiento. El ensayo E22, en cambio, ha dado lugar a cristales de mayor diámetro medio que lo esperado. En este caso, la mayor sobresaturación media a la que se ha trabajado, con respecto al resto de ensayos, parece haber favorecido el crecimiento de los cristales.

Aun habiéndose formado los cristales de menor tamaño, la diferencia entre la eficiencia de precipitación y la de recuperación en los ensayos con "fouling" no es muy elevada, tomando valores entre 0 y 1,8. El "fouling" ha provocado que los cristales queden adheridos a distintas partes del reactor, evitando de esta forma su pérdida con el efluente.

Ensayo	Tamaño de partícula		Característica	$\Delta_{\text{eficiencias}}$ (%)
	d (0,1) (μm)	D [4,3] (μm)		
E1	36,6	256,9		2,6
E2	115,8	400,6		6,7
E3	65,8	689,0		6,3
E4	322,4	697,5		4,1
E5	45,6	608,9		2,5
E6	125,9	642,3		2,3
E7	93,2	306,2		0,6
E8	7,4	112,7	fouling	0,5
E9	21,9	142,7	Ca ²⁺	9,3
E10	15,8	190,4	fouling	1,2
E11	59,4	249,0		1,4
E12	16,7	158,6	fouling	1,8
E13	160,8	417,6		5,0
E14	196,2	423,3		1,6
E15	173,1	399,3		1,7
E16	69,1	358,8		0,6
E17	dnd	dnd	fouling	1,7
E18	43,9	387,0		1,6
E19	6,1	122,9	Ca ²⁺	9,1
E20	93,0	320,8		1,8
E21	15,5	199,1	Ca ²⁺	1,7
E22	42,0	268,6	fouling	0,0
E23	79,9	556,1		1,0

Tabla 3.26 Diámetro medio y Percentil 10 de las distribuciones de tamaño de partícula obtenidas en todos los ensayos

3.5.7.3. Influencia del tiempo de retención hidráulico

Como ya se ha visto en el apartado 3.5.5.3, el tiempo de retención hidráulico no influye ni en la eficiencia de precipitación ni en la eficiencia de recuperación de fósforo (Figura 3.26). Para analizar en cambio su influencia sobre el tamaño de partícula, se obtuvo la distribución de tamaños de los sólidos recogidos en los ensayos a distintos tiempos de retención hidráulicos.

En la Tabla 3.27 se muestran los resultados de los análisis de tamaño de partícula para estos ensayos. En concreto, se muestra el diámetro medio de la distribución, D[4,3], y el percentil diez, d(0,1). Según estos resultados, a medida que aumenta el TRH el diámetro medio de la distribución aumenta, pudiéndose considerar en los tres casos un buen tamaño medio para el producto obtenido si se compara con el tamaño medio de los cristales de estruvita obtenidos en otros trabajos: desde 110 μm (Münch y Barr, 2001) hasta 500-1000 μm (Ueno y Fujii, 2001).

Para los dos ensayos a tiempos de retención hidráulicos bajos, el tamaño en micras por debajo del cual queda el 10% de la distribución, son menores que en el de mayor TRH. Se observa

además, que el percentil diez para el ensayo a TRH de 2,1 h es mayor que para el ensayo a TRH de 5,4 h. El pequeño valor del percentil 10 en el ensayo E18 puede ser debido a otras causas diferentes a la influencia del TRH como, por ejemplo, una mayor presencia de impurezas, distinta colocación de la bocas de entrada de reactivos, etc. En las fotos tomadas en este ensayo (apartado 3.5.8.4, Figura 3.57) se aprecia la presencia de cristales de tamaño grande junto a otros en forma de aguja, lo que no ocurre en el ensayo E20 (Figura 3.58).

Ensayo	TRH (h)	D[4,3] (μm)	d(0,1) (μm)	IS _{MAP}
E20	2,1	320,8	93,0	1,242
E18	5,4	387,0	43,9	1,222
E14	11,1	423,3	196,2	1,228

Tabla 3.27 Diámetro medio de la distribución, D[4,3], y Percentil 10, d(0,1), para los ensayos en iguales condiciones y a TRH distinto

En la Figura 3.43 se han representado las curvas de distribución acumulada de tamaño de partícula de los ensayos E14, E18 y E20. Conforme disminuye el TRH se observa que la cantidad de cristales de menor tamaño aumenta. Se observa que la curva obtenida en el ensayo E18 se entrecruza con las otras dos, tal y como se esperaba por los resultados mostrados en la Tabla 3.27. No obstante, lo más importante es que a pesar de esta ligera formación de cristales pequeños el TRH no ha afectado a la eficiencia de recuperación (apartado 3.5.5.3).

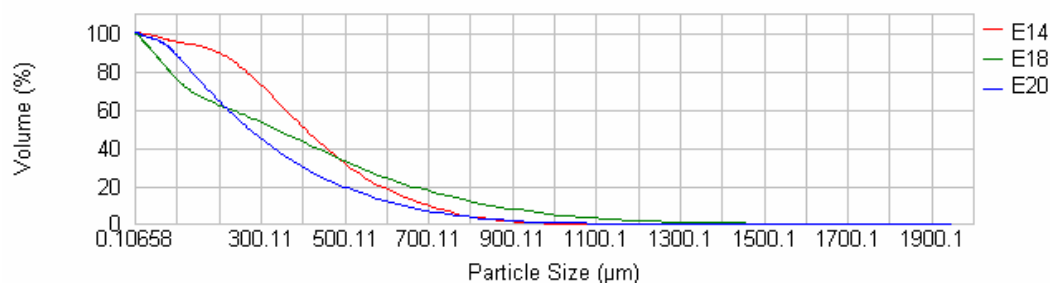


Figura 3.43 Curva de distribución acumulada de tamaño de partícula de los sólidos recogidos en los ensayos E14, E18 y E20

3.5.7.4. Influencia de los iones Ca^{2+} en el influente

En el apartado 3.5.5.4 se mostró la gran diferencia observada entre la eficiencia de precipitación y la eficiencia de recuperación en los ensayos donde se formó ACP. En estos casos la pérdida de cristales con el efluente supera la cantidad media hallada para el resto de ensayos donde solo ha precipitado estruvita. De hecho, la diferencia promedio entre la eficiencia de precipitación y la eficiencia de recuperación en los ensayos sin calcio es de 2,2% mientras que en los ensayos con calcio esta diferencia promedio es de 6,7%.

En la Tabla 3.28 se muestran los resultados del análisis de tamaño de partícula mediante difracción láser de los sólidos recogidos para los ensayos a diferentes relaciones molares Ca/Mg. Estos sólidos estarán formados por una mezcla de estruvita y ACP. En concreto, se muestra el diámetro medio de la distribución, $D[4,3]$, y el percentil diez, $d(0,1)$. La principal diferencia se encuentra entre el ensayo con ausencia total de calcio frente al resto. La presencia de calcio disminuye el diámetro medio de partícula de 600 micras a en torno 200 micras. El percentil 10 también es marcadamente superior en el ensayo sin calcio en el influente (E6). En la Figura 3.44 se muestran las curvas de distribución acumulada de tamaño de partícula en los ensayos E6, E9, E19 y E21, mostrando gráficamente estos resultados.

Ensayo	Ca/Mg (molar)	$D[4,3]$ (μm)	$d(0,1)$ (μm)
E6	0,1	642,3	125,9
E9	0,6	142,7	21,9
E19	1,0	122,9	6,1
E21	1,8	199,1	1,5

Tabla 3.28 Diámetro medio de la distribución, $D[4,3]$, y Percentil 10, $d(0,1)$, para los ensayos en iguales condiciones y a TRH distinto

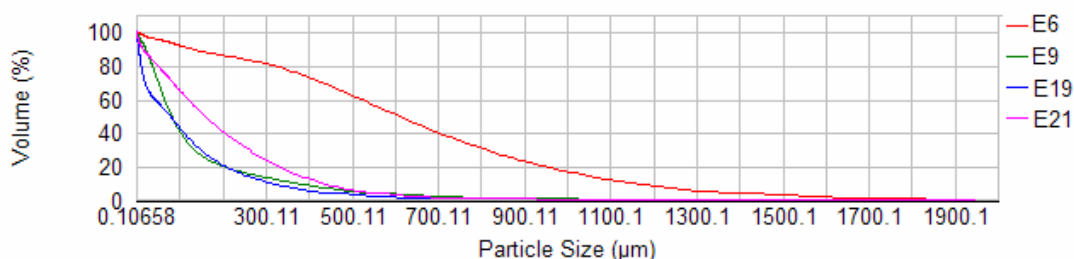


Figura 3.44 Curva de distribución acumulada de tamaño de partícula de los sólidos recogidos en los ensayos E6, E9, E19 y E21

En resumen, la precipitación con calcio reduce marcadamente el tamaño medio de partícula obtenido y aumenta la cantidad de finos formados. Además, la pérdida de fósforo con el efluente en estos ensayos es acusada.

La primera observación de los sólidos recogidos en los ensayos realizados a valores altos de la relación molar Ca/Mg (E19 y E21) mostró que el sólido que precipitaba en el reactor perdía el aspecto de sólido cristalino. En su lugar se obtenía una masa blanquecina que al secarse se convertía en un polvo muy fino. A simple vista ya podía apreciarse que el sólido no era estruvita ya que su apariencia era completamente distinta de la de los sólidos obtenidos en los ensayos donde solo precipitaba estruvita.

El estudio con calcio ha permitido conocer cómo precipita el fosfato de calcio, qué compuesto se forma, qué tamaño medio de partícula presenta y cómo afecta a la eficiencia de recuperación y precipitación de fósforo. Esto es importante, ya que cuando se trabaje con un agua residual, uno de los compuestos que más probablemente se formará junto con la estruvita será fosfato cálcico.

3.5.8. Hábito cristalino de la estruvita formada

El hábito cristalino se refiere a la apariencia externa de los cristales. Esta apariencia externa depende tanto de la nucleación del cristal como del proceso de crecimiento del mismo. La cristalización puede ser lenta o rápida; si es rápida y a partir de un gran número de núcleos los cristales que se forman pueden incluso no tener apariencia externa reconocible; pocos núcleos y crecimiento lento producen cristales perfectamente reconocibles y formas bastante regulares. La sobresaturación, las condiciones de cristalización (agitación, presencia de cosolutos o codisolventes, impurezas) y las variaciones en las mismas, determinan o modifican los hábitos de los cristales.

Debido a esta posible modificación del hábito cristalino de la estruvita al variar las condiciones de operación se ha considerado importante realizar su estudio. La forma y propiedades físicas del cristal obtenido son importantes desde el punto de vista de venta del producto, así como para evitar posibles problemas operacionales relacionados con el procesado final del mismo. Por ejemplo, desde un punto de vista industrial, los cristales redondos son mejores que los aciculares o en forma de aguja, ya que esta última morfología dificulta el filtrado y el posterior secado de los sólidos obtenidos.

Este estudio se ha realizado en base a los principales parámetros que influyen en el proceso de precipitación: sobresaturación (pH, "fouling"), tiempo de retención hidráulico, y presencia de impurezas u otros iones como el Ca^{2+} , tanto en el propio reactor como en la solución influente.

3.5.8.1. Morfología típica de los cristales de estruvita

La estruvita pertenece al sistema cristalino ortorrómbico. Su morfología típica es tubular y/o prismática. Aun así, su hábito cristalino puede ser modificado por diversos factores como se ha comentado previamente. Son diversos los autores que han encontrado esta forma típica de la estruvita entre los que se encuentran: Ali y Schneider, 2006; Wang y col., 2005; Wu y Bishop, 2004; Le Corre y col., 2007.

3.5.8.2. Influencia del pH

En este apartado se muestran las fotografías realizadas de la observación al microscopio de los cristales obtenidos en los ensayos a distintos pH. Se pretende ver si la mayor sobresaturación provocada por el aumento del pH, dentro del intervalo ensayado, ejerce alguna influencia sobre la morfología de los cristales obtenidos. Así, en las figuras siguientes se muestran las fotos más representativas de los cristales obtenidos a valores de pH comprendidos entre 8,3 y 9,5.

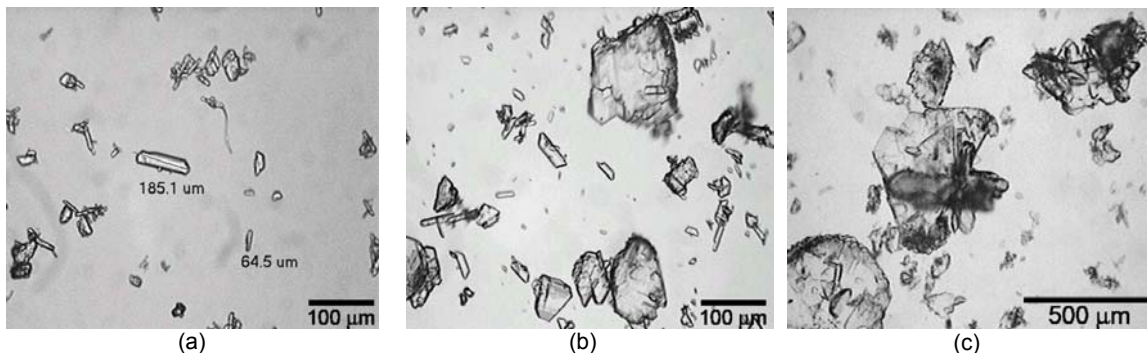


Figura 3.45 Fotografías de los cristales del ensayo E16, pH = 8,3. (a) Zona reacción 10x; (b) Zona de reacción 10x; (c) Zona de reacción 4x

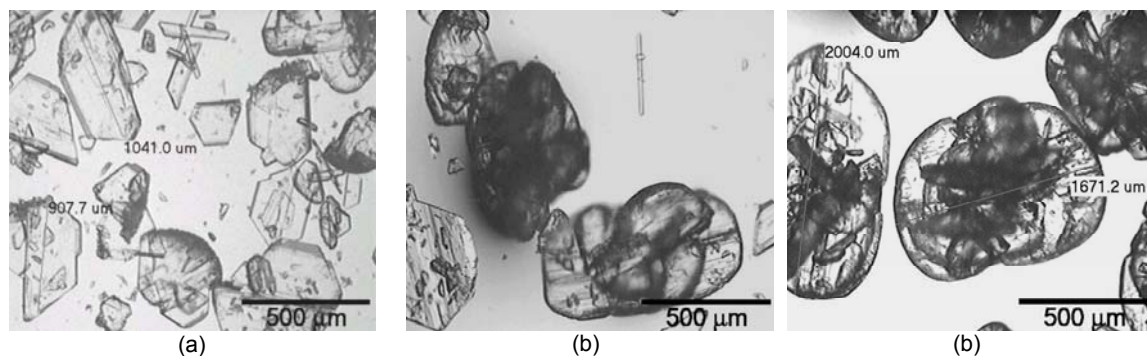


Figura 3.46 Fotografías de los cristales del ensayo E15, pH = 8,4. (a) Zona de reacción 4x; (b) Zona de reacción 4x; (c) Zona de reacción 4x

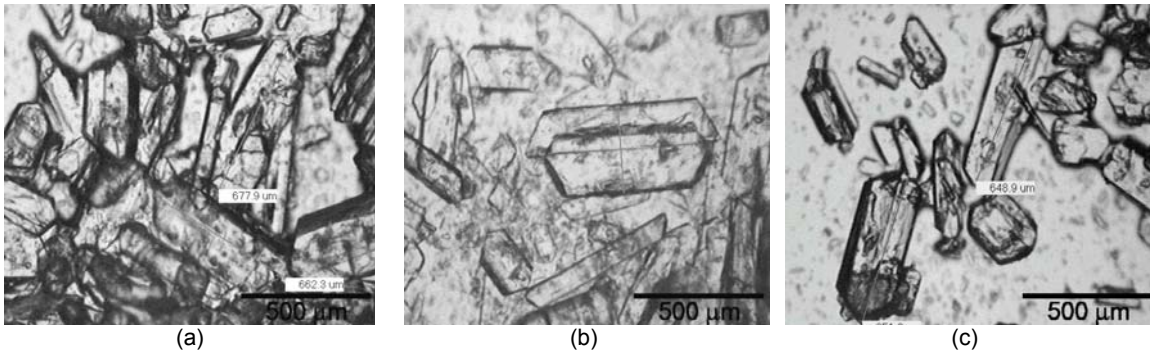


Figura 3.47 Fotografías de los cristales del ensayo E4, pH = 8,5. (a) Zona de reacción 4x; (b) Zona de reacción 4x; (c) Zona de reacción 4x

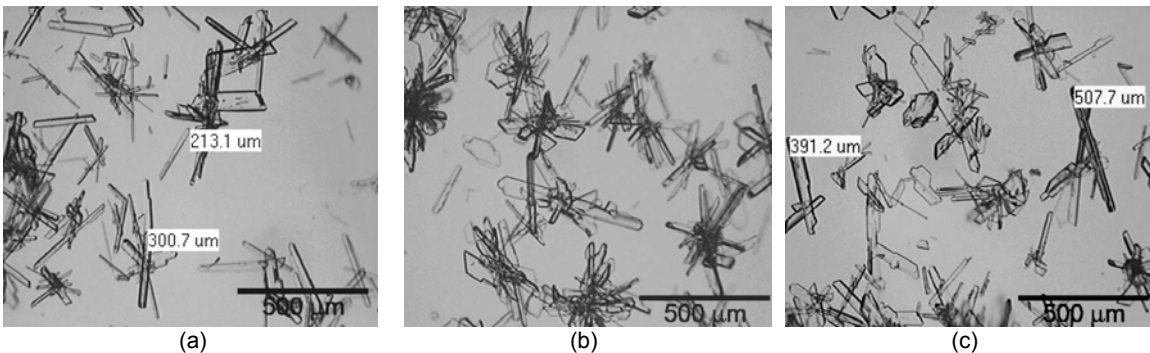


Figura 3.48 Fotografías de los cristales del ensayo E11, pH = 8,6. (a) Zona de reacción 4x; (b) Zona de reacción 4x; (c) Zona de reacción 4x

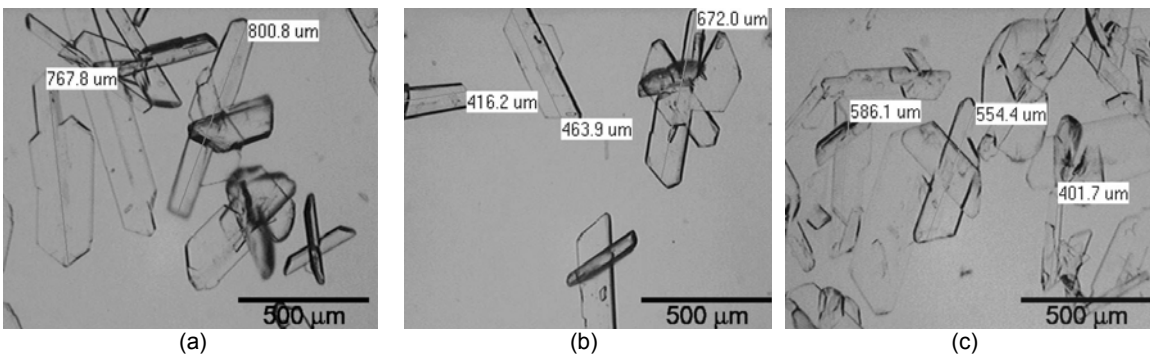


Figura 3.49 Fotografías de los cristales del ensayo E13, pH = 8,8. (a) Zona de reacción 4x; (b) Zona de reacción 4x; (c) Zona de reacción 4x

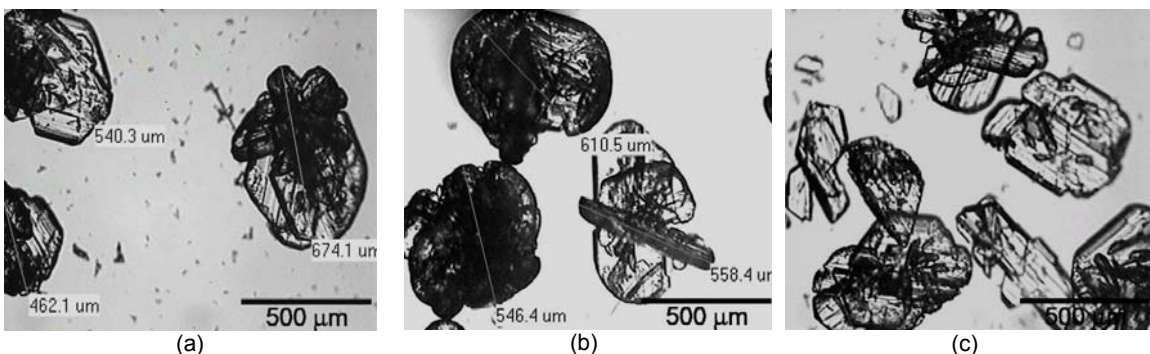


Figura 3.50 Fotografías de los cristales del ensayo E14, pH = 8,9. (a) Zona de reacción 4x; (b) Zona de reacción 4x; (c) Zona de reacción 4x

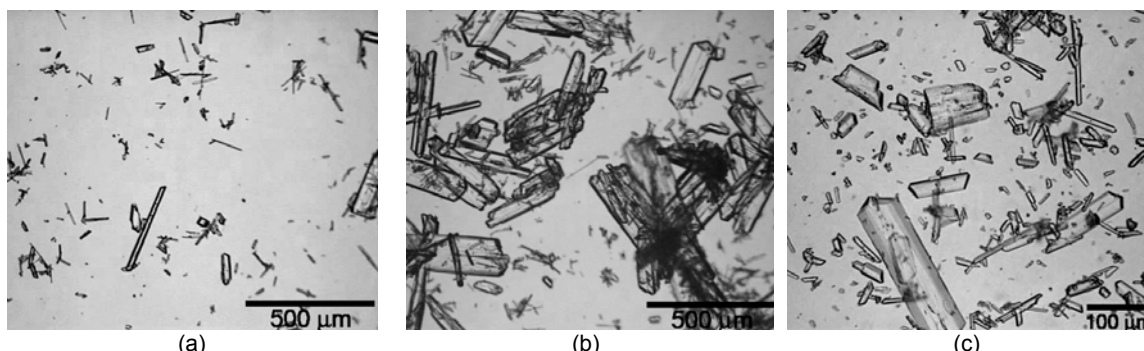


Figura 3.51 Fotografías de los cristales del ensayo E23, pH = 9,5. (a) Zona de reacción 4x; (b) Zona de reacción 4x; (c) Zona de reacción 10x

En el ensayo a pH de 8,2 (E17), como ya se ha comentado anteriormente, los cristales precipitaron en las paredes del reactor y en el agitador. A excepción de otros ensayos en los que aun pasando esto parte de los cristales quedaron en la zona de reacción, en este la densidad de cristales en la zona de reacción fue prácticamente cero. Debido a esto no se tiene muestra de cristales de este ensayo. La ausencia de sólidos en la zona de reacción en comparación a otros ensayos con “fouling” se atribuye a la baja sobresaturación a la que se ha trabajado y por tanto a la menor capacidad del sistema para precipitar estruvita.

De la Figura 3.45 a la Figura 3.50 se desprende que una variación del pH entre 8,3 y 8,9 no tiene mucha influencia ni en el tamaño ni en la forma de los cristales de estruvita formados. No se deduce una pauta de comportamiento, lo que concuerda con lo observado en la Figura 3.39 y en la Figura 3.40. En las fotos de estas figuras se observa la forma típica tubular de la estruvita o en su defecto cristales redondeados, “pellets”. Estas superficies redondas aparentemente más lisas se deben a las colisiones entre los mismos cristales. El rozamiento entre ellos va suavizando las superficies del cristal confiriéndoles este aspecto redondo.

Lo comentado anteriormente no se corresponde con los cristales obtenidos en el ensayo a pH de 8,3. Este fue el único ensayo donde la agitación fue superior al resto ya que accidentalmente se fijó en 400 rpm en lugar de 300 rpm. Se observa que este aumento de la agitación ha dado lugar a la formación de cristales pequeños y ha modificado su aspecto dándoles una forma muy irregular. Según Mullin (2001), el grado de agitación del sistema puede ejercer una considerable influencia en el hábito cristalino.

Las fotos tomadas en el ensayo E3 a pH de 8,5 se comentan un apartado posterior, apartado 3.5.8.5, ya que este ensayo se realizó tras un ensayo con agua residual donde el reactor no quedó perfectamente limpio. En su defecto, se muestran los cristales recogidos en el ensayo E4 realizado en las mismas condiciones de pH que el E3 aunque a una relación N/P un poco inferior (de 1,8 a 1,5).

Los cristales obtenidos en el ensayo a pH 8,6 difieren del resto, aunque no se ha hallado ninguna causa que justifique esta diferenciación. Los cristales formados son más alargados y

finos. Además, presentan una forma estrellada. Esta forma estrellada se consigue por entrecruzamientos entre los cristales, tal y como muestra la foto a 40 aumentos (Figura 3.52) tomada en unos ensayos en vaso de precipitados (datos no mostrados), y por aglomeración de los cristales.



Figura 3.52 Fotografía de cristales de estruvita formados en vaso de precipitados, 40x

En el ensayo E23 a pH 9,5 se ha obtenido una mezcla de cristales de tamaño grande junto a una gran cantidad de finos, tal y como se puede observar en la Figura 3.51. Esto está de acuerdo con los resultados del análisis de tamaño de partícula mostrados en la Tabla 3.26. La mayor sobresaturación de este ensayo parece haber favorecido la formación de finos, a la vez que ha permitido, debido al tiempo de residencia de los cristales en el reactor, que parte de ellos adquiriesen un tamaño considerable. La sobresaturación, en cambio, no ha afectado a la forma tubular típica de la estruvita. Además, la alta eficiencia de recuperación alcanzada en este ensayo muestra que a pesar de haberse formado cristales finos, tal y como se observa en las fotos, el reactor ha sido capaz de retenerlos en su interior.

En resumen, la sobresaturación alcanzada en todos los ensayos no ha sido lo suficientemente elevada ni diferente como para modificar en gran medida el tamaño de los cristales ni su morfología. Solo a pH muy alto los cristales se han visto ligeramente afectados, aumentando la formación de finos, aunque estos no se han perdido con el efluente del reactor.

Todo esto demuestra que desde el punto de vista del producto obtenido es posible trabajar dentro del intervalo de pH 8,2-9,5. La decisión de trabajar a un pH u otro dependerá entonces del grado de precipitación de fósforo que se quiera alcanzar y, por consiguiente, de la concentración de fósforo deseable en el efluente, o por cuestiones económicas de gasto de reactivo (NaOH), en el caso de que se utilice algún reactivo para ajustar el pH al valor de trabajo deseado.

3.5.8.3. Efecto del “fouling”

En los ensayos E8, E10, E12, E17 y E22 se produjo el fenómeno definido previamente como “fouling”, encrustamiento o ensuciamiento del reactor.

Los cristales obtenidos en todos los ensayos donde ha habido “fouling” son similares, Figura 3.53 a Figura 3.56. Presentan una forma acicular o de finas agujas, más acusada cuanto mayor ha sido el fouling y menor la cantidad de sólidos que han permanecido en suspensión en la zona de reacción. Entre las posibles causas del “fouling” están una elevada sobresaturación local y la presencia de impurezas. Según Mullin (2001), una cristalización rápida, como la que tienen lugar cuando ocurre “fouling”, puede resultar en la formación de cristales en forma de aguja.

El ensayo E8 es de todos los ensayos el que menos “fouling” presentó. Los cristales que se formaron en este ensayo no tienen la forma de aguja tan afinada como en el resto.

En el ensayo E17 donde también hubo “fouling” no quedaron prácticamente cristales en suspensión por lo que no fue posible tomar una muestra de los mismos.

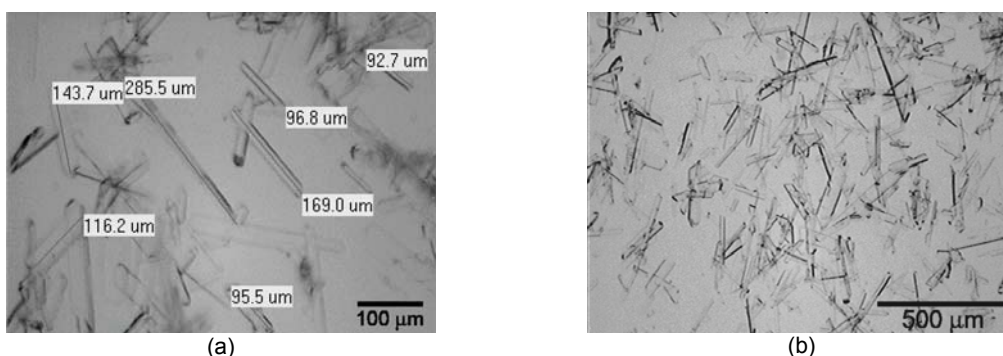


Figura 3.53 Fotografías de los cristales del ensayo E8. (a) Zona de reacción 10x; (b) Zona de reacción 4x

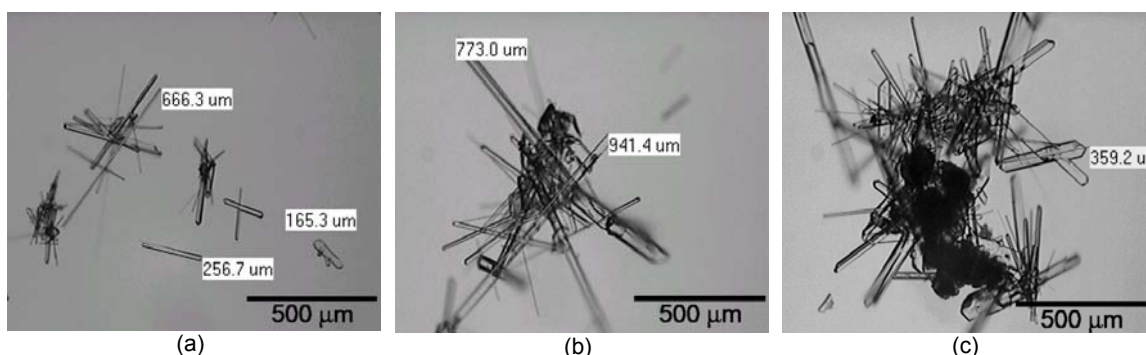


Figura 3.54 Fotografías de los cristales del ensayo E10. (a) Zona de reacción 4x; (b) Zona de reacción 4x; (c) Zona de reacción 4x

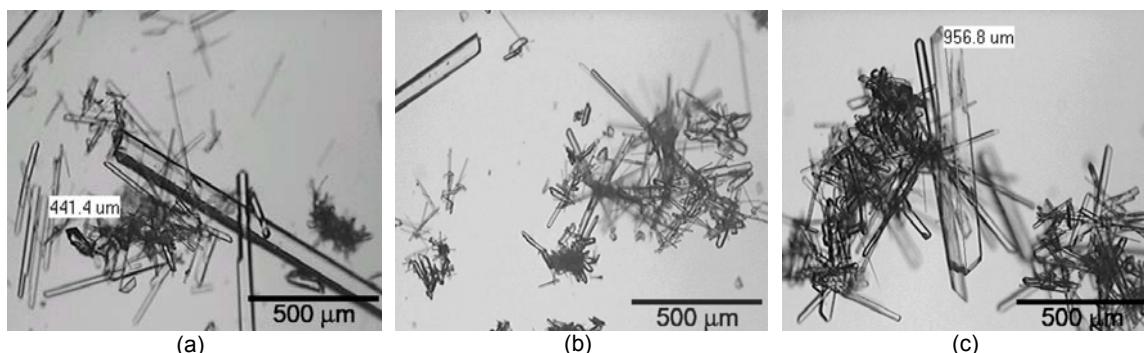


Figura 3.55 Fotografías de los cristales del ensayo E12. (a) Zona de reacción 4x; (b) Zona de reacción 4x; (c) Zona de reacción 4x

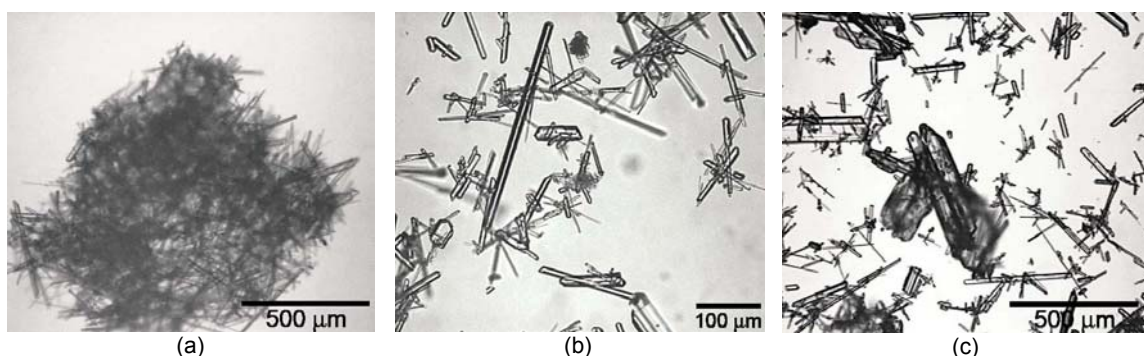


Figura 3.56 Fotografías de los cristales del ensayo E22. (a) Zona de reacción 4x; (b) Zona de reacción 10x; (c) Zona de reacción 4x

Ante estos cristales, no solo es deseable evitar la aparición de “fouling” por disminuir la eficiencia de precipitación de fósforo, sino por dar lugar a unos cristales muy finos que pueden provocar problemas en la manipulación del producto obtenido.

3.5.8.4. Influencia del tiempo de retención hidráulico

En la Figura 3.57 y en la Figura 3.58 se muestran las fotografías de las muestras de cristales tomadas en los ensayos a tiempos de retención hidráulicos de 5,4 y 2,1 horas respectivamente. Estas se pueden comparar con las obtenidas para el ensayo E14, a mayor tiempo de retención hidráulico, 11,1 horas (Figura 3.50), mostradas en el apartado 3.5.8.2.

Según estas fotografías, el tiempo de retención hidráulico parece no tener una influencia clara sobre los cristales obtenidos. En el caso de mayor TRH estos son grandes y redondeados. En cambio, cuando disminuye el TRH parecen formarse una mezcla entre monocristales tubulares y aglomerados de estos, similares a estrellas, aunque también de tamaño grande. Solo en el ensayo E18 parece haberse formado cristales más finos. Tal y como se dijo en el apartado 3.5.7.3, esto puede ser debido a otras causas diferentes a la influencia del TRH como, por ejemplo, una mayor presencia de impurezas, distinta colocación de la bocas de entrada de reactivos, etc

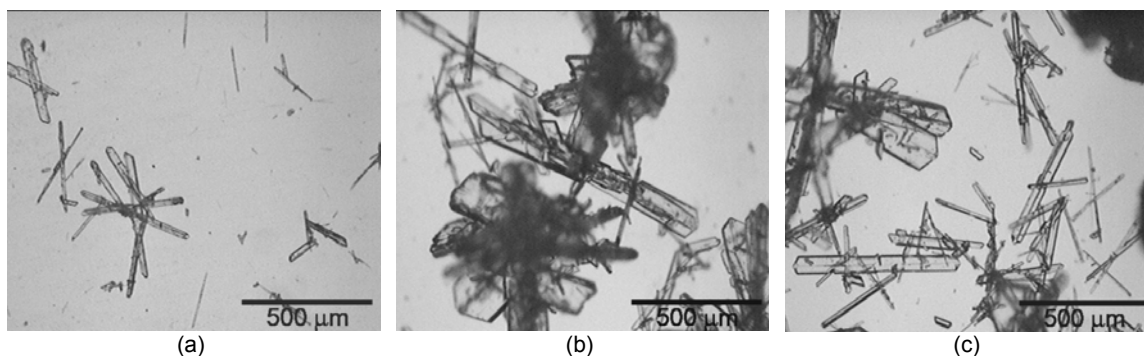


Figura 3.57 Fotografías de los cristales del ensayo E18, TRH = 5,4. (a) Zona de reacción 4x; (b) Zona de reacción 4x; (c) Zona de reacción 4x

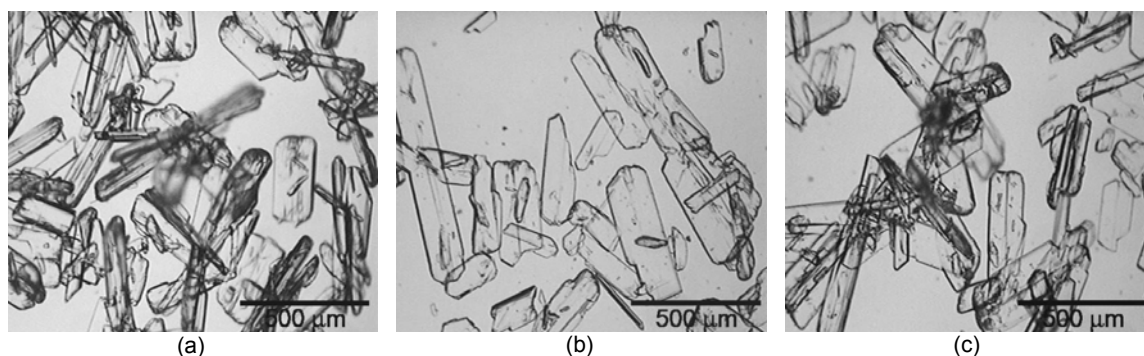


Figura 3.58 Fotografías de los cristales del ensayo E20, TRH = 2,1. (a) Zona de reacción 4x; (b) Zona de reacción 4x; (c) Zona de reacción 4x

Los cristales obtenidos presentan, de forma general, un tamaño y forma adecuados tanto para la recogida de los sólidos producidos como para su posterior procesado. En este sentido, a los resultados obtenidos de que trabajando a tiempos de retención hidráulicos bajos se obtienen las mismas eficiencias de precipitación y recuperación de fósforo, se le añade que la calidad del producto obtenido es buena.

3.5.8.5. Presencia de impurezas en el reactor

La presencia de impurezas en un sistema puede afectar gravemente al crecimiento del cristal, llegando incluso a suprimirlo, o por el contrario, a promoverlo. En algunos casos las impurezas afectan parcialmente al crecimiento de alguna de las caras cristalográficas modificando así el hábito cristalino. Además, hay que tener en cuenta que las impurezas también tienen una influencia sobre el proceso de nucleación, pudiendo modificar la amplitud de la zona metaestable para la nucleación.

Los ensayos E3 y E4 se realizaron en las mismas condiciones. No obstante, si se observan los cristales obtenidos en cada caso, Figura 3.59 y Figura 3.47 respectivamente, se puede apreciar la gran diferencia existente entre ellos.

En el ensayo realizado antes del E3 se empleó como solución precipitante el sobrenadante obtenido tras centrifugar un fango digerido anaeróticamente procedente del digestor anaerobio industrial de la Estación Depuradora de la Cuenca del Carraixet de Alboraya, Valencia. El pequeño tamaño de los cristales producidos en el ensayo E3 se atribuye a que el reactor, tras haber trabajado con este sobrenadante, no estuviera perfectamente limpio.

Con esto se confirma que cualquier impureza presente, tanto en las paredes del reactor como en la solución precipitante, puede afectar en gran medida al tipo de cristales formados. Sería interesante conocer qué impurezas y en qué cantidad influyen a los cristales. No obstante, este estudio se debe realizar para las soluciones con las que normalmente se pretenda realizar el proceso de cristalización.

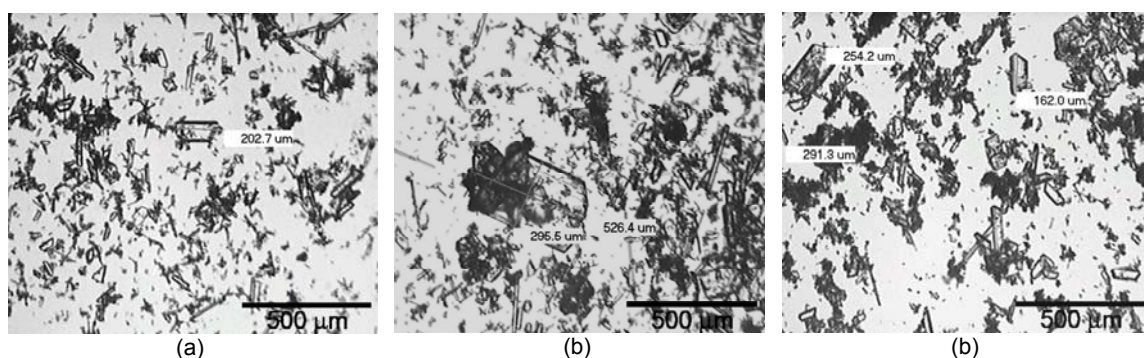


Figura 3.59 Fotografías de los cristales del ensayo E3. (a) Zona de reacción 4x; (b) Zona de reacción 4x; (c) Zona de reacción 4x

3.5.8.6. Influencia de los iones Ca^{2+}

En las Figuras 3.60, 3.61 y 3.62 se muestran las fotografías de los cristales obtenidos en todos los ensayos realizados en presencia de calcio. En todas las fotos se observan claramente cristales con la morfología típica de la estruvita. Junto a estos, se puede apreciar una masa no cristalina. Se asume que esta masa es el fosfato cálcico amorfo precipitado en estos ensayos con calcio, tal y como se demostró en el apartado 3.5.5.4.

Al aumentar la relación molar Ca/Mg de los ensayos, se observa que la densidad de cristales de estruvita disminuye y aumenta la proporción de fosfato cálcico precipitado. Esto está de acuerdo con los resultados obtenidos en el apartado 3.5.5.4, en el cual se demuestra que conforme aumenta la relación molar Ca/Mg el porcentaje de fósforo precipitado como estruvita disminuye. De hecho, en el ensayo E21, prácticamente todo lo que se observa en la fotografía es fosfato cálcico.

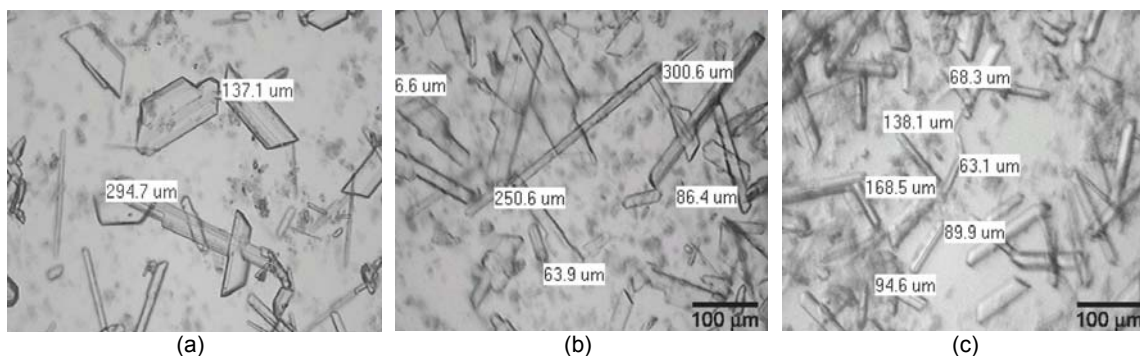


Figura 3.60 Fotografías de los cristales del ensayo E9, Ca/Mg = 0,6. (a) Zona de reacción 10x; (b) Zona de reacción 10x; (c) Zona de reacción 10x

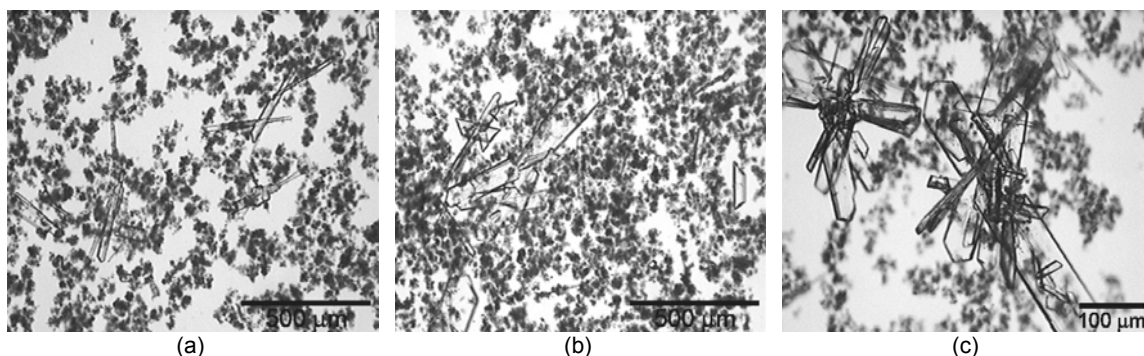


Figura 3.61 Fotografías de los cristales del ensayo E19, Ca/Mg = 1,0. (a) Zona de reacción 4x; (b) Zona de reacción 4x; (c) Zona de reacción 10x

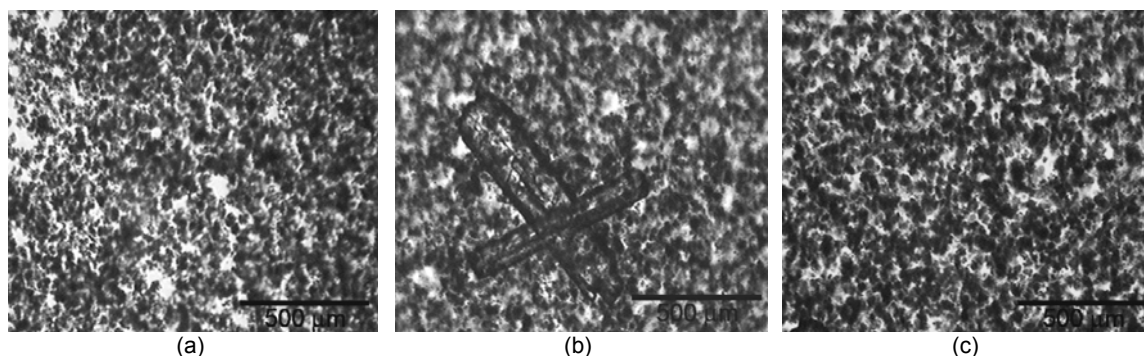


Figura 3.62 Fotografías de los cristales del ensayo E21, Ca/Mg = 1,8. (a) Zona de reacción 4x; (b) Zona de reacción 4x; (c) Zona de reacción 4x

En cuanto a la morfología de los cristales de estruvita obtenidos en todos los casos, se trata de los típicos cristales tubulares. En este sentido la presencia de calcio se puede decir que no afecta a la forma de la estruvita, al menos en concentraciones similares a las empleadas en estos ensayos.

3.5.8.7. Influencia de las relaciones molares Mg/P y N/P

Al analizar los cristales de estruvita obtenidos en los ensayos a diferentes relaciones molares Mg/P y N/P no se han observado diferencias significativas. El parámetro que realmente influye en los cristales es la sobresaturación local, la que no viene directamente establecida por el

valor de estas relaciones. Además, el intervalo estudiado de estos dos parámetros ha sido tan estrecho que no ha modificado en gran medida la sobresaturación media en el reactor (Tabla 7.24 del Anejo, apartado 7.2).

CONCLUSIONES DEL ESTUDIO DE PRECIPITACIÓN

3.6. CONCLUSIONES DEL ESTUDIO DE PRECIPITACIÓN

A continuación se resumen las conclusiones más relevantes que se pueden extraer del estudio de la precipitación y recuperación de fósforo en forma de estruvita en un reactor de tanque agitado a partir de una solución preparada en el laboratorio.

1. En las condiciones a las que se ha trabajado en el reactor precipita siempre estruvita, alcanzándose en todos los casos el equilibrio termodinámico, excepto cuando ocurren problemas de "fouling".
2. La aparición de "fouling" disminuye la eficiencia de precipitación del proceso al disminuir la concentración de sólidos en la zona de reacción. Los sólidos presentes en la zona de reacción son incapaces de consumir la sobresaturación existente y por lo tanto no se alcanza el equilibrio termodinámico.
3. Las eficiencias obtenidas en todos los ensayos están entre el 39 y el 81% para la eficiencia de precipitación de fósforo como estruvita y entre el 37 y el 76% para la eficiencia de recuperación. Cuando precipita tanto estruvita como fosfato cálcico estas eficiencias aumentan hasta valores del 93%.
4. Tanto la eficiencia de precipitación como la de recuperación de fósforo aumentan al aumentar el pH entre valores de 8,2 y 9,5 y las relaciones molares Mg/P y N/P, en los intervalos 0,8-1,1 y 1,5-2,4, respectivamente.
5. La aplicación de un algoritmo de control de lógica difusa para controlar el pH de trabajo permite alcanzar un valor estable de pH. Con un control manual no es posible mantener el pH en un valor constante.
6. El tiempo de retención hidráulico, en el intervalo de 2 a 11 horas, no influye ni en la eficiencia de precipitación ni en la de recuperación.
7. Un aumento de la relación molar Ca/Mg en el influente aumenta la eficiencia de precipitación de fósforo debido a una coprecipitación de este elemento como estruvita y como fosfato cálcico. El fosfato cálcico que se forma es fosfato cálcico amorfo (ACP).
8. La presencia de calcio en el influente da lugar a grandes diferencias entre la eficiencia de precipitación y recuperación, lo que supone grandes pérdidas de fósforo en forma precipitada con el efluente del reactor.
9. Conforme aumenta la relación molar Ca/Mg en el influente disminuye el porcentaje de fósforo precipitado que lo hace en forma de estruvita. Cuando se trabaja a una relación molar Ca/Mg de 1,8 solo un 13% del fósforo precipitado da lugar a estruvita.
10. Desde el punto de vista de consumo de reactivos, resulta económicamente más ventajoso modificar el pH de trabajo que modificar la relación molar Mg/P para alcanzar iguales mejoras en la eficiencia de precipitación.
11. Se ha obtenido un valor experimental para el producto de solubilidad de la estruvita, siendo este de $pK_{sMAP}=13,31$. El valor de pK_{sMAP} calculado en este trabajo es similar a los obtenidos en la bibliografía más reciente.

12. La eficiencia de precipitación aumenta linealmente con la sobresaturación media a la que se ha trabajado. Esto indica que los cristales formados son capaces de consumir toda la sobresaturación presente en el reactor. De igual modo, la eficiencia de recuperación aumenta linealmente con la sobresaturación media. Por otra parte, el hecho de que ambas eficiencias aumenten de la misma forma con la sobresaturación, pendiente similares, indica que la sobresaturación media en la solución que entra al reactor no influye en la cantidad de fósforo precipitado que se pierden con el efluente del reactor.
13. Aun no mostrándose una influencia de la sobresaturación media en la cantidad de fósforo precipitado que se pierden con el efluente, en todos los ensayos, se escapa algo de fósforo precipitado con el mismo. No obstante, esta cantidad es muy pequeña siendo inferior al 3% del fósforo influente y estando en la mayoría de los casos por debajo del 2%
14. La no dependencia entre el tamaño de partícula medio obtenido y la cantidad de fósforo precipitado perdido con el efluente con la sobresaturación media en el reactor en el intervalo ensayado, lleva a pensar que la formación de finos está relacionada directamente con la presencia en el reactor de zonas de elevada sobresaturación local. La formación de precipitados en las bocas de salida de los reactivos muestra que en esos puntos existe sobresaturación local. Esta sobresaturación local podría ser la responsable de la pequeña pérdida de cristales con el efluente del reactor en todos los ensayos.
15. En este sentido sería interesante conocer la hidrodinámica del reactor en profundidad y realizar un estudio de la distribución de la sobresaturación en el interior del mismo para poder evitar zonas de elevada sobresaturación local. Aun así, se ha observado que el reactor ensayado es capaz de retener la mayoría de los sólidos en su interior.
16. Una disminución del tiempo de retención hidráulico disminuye ligeramente el tamaño medio de los cristales obtenidos. Sin embargo, esto no afecta a la eficiencia de recuperación.
17. La precipitación con calcio reduce marcadamente el tamaño medio de partícula obtenido y aumenta la cantidad de finos formados. Ya que el fosfato cálcico formado es fosfato cálcico amorfo se puede decir que este tiene un tamaño de partícula pequeño.
18. Se han obtenido cristales de estruvita con su morfología típica tubular y un tamaño medio comprendido entre 100 y 700 micras. En algunos casos se han observado aglomerados en forma de estrella y finas agujas. En cambio, en otros se han formado "pellets", cristales redondeados de gran tamaño. Estas formas redondeadas se crean debido a las colisiones entre los cristales, lo que va suavizando las superficies hasta conferirles dicho aspecto.
19. Un valor de pH en el reactor entre 8,2 y 9,5 no influye claramente sobre los cristales formados. No obstante, al elevado pH de 9,5 se obtiene una mezcla de cristales de

tamaño grande junto a una gran cantidad de finos. Una mayor agitación (de 300 a 400 rpm) da lugar a unos cristales más pequeños y de aspecto irregular.

20. La aparición de "fouling" y la presencia de impurezas en la solución precipitante o en el reactor influyen fuertemente en los cristales obtenidos, disminuyendo su tamaño y confiriéndoles un aspecto de finas agujas.

CONCLUSIONS OF THE STRUVITE PRECIPITATION STUDY

The conclusions obtained from the study of the precipitation of phosphorus as struvite from solutions prepared in the laboratory are:

1. Struvite precipitated in all the experiments carried out and the thermodynamic equilibrium was reached in all the experiments except in those where fouling occurred.
2. Fouling diminishes the precipitation efficiency due to the decrease of the solid concentration in the reaction zone. The solids present in the reaction zone are unable to consume the supersaturation generated and therefore the thermodynamic equilibrium is not reached.
3. Precipitation and recovery efficiencies values between 39 and 81% and between 37 and 76% respectively, are achieved. These efficiencies increase up to 93% when struvite and calcium phosphate precipitate.
4. An increase of the pH, between 8,2 and 9,5, and of the Mg/P and N/P molar ratios in the intervals 0,8-1,1 and 1,5-2,4 respectively, increases the precipitation efficiency. The recovery efficiency shows a similar trend.
5. The employment of a fuzzy logic control algorithm to control the pH allows to obtain very stable pH values in all the experiments. It is impossible to maintain the pH at a constant value with a manual control.
6. The hydraulic retention time in the interval of 2 to 11 hours, has no influence on the precipitation and recovery efficiencies.
7. A higher Ca/Mg molar ratio in the influent increases the precipitation efficiency due to a phosphorus co-precipitation as struvite and calcium phosphate. Amorphous calcium phosphate is the calcium phosphate formed.
8. Presence of calcium in the influent leads to big differences between the precipitation and recovery efficiencies, involving higher quantities of phosphorus lost with the effluent.
9. An increase of the Ca/Mg molar ratio increases the percentage of phosphorus precipitated as struvite. At a Ca/Mg molar ratio of 1,8 only 13% of the phosphorus precipitates as struvite.
10. It is economically advantageous to modify the pH rather than to modify the Mg/P molar ratios in order to obtain the same increase in the precipitation efficiency.
11. An experimental value for the struvite solubility product was obtained: $pK_{sMAP} = 13,31$. This value is similar to those reported in recent literature.
12. Precipitation efficiency increases linearly with the global supersaturation in the solution entering the reactor in the supersaturation interval study. This means that the crystals formed are able to consume all the supersaturation present in the reactor. In the same way, the recovery efficiency increases when the supersaturation increases. Furthermore, the fact that both efficiencies increase with the supersaturation with the

same slope implies that the quantity of phosphorus precipitated lost with the effluent is not directly affected by the global supersaturation.

13. Although global supersaturation has no influence on the quantity of phosphorus precipitated lost with the effluent, it is observed that certain quantity of this phosphorus precipitated is lost with the effluent in all the experiments. Nevertheless, this quantity is very small, being lower than 3% of the phosphorus in the influent, and in most cases lower than 2%.
14. Any relation is found between the particle size and the quantity of phosphorus lost with the effluent with the global supersaturation interval studied. This means that the fines formation is directly related with zones of high local supersaturation in the reactor. Struvite precipitation was observed at the exit of the reagent tubes confirming that a high local supersaturation existed in those points. This local supersaturation could be responsible of the loss of crystals with the effluent in all the experiments.
15. It would be interesting to study in depth the hydrodynamics of the reactor and to carry out a study of the supersaturation distribution inside it to avoid zones of high local supersaturation. However, it has been observed that the reactor employed has been able to retain the majority of the solids inside.
16. Low hydraulic retention times slightly reduce the average particle size. However, they have not effect on the recovery efficiency.
17. Precipitation from solutions with calcium reduces the median crystal size and increases the fines formation. As the calcium phosphate formed is amorphous calcium phosphate it could be said that it has a small particle size.
18. The struvite crystals obtained show its typical tubular morphology and an average crystals size between 100 and 700 μm . Sometimes, it was observed agglomerates of crystal with a star shape. In other cases pellets and round crystals were formed. These pellets are formed due to collisions between crystals, which smooth surfaces out and give them a round appearance.
19. A pH value in the reactor between 8,2 and 9,5 has no clear influence on the crystals formed. Nevertheless, at a pH of 9,5 a mixture of big crystals and a large quantity of fines was obtained. Higher agitation (from 300 rpm to 400 rpm) produces smaller crystals with an irregular appearance.
20. Fouling occurrence and the presence of impurities have a great influence on the crystals; they reduce the crystal size and produce fine needled crystals.

APLICACIÓN A LOS SOBRENADANTES DE UNA EDAR

4. ESTUDIO DE LA PRECIPITACIÓN Y RECUPERACIÓN DEL FÓSFORO DE LOS SOBRENADANTES GENERADOS EN UNA PLANTA DE DIGESTIÓN ANAEROBIA

El objetivo de esta segunda parte del trabajo es aplicar los conocimientos adquiridos sobre la precipitación de estruvita a la recuperación de fósforo de los sobrenadantes generados en un proceso de digestión anaerobia de fangos primario y secundario procedentes de un proceso de eliminación biológica de nutrientes.

Se estudiará la capacidad del sistema para recuperar fósforo y qué variables afectan al proceso. Se analizará además la posibilidad de ajustar el pH en el reactor mediante aireación de la solución a cristalizar, favoreciendo así la desabsorción del CO₂ disuelto en los sobrenadantes empleados como influente, lo que llevará consigo un aumento del pH. Esto permitiría reducir los costes en reactivos en el caso de aplicarse el proceso a escala industrial.

4.1. MATERIALES

4.1.1. Descripción de la planta piloto

El reactor de cristalización descrito previamente, Figura 3.2, ha trabajado con el efluente de un conjunto de plantas piloto (Figura 4.1) operadas para estudiar la eliminación biológica de nutrientes (EBN) y digestión anaerobia de fangos. Estas plantas están ubicadas en la estación depuradora de aguas residuales de la Cuenca del Carraixet, situada en Alboraya (Valencia) y todas ellas son propiedad del grupo de investigación CALAGUA. La EDAR recibe principalmente las aguas residuales domésticas de las poblaciones próximas a la Cuenca del Carraixet incluyendo también aguas residuales de tipo industrial.

En concreto, este conjunto de plantas está formado por una planta piloto de fermentación/elutriación de fango primario, una planta piloto de tratamiento de aguas con eliminación biológica de materia orgánica y nutrientes (EBN) y una planta piloto de digestión anaerobia de fangos primario y secundario. Las plantas piloto mencionadas están conectadas en continuo para reproducir en la mayor medida posible los procesos de depuración de aguas a escala industrial. La planta de cristalización, descrita en el apartado 3.2, se encuentra en el Laboratorio de Tecnologías del Medio Ambiente del Departamento de Ingeniería Química de la Universitat de València.

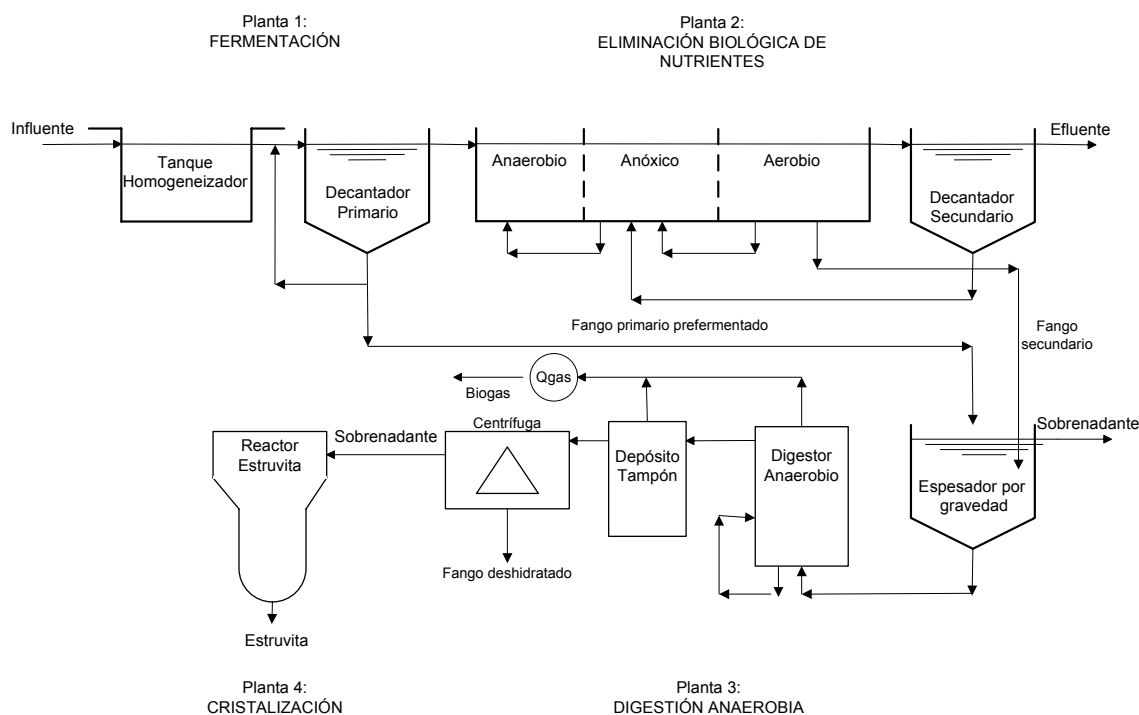


Figura 4.1 Esquema de las plantas piloto del grupo CALAGUA

La planta piloto de fermentación/elutriación se alimenta del agua residual efluente del desarenador industrial de la EDAR de la Cuenca del Carraixet con un caudal de 40 l/h. Mediante la fermentación y posterior elutriación del fango primario se generan los ácidos grasos volátiles necesarios en el proceso de eliminación biológica de fósforo llevado a cabo en la planta piloto de eliminación biológica de materia orgánica y nutrientes. El fango primario generado en esta planta es alimentado a la planta de digestión anaerobia de fangos.

El efluente de la planta de fermentación alimenta a la planta piloto de eliminación biológica de materia orgánica y nutrientes (EBN) operada según el esquema UCT (University of Capetown). El fango secundario generado, con un alto contenido en fósforo debido al metabolismo de las bacterias PAO, es también alimentado a la planta de digestión anaerobia de fangos.

La planta piloto de digestión anaerobia está formada por un espesador del fango influente, un digestor primario y un digestor secundario o depósito tampón. El fango influente entra al espesador, de 42,9 litros de capacidad, por la parte superior a través de un cilindro central. Un vertedero perimetral permite la salida del sobrenadante, mientras que el fango a introducir en el digestor primario es extraído por la parte inferior del espesador. El fango espesado entra al digestor primario (capacidad máxima de 160 litros) por la parte lateral superior del reactor y permanece en él un tiempo de retención de 20 días. El digestor primario cuenta con un sistema de agitación por bombeo externo, un sistema de calefacción para mantener la temperatura en $35 \pm 1^\circ\text{C}$ para trabajar en el intervalo mesófilico, un medidor de biogás, y sondas de potencial redox, pH y temperatura. Finalmente, el fango digerido pasa al digestor secundario donde

termina su estabilización. A la salida del digestor secundario el fango es recogido en continuo en un bidón para su posterior traslado al Laboratorio de Tecnologías del Medio Ambiente.

4.1.1.1. Reactor de cristalización

El reactor de cristalización empleado se ha descrito en el apartado 3.2.1. En esta parte del estudio ha sido necesaria la incorporación de un anillo de aireación (Figura 4.2), que permite la entrada de aire a la zona de reacción, para poder estudiar su efecto sobre el proceso. El anillo está realizado con tubo de silicona de 6,4 mm de diámetro interior al que se le realizaron una serie de orificios de 0,4 mm de diámetro, distribuidos uniformemente. Este anillo está conectado a la red de aire del laboratorio de Tecnologías del Medio Ambiente. Su diámetro es de 75 mm, diámetro inferior al diámetro del agitador. De esta forma, y al colocarlo por debajo del agitador con los orificios dirigidos hacia arriba, se consigue romper las burbujas cuando estas pasan través del agitador. Al romper las burbujas en otras más pequeñas se aumenta el área interfacial entre el gas y el líquido favoreciendo así la desabsorción del CO_2 . Se comprobó que en ningún momento tuvo lugar una precipitación en el interior del anillo ya que el flujo de aire fue capaz de empujar todo el líquido fuera del mismo.



Figura 4.2 Fotografía del anillo de aireación colocado por debajo del agitador

Frente a lo observado en el estudio de precipitación, en esta parte del trabajo la posición de las bocas de entrada de reactivos se ajustó de manera que estuvieran lo más separadas posible unas de otras para evitar al máximo una sobresaturación local elevada por contacto directo de las tres soluciones influente, evitando así un posible “fouling”.

4.1.2. Sustratos utilizados

Al igual que en los ensayos con agua artificial, en estos ensayos se utilizaron tres soluciones: solución alimento de fósforo y amonio, solución de cloruro de magnesio como fuente de magnesio extra para la precipitación de estruvita y solución de hidróxido sódico para ajuste del pH en el reactor.

- **Solución alimento.** En este caso, la solución alimento al cristizador era el sobrenadante obtenido tras deshidratar el fango producido en la planta de digestión anaerobia. Este fango era centrifugado con una centrífuga modelo Multifuge 3L de la casa Heraeus, y el sobrenadante obtenido era alimentado al reactor. En algunos casos se trabajó exclusivamente con el sobrenadante obtenido tras deshidratar el fango digerido anaeróbicamente, mientras que en otros casos, se trabajó con la solución resultante de mezclar este sobrenadante con el sobrenadante del espesador de la planta de digestión anaerobia en una proporción igual a la que se generaban.
- **Hidróxido sódico.** Debido a la alta alcalinidad que presentaban los sobrenadantes, para ajustar el pH al valor fijado en estos ensayos fue necesario trabajar con una concentración de NaOH mayor que en el caso de soluciones preparadas en el laboratorio. Se trabajó a una concentración de NaOH de 0,4 M.
- **Cloruro de magnesio.** Se empleó la misma solución de magnesio empleada para los ensayos con soluciones sintéticas. Se trata de una solución de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, preparada con agua destilada, con una concentración de magnesio de aproximadamente 720 mg/l.

4.2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

4.2.1. Diseño de experimentos

Como ya se ha comentado, en esta segunda parte del trabajo se ha estudiado la precipitación de estruvita a partir de los sobrenadantes generados en la planta piloto de digestión anaerobia. Debido a las distintas formas de operar esta planta piloto, las características de los fangos y sobrenadantes empleados han variado de unos ensayos a otros. Esto ha permitido analizar la influencia de las características de estas soluciones en el proceso: eficiencias alcanzadas de precipitación y recuperación de fósforo, compuestos formados, hábitos cristalinos y maximización de la cantidad de estruvita formada frente a otros sólidos.

Ya que este estudio se ha centrado en el efecto de las características de los sobrenadantes empleados y no en el pH de operación del reactor, en todos los ensayos, excepto en uno, se ha trabajado al mismo valor de pH. En base a los resultados obtenidos en el estudio con un sobrenadante preparado sintéticamente en el laboratorio, el pH de trabajo se ha fijado en un

valor de 8,7. La decisión de trabajar a este pH fue un compromiso entre gasto de reactivo y unas buenas eficiencias de precipitación y de recuperación. Valores de pH próximos a 8,7 se consideran de igual modo valores adecuados de trabajo. En total se han realizado 18 ensayos de cristalización con sobrenadantes procedentes de la planta piloto de digestión anaerobia. Durante el transcurso de esta investigación la planta de digestión anaerobia ha sido operada de 4 formas distintas (Martí, 2007). El tiempo de retención hidráulico en el reactor, en base a todo su volumen, se ha mantenido entre 10 y 12 horas en todos los ensayos. Se trata de un valor que permite asumir la producción máxima de sobrenadantes de la planta piloto de digestión anaerobia. Así mismo, para los ensayos con menor producción de sobrenadante este TRH permitía evitar tiempos excesivos de almacenamiento de los sobrenadantes.

Otro objetivo de este trabajo ha sido estudiar la viabilidad del ajuste del pH de trabajo en el reactor mediante aireación. De esta forma se pretende disminuir los costes en reactivos a la hora de trabajar a escala real. Para ello, en 4 de los 18 ensayos realizados se empleó aireación para subir el pH mientras que, en el resto de ensayos, se empleó NaOH exclusivamente.

4.2.2. Procedimiento seguido

El fango generado en la planta de digestión anaerobia era recogido en bidones y llevados periódicamente al laboratorio de Tecnologías del Medio Ambiente del Departamento de Ingeniería Química de la Universitat de València. Una vez allí, este fango era centrifugado y el sobrenadante obtenido era almacenado. En los ensayos en los que no solo se empleaba este sobrenadante sino también el sobrenadante del espesador de la planta de digestión, este era recogido y trasladado finalmente al laboratorio de Tecnologías del Medio Ambiente al comienzo del ensayo de cristalización.

En el momento de realizar los ensayos se mezclaban todos los sobrenadantes y se ajustaba el pH de la mezcla alrededor de 6,5. Se comprobó que si el pH se dejaba en el valor al que llegaban los sobrenadantes este tendía a subir con el tiempo, favoreciéndose la precipitación en el bidón de almacenamiento antes de su entrada al reactor. Si la precipitación de fósforo ocurría en este bidón se disminuía la cantidad de fósforo que podía ser recuperada de forma controlada en el reactor de cristalización. Además, se deseaba que las características de los sobrenadantes permaneciesen constantes durante todo el ensayo, lo que no ocurría si en el tanque de almacenamiento tenían lugar procesos de precipitación. Por todo esto se decidió bajar el pH de los sobrenadantes a un valor de 6,5-6,7 mediante la adición de ácido nítrico. Una vez bajado el pH a estos valores este permanecía prácticamente constante a lo largo del ensayo. El procedimiento seguido en cada ensayo fue el mismo que en el estudio de precipitación con soluciones preparadas en el laboratorio.

Para poder seguir el transcurso de la reacción y poder caracterizar cada ensayo, se realizaban periódicamente una serie de análisis y mediciones:

- Análisis químico (P_t , $P-PO_4$, $N-NH_4$, Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+) de las soluciones alimento (sobrenadantes).
- Análisis de sólidos suspendidos totales, sólidos suspendidos volátiles y alcalinidad de las soluciones alimento.
- Análisis de Mg^{2+} de las soluciones de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ empleadas.
- Análisis químico diario del efluente del reactor. En este efluente se analizaba la concentración de fósforo total (P_t) y soluble ($P-PO_4$), $N-NH_4$, magnesio total (Mg_t) y soluble (Mg^{2+}), calcio total (Ca_t) y soluble (Ca^{2+}), y potasio total (K_t) y soluble (K^+).
- Medida diaria del caudal efluente.
- Recogida periódica, en distintos puntos del reactor, de los sólidos precipitados. Estos sólidos eran observados al microscopio.
- Análisis por difracción de Rayos X de los sólidos obtenidos al final de cada ensayo, previamente secados.
- Análisis del tamaño de partícula de los sólidos recogidos al final de cada ensayo.

4.2.3. Métodos analíticos

Las técnicas de análisis empleadas se han descrito en el apartado 3.3.3. En estos ensayos los sobrenadantes se han analizado además para sólidos suspendidos totales y sólidos suspendidos volátiles.

4.2.3.1. Sólidos suspendidos totales y volátiles

La concentración de sólidos suspendidos totales se determina mediante filtración y posterior pesada del material retenido. La eliminación de la humedad se realiza en estufa a una temperatura de 105°C. El incremento de peso del filtro representa el total de sólidos suspendidos en la muestra. La concentración de sólidos suspendidos no volátiles se obtiene mediante calcinación a 550°C de los sólidos suspendidos totales. La concentración de sólidos suspendidos volátiles se calcula por diferencia entre los sólidos suspendidos totales y los sólidos suspendidos no volátiles. Estas determinaciones siguen la metodología propuesta por el Standard Methods (APHA, 2005).

4.2.4. Algoritmo de control de pH

En estos ensayos se añadió la posibilidad de seleccionar desde el programa de control y adquisición de datos si el ajuste de pH se realizaba con NaOH, mediante aireación o mediante NaOH y aire conjuntamente. En este último caso, el ajuste se realizaba mediante aireación, y solo en el caso de que esta no fuera suficiente para llevar el pH al valor fijado como valor de consigna, se conectaba además la bomba de hidróxido sódico.

El algoritmo de control de pH empleado es el descrito en el apartado 3.4. En el caso de ajuste de pH mediante aireación este algoritmo se modificó únicamente para que la variable manipulable fuera el porcentaje de abertura de la válvula de aire, en lugar de ser el porcentaje de la frecuencia de impulsión de la bomba de NaOH.

El sistema de control de pH consiste en la entrada de un caudal de aire en función del valor de pH medido y de un pH de trabajo fijado como valor de consigna. La entrada de aire está regulada por medio de una electroválvula, serie 202, de las casa ASCO. Un valor de pH medido superior al valor de consigna significa una disminución en el caudal de aire que entra al reactor. Por el contrario, un valor de pH medido inferior al valor de consigna significa un incremento en el caudal de aire que entra al reactor.

El sistema de control de pH supervisa el valor de pH del reactor mediante la lectura de los datos proporcionados por el dispositivo Consort. En cada lectura del valor de pH se analiza el comportamiento de este valor y se realizan las acciones correspondientes para mantenerlo en el valor deseado. Una vez el valor actual de pH es leído, este es procesado a través del algoritmo de lógica difusa, y la respuesta consiste en una modificación del porcentaje de abertura de la electroválvula. La señal de respuesta es generada a través del "software" y enviada a la electroválvula a través de un módulo de adquisición de datos empleando un convertidor de RS-232 a RS-422/485.

Cuando no se alcanzaba el valor de pH deseado en los ensayos con aireación, el algoritmo comenzaba a actuar sobre la bomba de NaOH, tal y como se ha descrito en el apartado 3.4.3, dejando la válvula de aire abierta al 100%.

4.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.3.1. Seguimiento de los ensayos

Para el estudio de la precipitación y recuperación de fósforo en forma de estruvita a partir de los sobrenadantes generados en una planta piloto de digestión anaerobia de fangos se han realizado 18 ensayos (ensayos R1-R18).

En la Tabla 4.1 se muestran los resultados experimentales obtenidos para el ensayo R1. Para el resto de ensayos se han obtenido tablas similares (Anejo, apartado 7.3). En ellas se muestran los resultados de los análisis puntuales realizados a las soluciones alimento. Las concentraciones en el influente se calculan como mezcla de las soluciones de entrada al reactor, teniendo en cuenta el caudal introducido de cada una de ellas. Para este cálculo se han empleado las concentraciones de la solución alimento y de la solución de magnesio, y los caudales mostrados en las tablas. Las relaciones molares Mg/P, N/P, Ca/P y Ca/Mg de entrada al reactor (no mostradas en estas tablas) se han calculado a partir de los datos de concentraciones en el influente. Por último, se muestran las concentraciones obtenidas en el análisis del efluente. En cálculos posteriores se trabaja con concentraciones promedio de todo el ensayo tanto de la corriente influente como del efluente, una vez se ha alcanzado el estado estacionario. Estos resultados promedio se han calculado de la siguiente forma:

- Concentraciones promedio de la solución alimento y de la solución de magnesio: promedio de los análisis realizados a dichas soluciones.
- Concentraciones de la corriente influente resultante de mezclar las soluciones de entrada al reactor: promedio de los valores calculados.
- Relaciones molares promedio: promedio de los valores diarios. No se tienen en cuenta los valores iniciales en los que se trabaja a una relación Mg/P inferior a la fijada en el ensayo.
- Caudales: promedio de los valores diarios. Para el caudal de la solución de magnesio, en los ensayos en los que se trabaja al inicio a una relación Mg/P inferior a la fijada en el ensayo, no se tienen en cuenta los valores iniciales.
- Concentraciones promedio del efluente: promedio de los últimos valores en los que las concentraciones permanecen constantes con el tiempo.

Ensayo R1															
Tiempo d	Solución alimento									Sol Mg	Caudales				
	P _t mg/l	P-PO ₄ mg/l	N-NH ₄ mg/l	Mg ²⁺ mg/l	Ca ²⁺ mg/l	K ⁺ mg/l	ALC _P mg/l	SST mg/l	SSV mg/l	Mg ²⁺ mg/l	Q _{NaOH} l/h	Q _{Mg} l/h	Q _{alim} l/h	Q _{ef} l/h	
0,0	-	161,7	586,3	40,0	-	244,7	-	-	-	775,8	0,08	0,06	1,70	-	
0,2	-	164,2	618,9	-	-	-	-	-	-	775,8	0,08	0,06	1,70	-	
1,1	-	172,2	594,1	39,0	-	242,2	-	-	-	775,8	0,08	0,15	1,70	1,93	
1,0	-	171,2	591,4	32,6	-	237,0	-	-	-	775,8	0,08	0,15	1,70	1,93	
1,9	-	-	622,2	39,2	81,0	236,3	-	-	-	775,8	0,08	0,15	1,68	1,91	
2,0	-	174,2	627,8	33,2	78,5	246,2	-	-	-	775,8	0,08	0,15	1,68	1,91	
2,9	-	161,7	604,7	28,9	71,4	243,2	-	-	-	775,8	0,07	0,16	1,67	1,91	
3,0	-	177,1	635,6	29,9	75,6	238,1	-	-	-	775,8	0,07	0,16	1,67	1,91	
3,9	-	-	606,0	32,3	71,9	240,3	-	-	-	775,8	0,07	0,16	1,67	1,90	
Prom	175,7	168,9	609,7	33,6	75,7	241,0	1580,6	353,8	195,2	775,8	0,08	0,16	1,69	1,91	
Tiempo d	Corriente influente						Corriente efluente								
	P _t mg/l	P-PO ₄ mg/l	N-NH ₄ mg/l	Mg ²⁺ mg/l	Ca ²⁺ mg/l	K ⁺ mg/l	P _t mg/l	P-PO ₄ mg/l	N-NH ₄ mg/l	Mg _t mg/l	Mg ²⁺ mg/l	Ca _t mg/l	Ca ²⁺ mg/l	K _t mg/l	K ⁺ mg/l
0,0	-	149,1	540,8	-	-	225,7	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0,2	-	152,9	570,9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,1	-	151,5	522,5	95,6	-	213,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,0	-	150,6	520,1	90,0	-	208,5	53,2	43,3	462,2	4,4	3,4	46,4	37,5	211,9	212,2
1,9	-	-	547,5	97,1	71,3	208,0	23,2	15,6	450,6	10,1	8,3	63,6	51,3	215,5	213,8
2,0	-	153,3	552,5	91,8	69,1	216,6	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,9	-	141,8	530,2	90,8	68,9	213,3	43,5	18,4	478,2	18,4	7,4	95,5	51,9	216,0	207,8
3,0	-	155,3	557,3	91,7	66,3	208,8	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3,9	-	-	531,7	95,3	69,7	210,9	25,2	13,2	469,1	14,8	7,0	77,7	51,8	219,9	217,7
Prom	154,7	150,6	541,6	93,2	69,0	213,1	30,6	15,7	466,0	14,4	7,6	78,9	51,7	215,8	212,9

Tabla 4.1 Resultados experimentales del ensayo R1 (ALC_P medida en mgCaCO₃/l)

En estos ensayos (R1-R18) se han obtenido perfiles de concentración de P-PO₄, N-NH₄ y Mg²⁺ con el tiempo en el efluente del reactor (perfiles no mostrados) similares a los obtenidos en el estudio de precipitación de estruvita a partir de soluciones preparadas en el laboratorio (Figura 3.14).

4.3.2. Características de los sobrenadantes utilizados

En este apartado se resumen los resultados de los análisis realizados a las soluciones alimento empleadas en los ensayos de cristalización. Estas soluciones, como ya se ha comentado, están formadas, en algunos casos, por el sobrenadante obtenido tras centrifugar el fango digerido anaeróbicamente y en otras, por la mezcla de este sobrenadante con el del espesador de los fangos alimentados al digestor anaerobio (Figura 4.1).

En la Tabla 4.2 se muestran los valores promedio de los análisis de P_t, P-PO₄, N-NH₄, Mg²⁺, Ca²⁺ y K⁺, alcalinidad parcial (ALC_P) y sólidos suspendidos (SST) y volátiles (SSV) realizados a las soluciones alimento empleadas en cada ensayo. En esta tabla se muestran, además, las relaciones molares Mg/P, N/P, Ca/P y Ca/Mg en dichos sobrenadantes. Los valores puntuales de concentración se muestran en las tablas del apartado 7.3 del Anejo. Por último, en la Tabla

4.2 se muestra la proporción en volumen (α , Ecuación 4.1) en la que se han mezclado los sobrenadantes, el sobrenadante obtenido tras centrifugar el fango y el sobrenadante del espesador de la planta de digestión, para dar lugar a la solución alimento al cristizador empleada en cada ensayo.

$$\alpha = \frac{\text{volumen sobrenadante espesador}}{\text{volumen sobrenadante centrifugación}} \quad \text{Ecuación 4.1}$$

Los resultados de los análisis a los sobrenadantes empleados muestran una variabilidad en las características de los mismos. Esto es debido a los diferentes modos de operación de la planta piloto de digestión anaerobia de la que procedían los sobrenadantes utilizados en los ensayos de cristalización. La separación por líneas horizontales en esta tabla agrupa a los ensayos según el modo de operación de la planta de digestión anaerobia (Martí, 2007). Los ensayos R4-R14 se han subdividido en 2 grupos debido a una resiembra, puesta en marcha del digestor, lo que modificó las calidades de los sobrenadantes. Hay que tener en cuenta, que en los seis primeros ensayos (R1-R6) solo se empleó como solución influente al cristizador, el sobrenadante obtenido tras centrifugar el fango digerido anaeróticamente ($\alpha=0$). En el resto de ensayos (R7-R18), la solución empleada para cristalizar estaba constituida tanto por el sobrenadante de la centrifugación del fango anaerobio como por el sobrenadante del espesador de la planta de digestión, en proporciones iguales a las que eran producidos.

Ensayo	Solución alimento													
	P _t mg/l	P-PO ₄ mg/l	N-NH ₄ mg/l	Mg ²⁺ mg/l	Ca ²⁺ mg/l	K ⁺ mg/l	ALC _P mg/l	SST mg/l	SSV mg/l	Mg/P molar	N/P molar	Ca/P molar	Ca/Mg molar	α
R1	176	169	610	34	76	241	1581	354	195	0,2	8,0	0,3	1,4	0,0
R2	153	147	695	40	106	266	1983	331	237	0,3	10,5	0,6	1,6	0,0
R3	76	70	723	64	164	236	1983	265	196	1,2	23,1	1,8	1,5	0,0
R4	167	160	539	48	77	204	1772	473	350	0,4	7,5	0,4	1,0	0,0
R5	169	159	593	44	92	228	1975	544	451	0,3	8,3	0,4	1,4	0,0
R6	189	173	675	10	38	286	2070	551	425	0,1	8,6	0,2	2,8	0,0
R7	179	165	408	35	77	215	1227	494	388	0,3	5,4	0,4	1,3	0,7
R8	93	79	503	37	48	260	1942	446	314	0,6	14,0	0,5	0,8	0,2
R9	79	65	465	51	66	164	2006	606	512	1,0	15,4	0,8	0,8	0,2
R10	70	58	483	36	73	193	1848	710	398	0,8	18,5	1,0	1,3	0,3
R11	102	95	574	51	72	158	1620	322	271	0,7	13,5	0,6	0,9	0,1
R12	114	101	611	43	83	159	1489	390	256	0,5	13,2	0,7	1,2	0,1
R13	75	69	421	52	78	171	2041	267	231	1,0	13,4	0,9	0,9	0,1
R14	79	70	412	50	74	174	1905	353	272	0,9	13,1	0,8	0,9	0,1
R15	66	54	436	76	98	108	1240	662	488	1,8	17,8	1,4	0,8	0,6
R16	65	54	455	55	77	132	1579	761	254	1,3	19,4	1,1	0,8	0,3
R17	47	44	131	51	132	36	354	495	324	1,5	6,7	2,3	1,6	7,5
R18	56	45	101	60	117	68	387	364	248	1,7	5,0	2,0	1,2	7,2

Tabla 4.2 Características de las soluciones alimento, valores promedio (ALC_P medida en mgCaCO₃/l)

Las concentraciones de P-PO₄ de las soluciones alimento de cristalización variaron entre 50 y 170 mg/l. Las menores concentraciones de P-PO₄ se tienen en los ensayos R17 y R18. Es en

estos ensayos donde se empleó la mayor proporción de sobrenadante del espesador de la planta de digestión. En general, cuanto mayor ha sido la proporción empleada de este sobrenadante menor ha sido la concentración de P-PO₄ en la solución alimento a cristalización, a excepción del ensayo R7, donde la concentración de P-PO₄ del sobrenadante del digestor fue muy elevada compensando este efecto. En todos los ensayos se observa que una pequeña parte del fósforo presente en los sobrenadantes se encuentra en forma suspendida.

En cuanto a la concentración de N-NH₄, esta se ha mantenido en valores elevados en todos los ensayos, entre 400 y 700 mg/l. Estos valores son valores normalmente encontrados en los fangos anaerobios procedentes de un proceso de fangos activados (Booker y col., 1999). Solo en los ensayos R17 y R18, por la baja proporción de sobrenadante de la centrifugación del fango anaerobio empleada, se han obtenido valores en torno a los 100 mg/l. En todos los casos, la concentración de N-NH₄ se halla muy por encima de la concentración de P-PO₄, y en exceso para la formación de estruvita, tal y como se esperaba para un fango procedente de un proceso de digestión anaerobia. Estas altas concentraciones han dado lugar a relaciones molares N/P muy elevadas, indicando que el amonio no será el elemento limitante para la formación de estruvita cuando se trabaje con este tipo de soluciones.

El magnesio, otro componente del mineral estruvita, es el elemento que se encuentra en menor cantidad en los sobrenadantes empleados. La relación molar Mg/P calculada en ellos, presenta en muchos casos valores inferiores a 1, incluso muy por debajo de 1. La concentración de Mg²⁺ no presenta una variación muy acusada entre los sobrenadantes empleados, por lo que los diferentes valores de la relación molar Mg/P son debidos a la variación en la concentración de P-PO₄. Normalmente, los sobrenadantes con mayor concentración de magnesio son los que presentan también mayor concentración de calcio. Una mayor concentración de calcio puede dar lugar a la formación de fosfato cálcico en lugar de estruvita, tal y como se ha visto en el estudio de la precipitación de estruvita con soluciones sintéticas. Con todo esto, la adición de magnesio se hace necesaria en algunos ensayos, por una parte para aumentar la relación Mg/P, y por otra, para disminuir la relación molar Ca/Mg y así favorecer la precipitación de estruvita frente a la de fosfatos cálcicos.

La concentración de Ca²⁺ en los sobrenadantes ha variado entre valores de 40 y 160 mg/l. Las concentraciones más elevadas se tienen en los ensayos con mayor proporción de sobrenadante del espesador y para el ensayo R3. La relación molar Ca/Mg entre los distintos sobrenadantes varía entre valores de 0,8 y 2,8.

La concentración de sólidos suspendidos totales de las soluciones varía en el intervalo de 200 a 700 mg/l. Normalmente, el fango digerido que llega al proceso de cristalización tiene una concentración de sólidos totales entre 15000 y 20000 mg/l. Esto muestra la importante reducción de sólidos que tiene lugar tras la centrifugación.

4.3.3. Condiciones de operación de los ensayos. Concentraciones en el efluente

En la Tabla 4.3 se muestran los valores promedio de las concentraciones de los distintos iones en la corriente influente al cristalizador, en cada uno de los ensayos, calculadas como mezcla de las corrientes de entrada: solución alimento y solución de magnesio y solución de hidróxido sódico si es el caso. Se resumen los valores de las relaciones molares Mg/P, N/P, Ca/P y Ca/Mg en el influente y se indica si se ha añadido magnesio en forma de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$. También se comenta en esta tabla si el ajuste de pH se ha realizado mediante la adición de NaOH o mediante aireación, así como el valor de pH al que se ha trabajado. Los valores puntuales se muestran en las tablas del Anejo, apartado 7.3.

La duración de los ensayos ha sido de entre dos y cuatro días (ver tablas del Anejo apartado 7.3) alcanzándose el estado estacionario entre 20 y 50 horas. Las concentraciones en el efluente a las que se ha llegado en cada ensayo una vez alcanzado el estado estacionario se muestran en la Tabla 4.4. En esta tabla se muestran, además, las eficiencias de precipitación y recuperación de fósforo alcanzadas en cada ensayo. Estas eficiencias se han calculado por medio de la Ecuación 3.20 y de la Ecuación 3.21, tal y como se hizo en el estudio con soluciones sintéticas. Los valores obtenidos de las mismas se comentan en el apartado 4.3.4.

Ensayo	Corriente influente						Relaciones en el influente					pH	
	P _t mg/l	P-PO ₄ mg/l	N-NH ₄ mg/l	Mg ²⁺ mg/l	Ca ²⁺ mg/l	K ⁺ mg/l	Mg extra	Mg/P molar	N/P molar	Ca/P molar	Ca/Mg molar	pH	Ajuste
R1	154,7	150,6	541,7	93,2	69,0	213,1	si	0,8	8,0	0,3	0,5	8,7	NaOH
R2	130,8	127,4	604,0	110,4	92,0	231,3	si	1,1	10,5	0,6	0,5	8,7	NaOH
R3	72,4	66,3	688,6	61,3	156,1	224,5	si	1,2	23,1	1,8	1,5	8,7	NaOH
R4	146,4	140,6	474,6	113,4	67,4	179,4	si	1,0	7,5	0,4	0,4	8,7	NaOH
R5	148,5	141,1	526,4	86,9	81,1	202,2	si	0,8	8,3	0,4	0,6	8,5	NaOH
R6	168,7	155,4	605,6	60,9	34,4	256,1	si	0,5	8,6	0,2	0,3	8,7	NaOH
R7	155,3	145,8	355,2	104,5	65,8	185,7	si	0,9	5,4	0,4	0,4	8,7	NaOH
R8	85,7	73,4	463,8	53,2	44,7	240,3	si	0,9	14,0	0,5	0,6	8,7	NaOH
R9	79,2	65,2	465,4	50,7	65,9	163,6	no	1,0	15,4	0,8	0,8	8,7	Aire
R10	69,9	57,9	483,4	36,1	73,1	193,3	no	0,8	18,5	1,0	1,3	8,7	Aire
R11	94,1	88,2	534,3	66,5	67,2	147,7	si	1,0	13,5	0,6	0,6	8,7	NaOH
R12	108,0	96,0	581,4	60,8	78,6	150,4	si	0,8	13,2	0,7	0,8	8,7	Aire + NaOH
R13	71,7	65,9	403,3	50,2	74,7	163,8	no	1,0	13,4	0,9	0,9	8,7	NaOH
R14	79,2	69,7	411,9	49,7	74,0	174,4	no	0,9	13,1	0,8	0,9	8,7	Aire
R15	61,3	50,1	400,4	69,7	91,9	102,2	no	1,8	17,8	1,4	0,8	8,7	NaOH
R16	63,9	51,8	436,4	53,0	73,6	126,7	no	1,3	19,4	1,1	0,8	8,7	NaOH
R17	46,4	43,0	129,0	49,8	129,9	35,3	no	1,5	6,7	2,3	1,6	8,7	NaOH
R18	54,7	44,3	99,6	58,7	113,3	66,7	no	1,7	5,0	2,0	1,2	8,7	NaOH

Tabla 4.3 Características de la corriente influente al reactor resultante de mezclar las corrientes de entrada. Condiciones de los ensayos

Ensayo	Corriente efluente									Eficiencia	
	P _t (mg/l)	P-PO ₄ (mg/l)	N-NH ₄ (mg/l)	Mg _t (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	Ca _t (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	K _t (mg/l)	K ⁺ (mg/l)	Rec. (%)	Prec. (%)
R1	30,6	15,7	466,0	14,4	7,6	78,9	51,7	215,8	212,9	80,2	89,6
R2	22,2	5,8	510,2	23,8	20,4	106,5	77,4	230,9	230,8	83,1	95,4
R3	24,5	4,1	605,0	30,3	27,8	124,2	95,2	230,2	225,8	66,1	93,9
R4	19,5	8,7	398,9	21,6	19,8	81,2	65,0	177,6	177,4	86,7	93,8
R5	45,8	30,2	442,7	8,7	5,5	77,4	54,8	201,3	202,0	69,2	78,6
R6	90,9	60,8	521,5	4,6	1,6	60,7	20,5	254,4	252,0	46,1	60,9
R7	23,1	15,2	289,5	18,9	13,8	66,7	55,1	185,1	184,5	85,1	89,6
R8	23,7	12,7	383,5	15,5	9,7	58,8	30,3	241,9	241,1	72,4	82,7
R9	35,9	13,4	417,9	24,8	11,4	62,8	57,0	163,9	163,3	54,7	79,5
R10	38,2	9,7	344,0	17,9	8,2	93,3	46,6	192,9	193,8	45,3	83,2
R11	25,6	15,9	487,5	18,3	14,2	77,1	63,5	147,2	146,4	72,8	82,0
R12	26,5	11,7	449,3	11,7	6,7	80,5	63,9	150,3	147,0	75,4	87,8
R13	13,5	8,3	388,8	18,2	15,4	67,3	42,1	164,6	160,8	81,2	87,4
R14	21,3	7,7	316,5	19,1	9,5	90,7	55,6	171,1	170,3	73,1	88,9
R15	12,6	7,6	371,3	39,2	36,8	73,1	52,1	98,3	98,9	79,5	84,9
R16	17,7	6,7	351,1	27,4	20,7	87,3	46,4	125,0	125,4	72,3	87,0
R17	14,0	7,3	123,7	40,4	39,4	81,8	71,6	36,1	35,9	69,9	83,0
R18	20,9	9,4	86,2	57,7	51,0	110,9	51,2	67,5	65,4	61,7	78,8

Tabla 4.4 Concentraciones de P_t, P-PO₄, N-NH₄, Mg_t, Mg²⁺, Ca_t, Ca²⁺, K_t y K⁺ en el efluente

Al llevar a cabo el proceso de cristalización de estruvita se observa que se alcanzan unas concentraciones de P-PO₄ en el efluente entre 4 y 15 mg/l. Las más altas concentraciones de fósforo en el efluente obtenidas en los ensayos R5 y R6 se comentarán en el apartado siguiente. En cuanto a las concentraciones de N-NH₄, se han obtenido valores entre 300 y 600 mg/l, siendo más bajas en los ensayos R17 y R18 ya que en ellos la concentración de amonio en el influente fue notablemente inferior a la del resto de ensayos. La concentración de Mg²⁺ en el efluente está comprendida entre 2 y 40 mg/l, dependiendo del exceso que se tenga de magnesio para precipitar estruvita con el fósforo disponible en las soluciones influente. La alta concentración de Mg²⁺ en el efluente en el ensayo R18, 51 mg/l, es debido a la baja precipitación de fósforo como estruvita en este ensayo como se mostrará en el apartado 4.3.7.1. Se observa que una parte de fósforo, magnesio y calcio se encuentra siempre en forma suspendida en el efluente. En cambio, de los resultados obtenidos para potasio, se desprende que prácticamente todo se halla en forma soluble a la salida del reactor.

4.3.4. Eficiencias de precipitación y recuperación de fósforo

De los parámetros estudiados en el apartado 3, la relación molar Mg/P en el influente al cristizador es el parámetro que ha sido modificado a la hora de trabajar con sobrenadantes de la digestión anaerobia. Para ello, se modificó la concentración de magnesio en la solución influente modificando el caudal de MgCl₂·6H₂O que entraba al reactor. Como ya se ha comentado previamente, el amonio se encuentra normalmente en exceso para la formación de

estruvita en este tipo de sobrenadantes y el calcio, no deseable por disminuir el porcentaje de formación de estruvita, viene impuesto por las propias características de los sobrenadantes. Así, en este estudio se fijó el pH de trabajo en 8,7 y la relación molar Mg/P se ajustó entorno a 1 en los casos en los que el magnesio estaba en defecto para la formación de estruvita, y no se modificó en aquellos casos en los que era superior a 1. En cuanto al pH, solo en un ensayo se trabajó a un valor de 8,5.

En la Figura 4.3 se ha representado la eficiencia de precipitación de fósforo alcanzada en cada uno de los ensayos realizados en función de la relación molar Mg/P en la solución influente al reactor. En este caso no se puede hablar exclusivamente de precipitación de fósforo como estruvita, ya que la presencia de calcio y la disminución de su concentración a la salida del reactor con respecto a su concentración a la entrada, Tabla 4.3 y Tabla 4.4, hacen pensar en una posible precipitación de fósforo con calcio. En un apartado posterior, apartado 4.3.5, se realizará un estudio de los precipitados formados en el reactor.

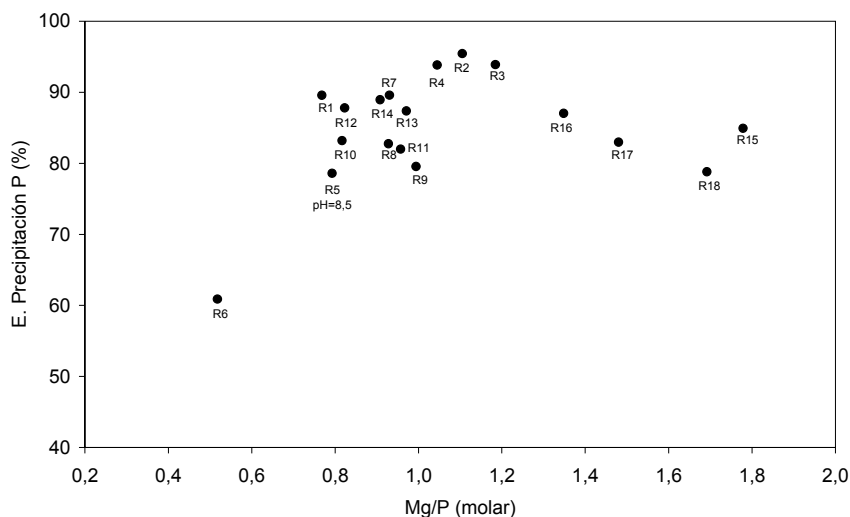


Figura 4.3 Eficiencia de precipitación de fósforo en función de la relación molar Mg/P

Tal y como se muestra en la Figura 4.3, en todos los ensayos se han alcanzado eficiencias de precipitación de fósforo comprendidas entre valores del 78 y 95%, a excepción del ensayo R6 donde se ha alcanzado una eficiencia del 60%. Según la gráfica anterior, la eficiencia de precipitación aumenta claramente al aumentar la relación molar Mg/P de 0,5 a 1,1, observándose que al trabajar a una relación Mg/P=0,5 la eficiencia de precipitación es notablemente inferior (ensayo R6). En cambio, para los ensayos con elevados valores de la relación molar Mg/P se observa que la eficiencia de precipitación empieza a disminuir. Esto es debido a la baja concentración de P-PO₄ en la solución influente en esos ensayos en comparación con el resto. En la Figura 4.4 se ha representado la eficiencia de precipitación en función de la concentración de P-PO₄ para los ensayos a elevada relación molar Mg/P. En ella se aprecia claramente que al aumentar la concentración de fósforo en el influente aumenta su

eficiencia de precipitación, independientemente de la relación molar Mg/P. Así, no importa tanto trabajar con un exceso de magnesio, lo que supondría un gasto en reactivo en el caso de ser añadido en forma de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, sino trabajar con elevadas concentraciones de fósforo en el influente y a iguales concentraciones molares de magnesio y de fósforo, es decir, en concentraciones estequiométricas para la formación de estruvita.

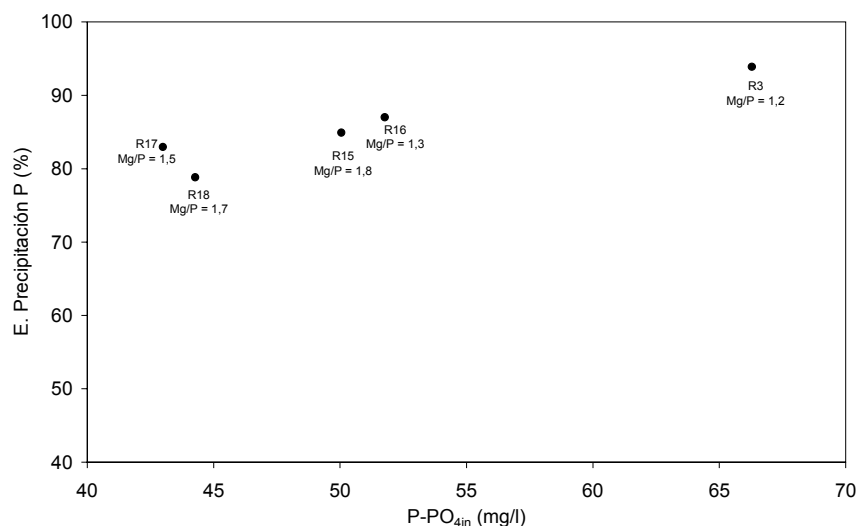


Figura 4.4 Eficiencia de precipitación de fósforo en función de la concentración de P-PO₄ influente para los ensayos a elevada relación molar Mg/P

En la Figura 4.5 se han representado las eficiencias de precipitación y de recuperación de fósforo obtenidas para todos los ensayos realizados en función de la concentración de P-PO₄ en el influente. De forma general, se observa que al aumentar la concentración de dicho ion en el influente aumenta la eficiencia de precipitación, a excepción de cuando la relación molar Mg/P se encuentra por debajo de los requisitos estequiométricos para la formación de estruvita o cuando el pH es más bajo, ensayos R6 y R5 respectivamente. Esto es de esperar ya que un aumento de las concentraciones supone un aumento de la sobresaturación, ya sea de un compuesto u otro, mejorando así la eficiencia de precipitación.

En cuanto a la eficiencia de recuperación, calculada por medio de la Ecuación 3.21, se han obtenido valores comprendidos entre el 46 y el 86%, estando en la mayoría de los casos por encima del 65%. Por lo general, las diferencias entre ambas eficiencias para los ensayos realizados con aire R9, R10, R12 y R14 y los ensayos donde la relación molar Ca/Mg en el influente es elevada, ensayos R3, R17 y R18, son acusadas, lo que significa pérdidas de cristales con el efluente del reactor.

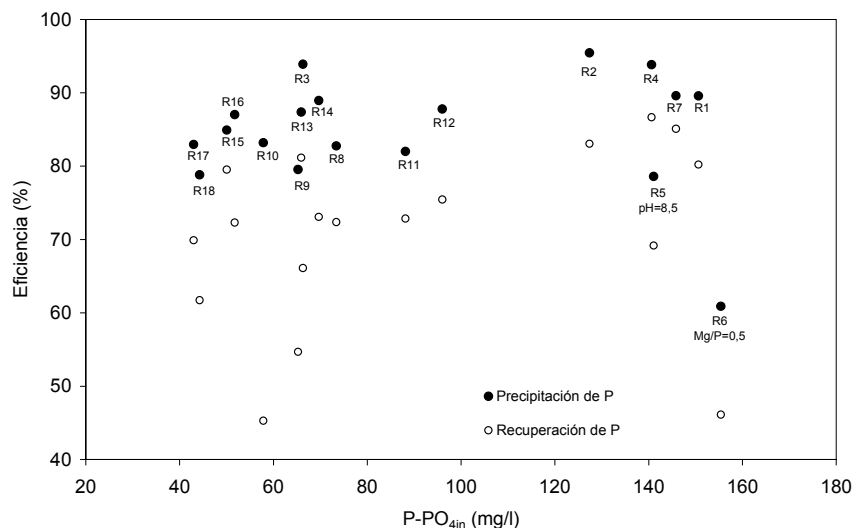


Figura 4.5 Eficiencias de precipitación y recuperación de fósforo en función de la concentración de P-PO₄ en el influente

4.3.5. Identificación de los precipitados formados

Debido a la presencia de calcio, potasio y carbonatos en los sobrenadantes empleados, además de fósforo, amonio y magnesio, son varios los compuestos que pueden formarse en dichas soluciones. La identificación de los precipitados formados en los ensayos realizados se ha llevado a cabo de tres formas distintas:

- Análisis químico de los sólidos recogidos.
- Balances de componentes solubles a la entrada y salida del reactor.
- Análisis por difracción de Rayos X de los sólidos recogidos.

4.3.5.1. Separación de los sólidos formados de la solución madre

Antes de comentar los resultados del análisis de los sólidos recogidos es importante detallar la metodología empleada para la separación de los sólidos de las soluciones madre. Este es un aspecto importante dentro del estudio de la precipitación de estruvita ya que si la recuperación de fósforo del agua residual en forma de estruvita es ventajosa, lo es, entre otras, por la posible venta del producto. Desde este punto de vista interesa que el sólido precipitado sea fácilmente separado del resto de la solución y que el sólido obtenido presente la menor cantidad posible de impurezas.

Los sólidos precipitados fueron separados mediante decantación. Una vez parada la agitación los sólidos sedimentaban en el fondo del reactor, donde, a través de una llave de abertura situada en la parte inferior del mismo eran recogidos. Posteriormente se dejaban decantar con un pequeño decantador y eran separados de la solución. Se formaban claramente tres fases dentro del decantador, una fase inferior correspondiente a los sólidos precipitados, una fase intermedia formada por los sólidos suspendidos con los que llegaban los sobrenadantes empleados, y por último la fase superior acuosa. Los sólidos recogidos en la primera decantación se lavaban con agua y se volvían a decantar. Finalmente, estos eran secados al aire.

La buena apariencia de los sólidos recogidos a escala de laboratorio, Figura 4.6, hace pensar en la viabilidad del proceso a la hora de trasladarlo a escala industrial. Así mismo hay que hacer notar que esta separación fue más fácil cuanto mayor fue la cantidad de sólidos formados.



Figura 4.6 Apariencia de los sólidos recogidos en los ensayos (a) R7; (b) R1 y (c) R2

4.3.5.2. Análisis químico de los sólidos recogidos

Para determinar la composición química de los sólidos recogidos, una vez separados de la solución madre y dejados secar al aire, estos se disolvieron en agua destilada mediante acidificación a pH en torno a 2. En la solución resultante se determinaron las concentraciones de P-PO₄, N-NH₄, Mg²⁺, Ca²⁺ y K⁺. Los resultados de estos análisis en mmol/l se muestran en la Tabla 4.5. Las tres columnas bajo el título de composición calculada de esta tabla muestran la composición teórica que debería tener la solución resultante, obtenida a partir del peso de sólido disuelto y del volumen total de la disolución, considerando que todo el sólido a disolver era estruvita. El ensayo R18 no se incluye ya que no fue posible separar los sólidos formados de la solución madre.

De estos resultados se desprende que los sólidos recogidos están formados prácticamente por igual número de moles de fósforo que de magnesio y nitrógeno, lo que atendiendo a la composición química de la estruvita (MgNH₄PO₄·6H₂O) hace pensar que el sólido formado es estruvita. Por otra parte, el no encontrar potasio en ninguno de los sólidos analizados y una

cantidad de calcio insignificante, muestra que en el sólido que se recogió no contenía ni fosfatos cálcicos ni ningún compuesto con potasio como la estruvita potásica ($\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). No obstante, no hallar ninguno de estos compuestos en el sólido recogido no confirma que no hayan precipitado dentro del reactor y que, o bien se hallan perdido con el efluente del reactor, o que no haya sido posible separarlos de la solución madre con la metodología de separación empleada.

Ensayo	Composición sólido recogido					Composición calculada			Σ error
	P- PO_4 (mmol/l)	N- NH_4 (mmol/l)	Mg ²⁺ (mmol/l)	Ca ²⁺ (mmol/l)	K ⁺ (mmol/l)	P- PO_4 (mmol/l)	N- NH_4 (mmol/l)	Mg ²⁺ (mmol/l)	
R1	1,9	1,7	1,7	0,1	0,0	2,0	2,0	2,0	0,2
R2	2,1	2,3	2,1	0,2	0,0	2,4	2,4	2,4	0,1
R3	4,0	4,1	4,1	0,1	0,0	4,1	4,1	4,1	0,0
R4	1,8	1,6	1,6	0,1	0,0	1,9	1,9	1,9	0,2
R5	2,0	1,8	1,9	0,1	0,0	2,2	2,2	2,2	0,3
R6	1,9	1,7	1,7	0,1	0,0	2,0	2,0	2,0	0,2
R7	1,9	1,8	1,7	0,1	0,0	2,0	2,0	2,0	0,1
R8	2,1	2,2	2,2	0,1	0,0	2,2	2,2	2,2	0,0
R9	1,5	1,6	1,6	0,2	0,0	1,6	1,6	1,6	0,0
R10	1,5	1,7	1,6	0,1	0,2	2,2	2,2	2,2	0,9
R11	1,9	1,7	1,8	0,1	0,0	2,0	2,0	2,0	0,2
R12	2,2	2,1	2,0	0,1	0,0	2,3	2,3	2,3	0,2
R13	2,0	1,9	1,9	0,2	0,0	2,1	2,1	2,1	0,1
R14	2,0	1,8	1,7	0,1	0,0	2,1	2,1	2,1	0,3
R15	1,7	1,7	1,8	0,2	0,0	2,1	2,1	2,1	0,4
R16	1,7	1,8	1,9	0,1	0,0	1,9	1,9	1,9	0,0
R17	1,8	1,6	1,6	0,1	0,0	1,9	1,9	1,9	0,2

Tabla 4.5 Análisis químico de los sólidos recogidos en cada ensayo

En la última columna de la Tabla 4.5 se ha calculado el sumatorio de las diferencias al cuadrado entre la concentración calculada de cada ion, asumiendo que el sólido disuelto era todo estruvita, y la medida analíticamente. Se han obtenido valores muy pequeños de este sumatorio. Es decir, los valores calculados son muy similares a los obtenidos experimentalmente, lo que apoya la suposición de que todo el sólido disuelto era estruvita. Las mayores diferencias se encuentran en los ensayos R10 y R15. En los dos casos las concentraciones calculadas son superiores a las medidas. Esto indica que no todo el sólido que se pesó era estruvita. En el ensayo R15 podría pensarse que la pequeña cantidad hallada de calcio es debida a la presencia de calcita, ya que en estos sólidos los moles de fósforo (1,7) son iguales a los moles de magnesio (1,8) y de nitrógeno (1,7). No obstante, es en estos dos ensayos, R10 y R15, donde el sólido ya seco estaba visualmente más sucio, por lo que estas mayores diferencias son debidas, con mayor probabilidad, a una mala separación de estos sólidos de los sólidos suspendidos de los sobrenadantes. En el resto de ensayos se obtuvo un sólido completamente blanco como el mostrado en la Figura 4.6.

4.3.5.3. Balances de componentes solubles

Se considera que todo lo retenido en el reactor ha precipitado, por ello, se puede calcular la cantidad que ha precipitado de P-PO₄, N-NH₄, Mg²⁺, Ca²⁺ y K⁺ como diferencia de sus concentraciones a la entrada y salida al reactor, una vez alcanzado el estado estacionario.

En la Tabla 4.6 se muestran los milimoles por litro de solución influente precipitados de cada uno de los iones en el reactor una vez alcanzado el estado estacionario. Se observa que en todos los ensayos precipita fósforo, amonio, magnesio y calcio, no habiéndose formado ningún compuesto con potasio. Esto está de acuerdo con la bibliografía, en la que se expone que cuando se tienen elevadas concentraciones de amonio, la formación de estruvita potásica (MgKPO₄·6H₂O) queda inhibida (Wilsenach y col., 2007).

Ensayo	mmol/l precipitados					P _{med} /P _{cal}
	P-PO ₄ (mmol/l)	N-NH ₄ (mmol/l)	Mg ²⁺ (mmol/l)	Ca ²⁺ (mmol/l)	K ⁺ (mmol/l)	
R1	4,4	5,4	3,5	0,4	0,0	1,1
R2	3,9	6,7	3,7	0,4	0,0	1,0
R3	2,0	6,0	1,4	1,5	0,0	0,8
R4	4,3	5,4	3,9	0,1	0,0	1,1
R5	3,6	6,0	3,4	0,7	0,0	0,9
R6	3,1	6,0	2,4	0,3	0,1	1,1
R7	4,2	4,7	3,7	0,3	0,0	1,1
R8	2,0	5,7	1,8	0,4	0,0	1,0
R9	1,7	3,4	1,6	0,2	0,0	1,0
R10	1,6	10,0	1,1	0,7	0,0	1,0
R11	2,3	3,3	2,2	0,1	0,0	1,1
R12	2,7	9,4	2,2	0,4	0,1	1,1
R13	1,9	1,0	1,4	0,8	0,1	0,9
R14	2,0	6,8	1,7	0,5	0,1	1,0
R15	1,4	2,1	1,4	1,0	0,1	0,7
R16	1,5	6,1	1,3	0,7	0,0	0,8
R17	1,2	0,4	0,4	1,5	0,0	0,8
R18	1,1	1,0	0,3	1,6	0,0	0,8

Tabla 4.6 Precipitación en el reactor de P-PO₄, N-NH₄, Mg²⁺ y Ca²⁺

Según la bibliografía, los posibles precipitados de magnesio que pueden formarse a partir de de soluciones que contengan iones magnesio, fosfato y carbonato son estruvita, magnesita (MgCO₃) y newberita (MgHPO₄·3H₂O). La newberita, que precipita a altas concentraciones de Mg²⁺ y PO₄³⁻, lo hace a pH inferiores a 6 (Musvoto y col., 2000), por lo que no se considerará su formación dado el pH al que se ha trabajado, 8,5-8,7. Normalmente, en sobrenadantes procedentes de un tratamiento de digestión anaerobia de los fangos generados en un proceso de eliminación biológica de nutrientes la magnesita precipita en cantidades despreciables (van Rensburg y col., 2003). Con esto, y frente a los resultados de los análisis químicos mostrados en el apartado anterior, se considera que el único compuesto de magnesio que se formará es estruvita. Según esta suposición, y teniendo en cuenta que la estruvita contiene fósforo y

magnesio en una relación molar P:Mg de 1:1, a partir del magnesio precipitado se puede calcular la cantidad de fósforo que ha precipitado como estruvita (P_{MAP}). El resto de fósforo precipitado que no lo hace en forma de estruvita se considera que precipita como fosfato cálcico ($P_{prec\ Ca}$), en alguna de las formas mostradas en la Tabla 1.3.

Además de fosfatos cálcicos, también es posible que el calcio precipite formando calcita ($CaCO_3$) y dolomita ($CaMg(CO_3)_2$). Mamais y col., (1994) reseñan que la dolomita tiene una velocidad de precipitación muy baja. En cuanto a la calcita, su velocidad de precipitación está altamente influenciada por la presencia de magnesio, hierro, fosfatos y compuestos orgánicos disueltos, que disminuyen la velocidad de precipitación y aumentan su solubilidad (Meyer, 1984; House, 1987; Plant y House, 2002).

En cuanto al fosfato cálcico formado, se considera que ha precipitado ACP. Tal y como se ha comentado en la introducción, a pesar de ser HAP la forma termodinámicamente más estable, la presencia de iones magnesio en las soluciones puede reducir la solubilidad del ACP incrementando el tiempo necesario para su transformación a HAP. Muchos son los parámetros que pueden afectar a esta transformación, entre los que se encuentran el tipo de aditivos o impurezas, cantidad de los mismos, tiempo de envejecimiento, pH, tamaño de partícula del ACP, concentración de ACP en la solución, temperatura, velocidad de agitación y composición de la solución (Li y col., 2007). Por una parte, el estudio con sobrenadantes preparados en laboratorio ha demostrado que el fosfato cálcico formado ha sido ACP, por lo que se considera que el paso de ACP a HAP no ha tenido lugar en el tiempo de duración de los ensayos ni al pH al que se trabajó, 8,7. Por otra parte, el análisis químico ha revelado que aun habiendo precipitado calcio, Tabla 4.6, este no se ha encontrado en ninguno de los sólidos recogidos (Tabla 4.5), incluso en aquellos ensayos donde precipitó mayor cantidad, R3, R17 y R18. Debido a la morfología típica del ACP, partículas esféricas de tamaño menor a 40 nm (Li y col., 2007), y según la forma en la que estos sólidos se han recogido, puede haber ocurrido que estos sólidos de pequeño tamaño de ACP se hallan perdido con el efluente. Además, si se hubieran formado cristales de HAP, su forma cristalina se hubiera apreciado en la observación de las fotos tomadas de los cristales, al menos en aquellos ensayos donde precipitó mayor cantidad de calcio. Para la observación de los cristales con el microscopio la muestra era tomada durante el transcurso del ensayo y de la zona de reacción del reactor perfectamente agitada. En el caso de haberse formado algún fosfato cálcico cristalino se debería haber observado un tipo de cristales diferentes a los de estruvita, lo que no sucedió en ninguno de los ensayos donde más calcio precipitó. Las fotos tomadas se muestran en el apartado 4.3.7.3.

De acuerdo a estas suposiciones, en la última columna de la Tabla 4.6 se ha representado el cociente entre los moles de fósforo precipitado obtenidos a partir del análisis químico del influente y efluente del reactor (P_{med}), y los moles de fósforo precipitado calculados a partir de los moles de magnesio y de calcio eliminados en el reactor ($P_{cal} = P_{MAP} + P_{prec\ Ca}$), asumiendo que se forma estruvita y ACP (P_{med}/P_{cal}). Un valor muy alejado de la unidad del cociente

P_{med}/P_{cal} supondría que la hipótesis sobre los compuestos formados en el reactor es errónea. Como reflejan los resultados mostrados en la Tabla 4.6, se han obtenido valores de este cociente en torno a 1. El valor de P_{med}/P_{cal} obtenido en el ensayo R15 es el que más se aleja de la unidad tomando un valor de 0,7. En este caso, el fósforo precipitado calculado es superior al que realmente se ha eliminado en el proceso. Ya que se considera que todo el magnesio precipita como estruvita, el exceso de fósforo precipitado es debido a que no todo el calcio precipitado ha formado ACP. En este caso, podría haberse formado también calcita. En este ensayo se tiene una relación Mg/P de 1,8 y una relación Ca/P de 1,4 por lo que podría haber ocurrido que el exceso de calcio que no hubiera precipitado con el fósforo lo hubiera hecho como calcita. En otros ensayos en condiciones similares (valores elevados de las relaciones molares Mg/P y Ca/P) como el R3, R16, R17 y R18 este cociente toma valores de 0,8, pudiendo pensarse en estos casos que también ha precipitado algo de calcita. La precipitación de calcita se ha observado en otros trabajos como el de Battistoni y col., (2001) en el que se formó este compuesto cuando emplearon sobrenadantes de la digestión anaerobia con concentraciones de calcio muy superiores a las de fósforo.

4.3.5.3.1. *Stripping de NH₃*

Asumiendo que todo el magnesio que ha precipitado lo ha hecho en forma de estruvita, la eliminación de amonio debería haber sido equimolar con la de magnesio, ya que se considera que no se forma ningún otro compuesto de amonio. No obstante, se observa que la eliminación molar de amonio ha sido superior a la de magnesio en todos los ensayos realizados (Tabla 4.6). Esto es debido a la volatilización de parte del amonio por conversión a NH₃. En la Figura 4.7 se ha representado la cantidad de nitrógeno volatilizado en función de la concentración inicial de N-NH₄ en los sobrenadantes empleados. Esta gráfica refleja que cuanto mayor es la concentración de amonio mayor es la cantidad de nitrógeno volatilizado. Así mismo, se observa que la aireación, ensayos R10, R12 y R14, ha provocado un incremento de esta volatilización debido al "stripping". En el ensayo R9 también realizado con aire no se observó este efecto ya que se trabajó a un caudal de aire notablemente inferior al resto de ensayos. El porcentaje promedio de volatilización de nitrógeno es de un 6,1% del nitrógeno que entra al reactor, pasando a ser del 20,1% en los ensayos con aireación. Al ser el NH₃ un gas de efecto invernadero, estas emisiones deberán tenerse en cuenta en caso de aplicarse el proceso de cristalización de estruvita a escala industrial.

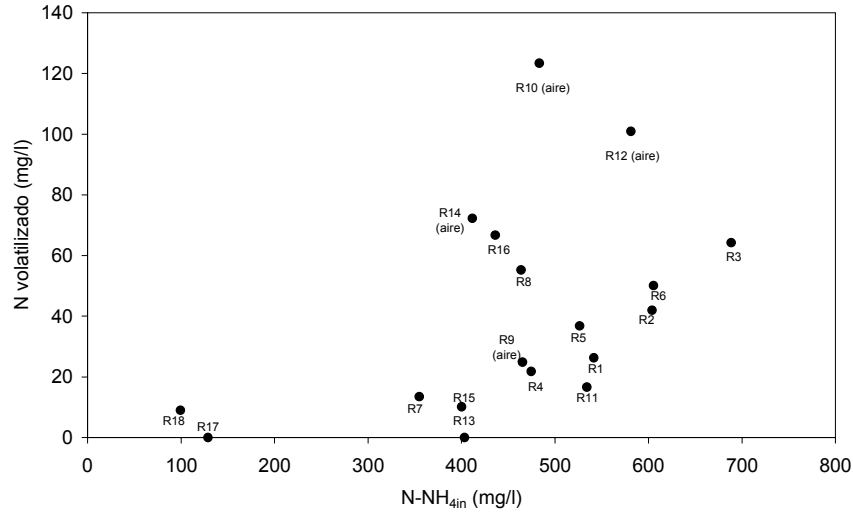


Figura 4.7 Nitrógeno volatilizado en función de la concentración inicial de N-NH₄

4.3.5.4. Difracción de Rayos X

Los sólidos recogidos en cada uno de los ensayos se han analizado también por difracción de Rayos X. En todos ellos se ha encontrado que ha precipitado estruvita, mostrando difractogramas similares al de la Figura 4.8. En esta figura se muestra claramente que el sólido formado en el ensayo R1 es estruvita al observar la buena correspondencia con los picos del patrón de estruvita.

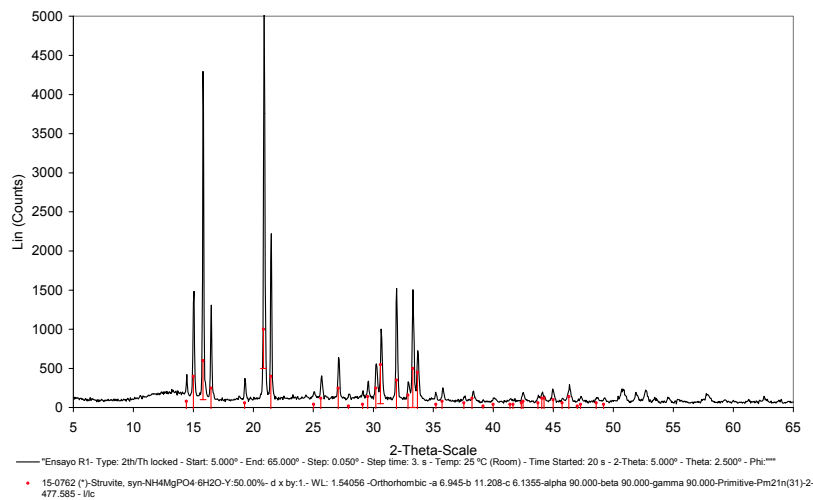


Figura 4.8 Difractograma de Rayos X para los sólidos recogidos en el ensayo R1. Patrón de estruvita

La ausencia de MgCO₃ en los sólidos formados se confirmó con los análisis de difracción de Rayos X. En la Figura 4.9 se ha representado el espectro de difracción de Rayos X del sólido

recogido en el ensayo R2 junto con el patrón de MgCO_3 . Los picos más pronunciados del patrón de MgCO_3 no corresponden con los picos obtenidos para el sólido del ensayo R2. En el caso de que se formara MgCO_3 a partir de las soluciones empleadas, su formación estaría más favorecida en el ensayo R2, debido a su elevada concentración de Mg^{2+} y relación molar Mg/P en el influente.

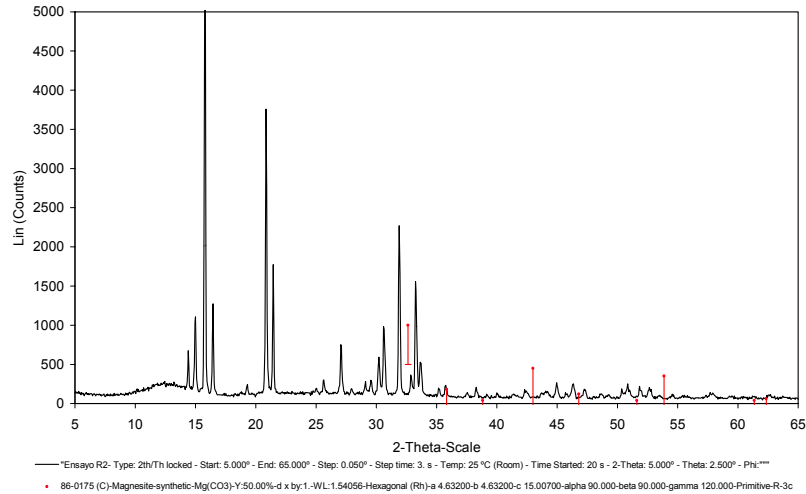


Figura 4.9 Difractograma de Rayos X para los sólidos recogidos en el ensayo R2. Patrón de magnesita

Según los resultados mostrados en el apartado 4.3.5.3, en el ensayo R15 parece haberse formado calcita. No obstante, el análisis por difracción de Rayos X de los sólidos recogidos en este ensayo, Figura 4.10, no confirma claramente la presencia de calcita, como tampoco se ha hallado una cantidad significativa de calcio en el análisis químico del sólido recogido.

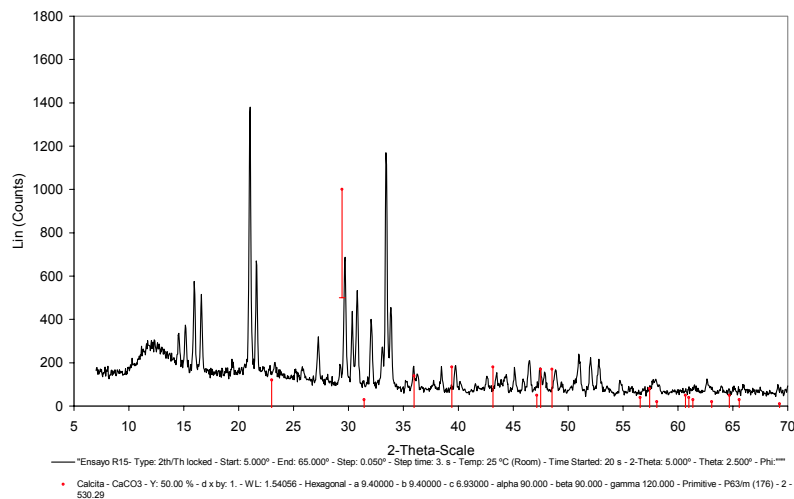


Figura 4.10 Difractograma de Rayos X para los sólidos recogidos en el ensayo R15. Patrón de calcita

4.3.6. Ajuste de pH mediante aireación

4.3.6.1. Control de pH mediante aireación

En total se han realizado cuatro ensayos en los que el pH se ha ajustado al valor deseado mediante aireación. La aireación provoca la desabsorción del CO_2 disuelto en los sobrenadantes lo que lleva asociado un aumento del pH. En la Tabla 4.7 se resumen la presión de trabajo y el caudal de NaOH empleado en el único caso en el que ha sido necesario adicionar esta base (Ensayo R12). La presión manométrica de trabajo ha sido de entre 0,75 y 2 bares.

Ensayo	P_{aire} (bar)	Q_{NaOH} (l/h)	Valor de consigna pH
R9	0,75-2,00	0,00	8,7
R10	1,50-2,00	0,00	8,7
R12	2,00	0,04	8,7
R14	2,00	0,00	8,7

Tabla 4.7 Condiciones de operación en los ensayos con aireación

Tal y como se ha comentado previamente, el algoritmo de control empleado es el mismo que el de control mediante NaOH. Únicamente se ha variado la variable manipulable, que en el caso de aireación es el porcentaje de abertura de la válvula de aire. En la Figura 4.11 y en la Figura 4.12 se muestran, para los ensayos R10 y R12, los perfiles de pH, de porcentaje de abertura de la válvula de aire, y del porcentaje de la frecuencia de impulsión de la bomba dosificadora de NaOH, cuando la adición de sosa ha sido necesaria.

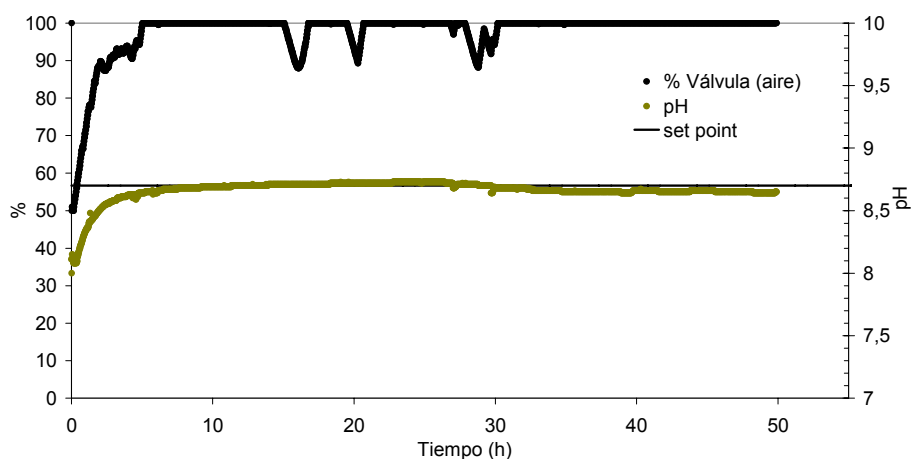


Figura 4.11 Perfil de pH y del % de abertura de la válvula de aire en el ensayo R10

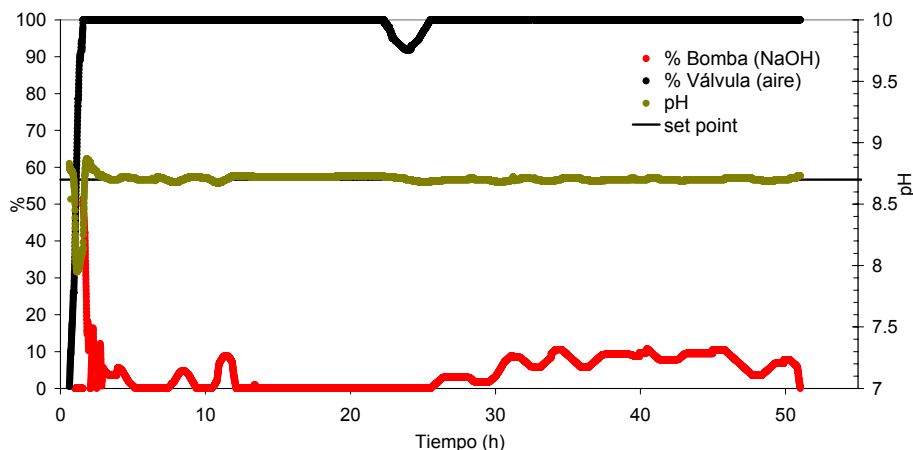


Figura 4.12 Perfil de pH, de % de apertura de la válvula de aire y de % de la frecuencia de impulsión de la bomba de NaOH en el ensayo R12.

En ambos casos se observa que el control de pH ha sido capaz de mantener este parámetro en el valor fijado como consigna (8,7). El perfil de la Figura 4.12 muestra cómo el control activa la bomba de NaOH cuando una vez abierta al máximo la válvula de entrada de aire, el pH no ha alcanzado todavía el “set point”, valor de consigna. Se observa que en los dos casos la válvula ha estado funcionando prácticamente todo el tiempo con una apertura del 100%. De los otros dos ensayos con aireación, R9 y R14 (perfiles no mostrados), solo en el ensayo R9 se trabajó con un porcentaje de apertura de la válvula inferior al 100% y a una presión de trabajo más baja. Esto es debido a que la alcalinidad de esta solución era elevada, 2006 mgCaCO₃/l (Tabla 4.8) y por tanto, el potencial para desabsorber el CO₂ absorbido en ella también era grande. En cambio, el ensayo R12 ha sido el único donde ha sido necesario añadir NaOH para llevar el pH a un valor de 8,7. Esto se debe a la menor alcalinidad de partida que presentaba el sobrenadante en este ensayo (1489 mgCaCO₃/l). Además, es en este ensayo donde la precipitación de fósforo fue mayor, 2,7 mmol/l (Tabla 4.8), frente a 1,7, 1,2 y 2,0 mmol/l en los ensayos R9, R10 y R14 respectivamente, por lo que el descenso de pH generado por el proceso de precipitación fue más acusado. Aun así, el consumo de NaOH en este ensayo con aireación (0,04 l/h) se reduce a la mitad de lo consumido en los ensayos con una alcalinidad similar y donde únicamente se empleaba NaOH (Figura 4.13). Esto supone un ahorro importante en gasto de reactivo.

Ensayo	ALC _P (mgCaCO ₃ /l)	P-PO ₄ _{prec} (mmol/l)
R9	2006	1,7
R10	1848	1,6
R12	1489	2,7
R14	1905	2,0

Tabla 4.8 Resumen de las características de los ensayos con aireación

Podría optarse por operar el reactor al pH al que se llegase con la aireación, sin la adición de sosa. No obstante, tal y como se ha visto en el apartado 4.3.4, una disminución del pH de 8,7 a 8,5 reduce en aproximadamente un 12% la eficiencia de precipitación (comparación entre ensayos R1 y R5, Tabla 4.4), llegando a concentraciones de fósforo en el efluente de 30 mg/l frente a 16 mg/l, lo que tampoco sería deseable. Sería necesario realizar en cada caso un análisis del gasto de reactivo y de la mejora en la eficiencia de precipitación.

En la Figura 4.13 se ha representado, para los ensayos en los que únicamente se trabajó con NaOH, el caudal de NaOH (l/h) empleado en función de la alcalinidad de partida de la solución alimento. Como era de esperar, y contrario a lo que sucede cuando el ajuste de pH se realiza mediante aireación, un aumento en la alcalinidad en los sobrenadantes supone un aumento en el consumo de NaOH. Debido a la capacidad tampón de los mismos para subir del pH al que se encuentran los sobrenadantes, 6,5-7,0, hasta el valor de 8,7 al que se trabaja en el reactor, es necesario añadir más NaOH cuanto mayor sea esta capacidad tampón, es decir, cuanto mayor sea la alcalinidad. El ensayo R15 se sale de la tendencia. Tal y como se comentó en el apartado 4.3.5, en este ensayo parece haber precipitado calcita. El consumo de iones carbonato por esta precipitación daría lugar a un desplazamiento del equilibrio hacia la generación de CO_3^{2-} , con la siguiente liberación de H^+ y disminución de pH. Esto podría explicar el mayor consumo de NaOH durante el desarrollo de este ensayo.

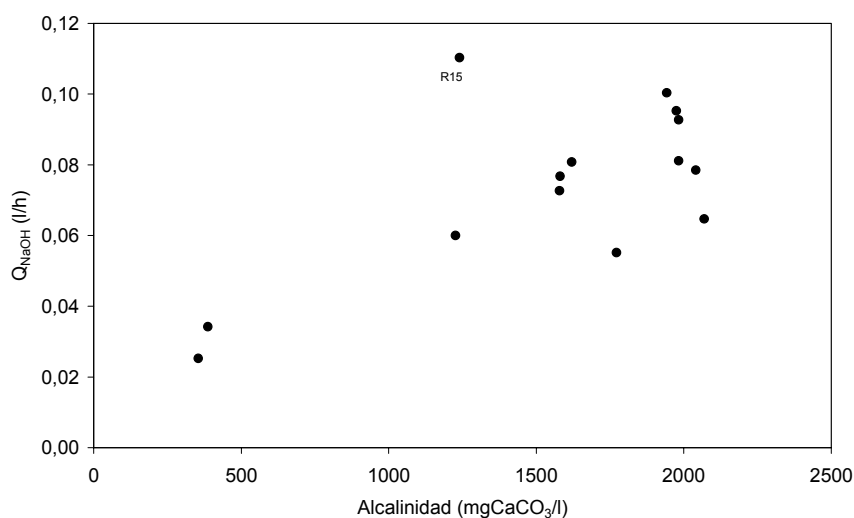


Figura 4.13 Consumo de NaOH (l/h) en función de la alcalinidad parcial (mgCaCO₃/l) de la solución alimento

4.3.6.2. Influencia de la aireación en las eficiencias del proceso

En un primer momento se realizaron dos ensayos para comprobar la viabilidad de subir el pH mediante aireación y el correcto funcionamiento del algoritmo de control, ensayos R9 y R10. Posteriormente, para poder estudiar la influencia de la aireación sobre el proceso de precipitación de estruvita se realizaron dos pares de ensayos, R11-R12 y R13-R14, empleando como solución alimento el mismo sobrenadante y variando únicamente la forma de alcanzar el pH de trabajo entre cada pareja, mediante aireación o mediante la adición de NaOH. Las concentraciones en el influente al reactor han variado ligeramente entre cada ensayo de las parejas durante el tiempo de almacenamiento de los mismos. Aun así, estas diferencias son muy pequeñas y no significativas a la hora de analizar el efecto de la aireación sobre el proceso de precipitación y recuperación de fósforo.

En la Tabla 4.9 se muestran las concentraciones en el influente, las condiciones de operación y las eficiencias obtenidas en estos ensayos. Los ensayos R9 y R10 son dos ensayos realizados con aireación pero no comparables entre ellos. El paréntesis (a) indica que el ensayo se llevó a cabo con aireación.

Ensayo	Corriente influente				Condiciones					Eficiencia		
	P-PO ₄ mg/l	N-NH ₄ mg/l	Mg ²⁺ mg/l	Ca ²⁺ mg/l	Mg/P molar	N/P molar	Ca/P molar	Ca/Mg molar	pH	Rec %	Prec %	Δeficiencias %
R9(a)	65,2	465,4	50,7	65,9	1,0	15,4	0,8	0,8	8,7	54,7	79,5	24,8
R10(a)	57,9	483,4	36,1	73,1	0,8	18,5	1,0	1,3	8,7	45,3	83,2	37,9
R11	88,2	534,3	66,5	67,2	1,0	13,5	0,6	0,6	8,7	72,8	82,0	9,2
R12(a)	96,0	581,4	60,8	78,6	0,8	13,2	0,7	0,8	8,7	75,4	87,8	12,3
R13	65,9	403,3	50,2	74,7	1,0	13,4	0,9	0,9	8,7	81,2	87,4	6,2
R14(a)	69,7	411,9	49,7	74,0	0,9	13,1	0,8	0,9	8,7	73,1	88,9	15,9

Tabla 4.9 Ensayos del estudio de la aireación. Concentraciones en el influente, condiciones de operación y eficiencias obtenidas

Como se ha dicho anteriormente, para poder alcanzar el pH de trabajo deseado, en todos los ensayos, a excepción del ensayo R9, la abertura de la válvula de aire fue del 100% y las presiones manométricas de trabajo elevadas, en torno a 2 bares. El caudal de aire en estas condiciones de 2 bares de presión y un porcentaje de abertura de la válvula del 100% es aproximadamente de 950 l/h. Visualmente esto resultó en un flujo turbulento en la zona de reacción llegando las burbujas de aire hasta la parte superior del reactor, Figura 4.14. Un problema encontrado durante estos ensayos fue la formación de espumas que salían por los orificios de la parte superior del reactor, lo que se solucionó recubriendo ligeramente dichos orificios con aceite.



Figura 4.14 Fotografía del reactor lleno de agua y con el sistema de aireación conectado

La diferencia hallada entre los ensayos sin aireación y con aireación es un ligero aumento en la pérdida de fósforo en forma precipitada con el efluente en los segundos. Esto lo demuestra la mayor diferencia entre la eficiencia de precipitación y recuperación, $\Delta_{\text{eficiencias}}$, en los ensayos con aireación (Tabla 4.9) frente a la de los ensayos con NaOH. Las eficiencias de precipitación también son diferentes entre cada pareja de ensayos. No obstante, esto se atribuye a las pequeñas diferencias en las concentraciones de los sobrenadantes y no debido al empleo o no de aire.

4.3.6.3. Influencia de la aireación sobre los cristales formados

Para ver el efecto de la aireación sobre la morfología y tamaño de los cristales, por una parte se ha comparado su apariencia a partir de las fotos de los cristales recogidos y por otra, se ha comparado la distribución de tamaño de partícula obtenida en los sólidos recogidos al finalizar los ensayos.

Es importante recordar que la toma de muestras para la observación al microscopio se realiza mientras se está llevando a cabo al ensayo, mediante un dispositivo que permite tomar la muestra en el punto deseado del reactor y sin parar la agitación. En cambio, el análisis de distribución de tamaño de partícula se realiza de los sólidos recogidos una vez finalizado el ensayo y dejados secar previamente al aire.

4.3.6.3.1. Observación al microscopio

En la Figura 4.15 y en la Figura 4.16 se pueden observar los cristales de una muestra tomada en la parte inmediata superior a la zona de reacción, justo en el centro de la parte cónica, en el ensayo R13 (NaOH), y en el ensayo R14 (aireación) respectivamente. De la misma forma, en la Figura 4.17 y en la Figura 4.18 se muestran los cristales de una muestra de la zona de reacción de estos dos ensayos. Se han mostrado las fotos más representativas de los cristales obtenidos después de haber realizado un seguimiento de los mismos incluyendo numerosos campos.

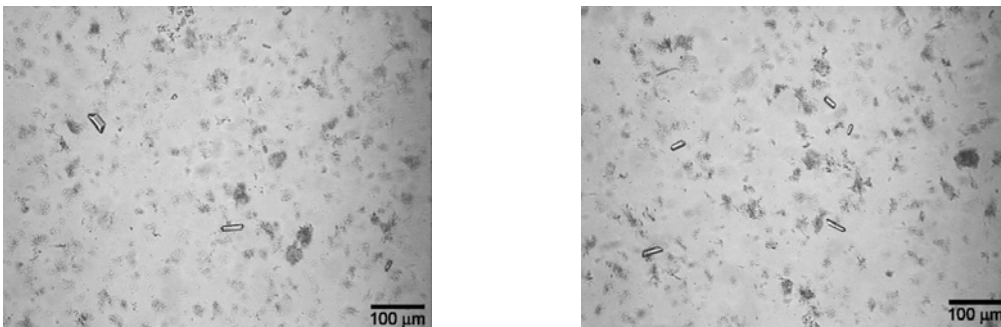


Figura 4.15 Fotografías de los cristales de la zona superior del reactor, 10x, en el ensayo R13 (ajuste de pH con NaOH)

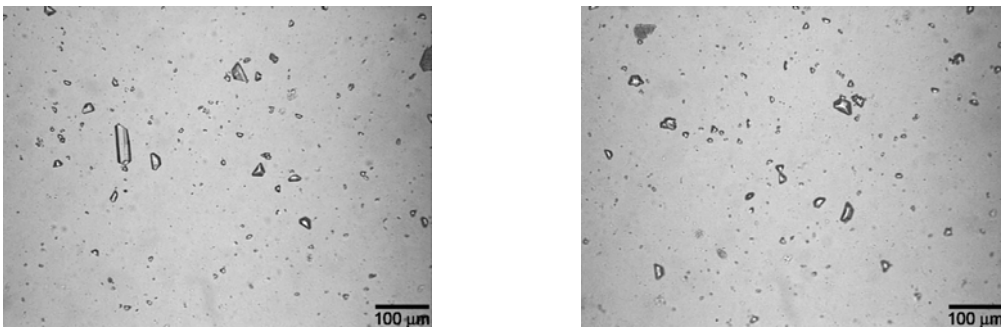


Figura 4.16 Fotografías de los cristales de la zona superior del reactor, 10x, en el ensayo R14 (ajuste de pH con aireación)

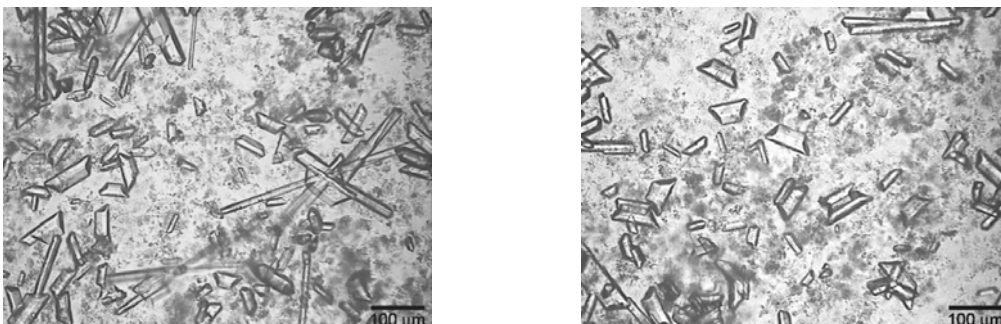


Figura 4.17 Fotografías de los cristales de la zona de reacción, 10x, en el ensayo R13 (ajuste de pH con NaOH)

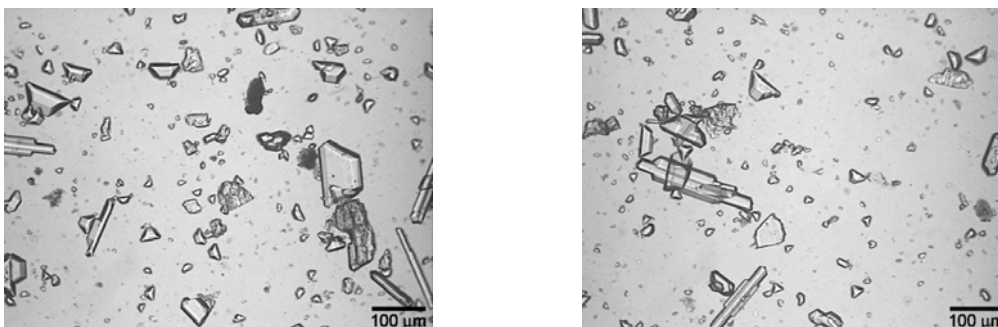


Figura 4.18 Fotografías de los cristales de la zona de reacción, 10x, en el ensayo R14 (ajuste de pH con aireación)

Lo primero que se observa es que la aireación provoca un mayor arrastre de cristales hacia la parte superior. De hecho, en la parte superior del reactor se tienen más cristales en el ensayo con aire que en el de NaOH (Figura 4.15 y Figura 4.16). En la Figura 4.19 se muestra la deposición de cristales en el rebosadero del reactor en el ensayo R14 debido al mayor arrastre de sólidos por la aireación. Ya que parte de los cristales son arrastrados hacia la parte superior del reactor, la concentración de cristales en la zona de reacción es inferior en el ensayo con aire (Figura 4.17 y Figura 4.18). Además, en estas figuras se observa una menor cantidad de sólidos suspendidos en la zona de reacción en el ensayo realizado con aire que en el ensayo con NaOH. El aire parece haber arrastrado hacia arriba los sólidos suspendidos presentes en la solución sacándolos fuera del reactor con el efluente del mismo. Esto facilita una posterior separación y limpieza de los cristales de estruvita formados.

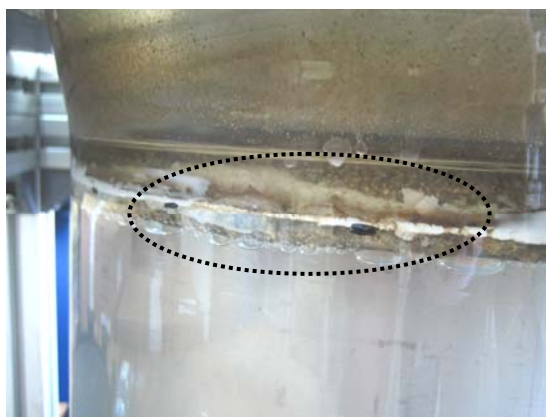


Figura 4.19 Fotografía del rebosadero del reactor una vez finalizado el ensayo R14. Deposición de cristales en el rebosadero

Por último, se observa que la aireación ha afectado ligeramente a la morfología de los cristales obtenidos. En el ensayo empleando NaOH se ha obtenido una mezcla de cristales en forma de trapecio junto con otros de forma alargada. La aireación ha disminuido, aunque de forma no muy acusada, la formación de cristales alargados pero, por el contrario, le ha conferido a los

cristales una forma más irregular, probablemente debido a la mayor agitación causada por la aireación.

4.3.6.3.2. Distribución de tamaño de partícula

Los sólidos recogidos en estos ensayos se analizaron por difracción láser para obtener la distribución de tamaños de partícula. En la Figura 4.20 y en la Figura 4.21 se muestran las curvas de distribución acumulada de tamaño de partícula obtenidas en los ensayos R11 y R12, y en los ensayos R13 y R14 respectivamente. En estas gráficas se ha representado el porcentaje en volumen de partículas que se encuentran por encima de un tamaño de partícula dado. Por lo tanto, los ensayos cuyas curvas estén por debajo presentarán mayor proporción de cristales pequeños. Así, se observa en la Figura 4.20 que el ensayo R12, realizado en las mismas condiciones que el ensayo R11 pero con aireación, produjo ligeramente una mayor cantidad de cristales pequeños que el ensayo R11. En cambio, la misma representación mostrada en la Figura 4.21 para los ensayos R13 y R14 indica que en este caso se han formado prácticamente la misma proporción de cristales finos en el ensayo con aireación que en el ensayo con NaOH.

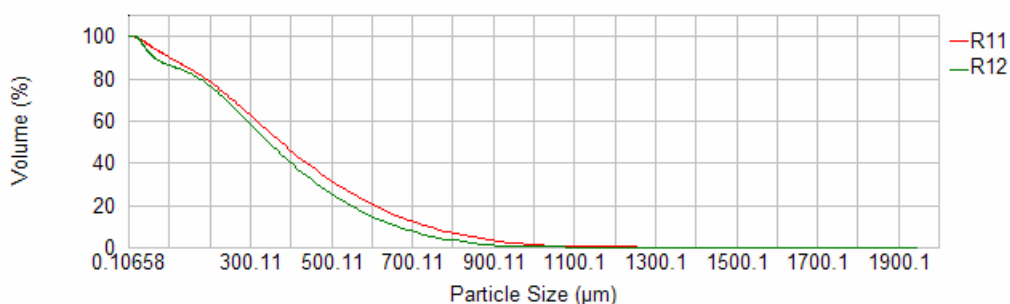


Figura 4.20 Curva de distribución acumulada de tamaño de partícula de los sólidos recogidos en los ensayos R11 y R12

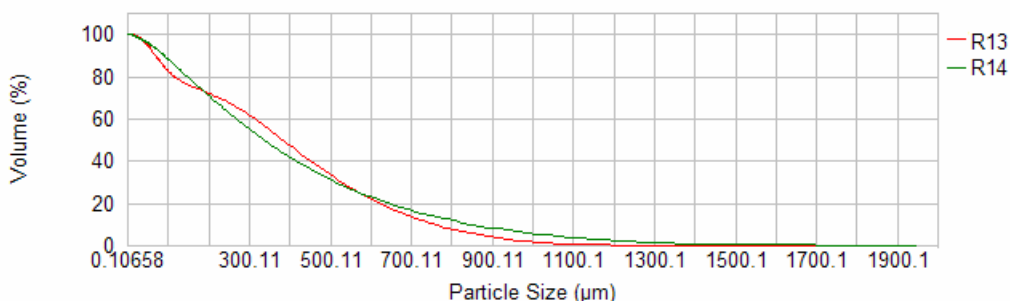


Figura 4.21 Curva de distribución acumulada de tamaño de partícula de los sólidos recogidos en los ensayos R13 y R14

De los resultados mostrados se desprende que no hay diferencias significativas entre el empleo de aire o NaOH para ajustar el pH en lo que a eficiencia de precipitación y tamaño de partícula se refiere. No obstante, sí se ha observado que la pérdida de cristales con el efluente es ligeramente superior en los ensayos con aire. Para evitar este pequeño inconveniente se debería prestar especial atención a la capacidad de sedimentación de sólidos del reactor empleado en cada caso. Incrementando la altura de la parte superior del reactor, por ejemplo, se mejoraría la sedimentación de los cristales. La aireación, en cambio, presenta la ventaja de limpiar la estruvita al eliminar parte de los sólidos suspendidos de la zona de reacción. Solo en el caso de que la relación Ca/Mg fuera muy elevada, lo que llevaría consigo una pérdida también de sólidos con el efluente en forma de fosfato cálcico amorfo, sería conveniente emplear NaOH para compensar la pérdida de fósforo.

4.3.7. Influencia del calcio

En este apartado se analiza la influencia de la presencia de calcio y la formación de fosfatos cálcicos sobre la precipitación y recuperación de fósforo en forma de estruvita en los sobrenadantes generados en una planta de digestión anaerobia de fangos. Además, se examina la morfología de los cristales obtenidos.

4.3.7.1. Proporción de fósforo precipitado como estruvita

En el estudio con sobrenadantes sintéticos se vio que conforme aumentaba la relación Ca/Mg en la solución influente menor era la proporción de fósforo precipitado que lo hacía en forma de estruvita ($\%P_{MAP}$). En concreto, a partir de un valor de Ca/Mg de 1, el porcentaje de fósforo como estruvita disminuía a valores por debajo del 40%. Esto es de gran importancia cuando se trabaja con sobrenadantes de la digestión anaerobia en los que esta relación viene impuesta por las propias características de los mismos y en especial, cuando el producto que se quiere obtener es estruvita. En la Figura 4.22 se ha representado este porcentaje de fósforo como estruvita en función de la relación molar Ca/Mg en la solución influente. En esta figura no se ha tenido en cuenta el ensayo R6 donde la formación de estruvita estaba limitada por la baja concentración de magnesio con respecto a la de fósforo.

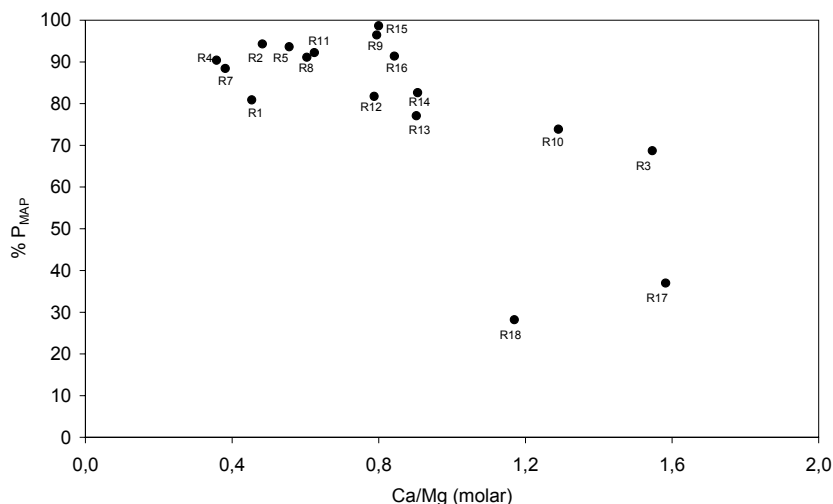


Figura 4.22 Porcentaje del fósforo precipitado que ha dado lugar a estruvita en función de la relación molar Ca/Mg en el influente

Se observa que a partir de un valor de Ca/Mg de 1,2 el porcentaje de fósforo como estruvita disminuye notablemente con respecto al obtenido para valores inferiores de esta relación. Los ensayos R3 y R10 se salen de la tendencia ya que, presentando valores altos de Ca/Mg en el influente, la disminución en el porcentaje de P_{MAP} no ha sido muy acusada. La diferencia de estos ensayos con respecto al resto está en la alta relación N/P (23,1 y 18,5). Comparándolos con los ensayos R17 y R18, los ensayos R3 y R10 presentan menores relaciones molares Ca/P en el influente: 1,8 y 1,0 frente a 2,3 y 2,0. El exceso de amonio y la menor cantidad de calcio con respecto a fósforo ha favorecido en los ensayos R3 y R10 la precipitación de estruvita frente a la de fosfatos cálcicos. Entre estos resultados, es importante destacar que los ensayos donde menor proporción de fósforo precipitado lo ha hecho en forma de estruvita, ensayos R17 y R18, son los ensayos donde mayor proporción de sobrenadante del espesador frente a sobrenadante de la centrifugación del fango se ha empleado (valores de α altos, Tabla 4.2).

Este mismo porcentaje (%P_{MAP}) se ha representado en función de la relación IS_{MAP}/IS_{ACP} en las soluciones alimento de las que se parte (Figura 4.23), excepto para el ensayo R6. Los valores introducidos en Visual Minteq para calcular estos índices de saturación se muestran en la Tabla 4.10. Para este cálculo se ha empleado un valor de pK_{sMAP} de 13,31, obtenido en la presente tesis, y de pK_{sACP} de 26,52 (Seckler y col., 1996). De esta gráfica se desprende que es la relación entre las sobresaturaciones relativas, IS_{MAP}/IS_{ACP} , la que realmente gobierna la formación de estruvita o ACP. El ensayo R15 se sale de la tendencia ya que en él el calcio no precipitó como ACP sino como calcita, lo que no se ha tenido en cuenta en los cálculos realizados.

Ensayo	Valores a introducir en Visual Minteq										
	ALC _P (mgCaCO ₃ /l)	PO ₄ ³⁻ (mg/l)	NH ₄ ⁺ (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	K ⁺ (mg/l)	Cl ⁻ (mg/l)	Na ⁺ (mg/l)	NO ₃ ⁻ (mg/l)	SO ₄ ²⁻ (mg/l)	pH
R1	1580,6	461,9	697,5	93,2	69,0	213,1	661,9	571,9	500,0	100,0	8,7
R2	1983,2	390,6	777,9	110,4	92,0	231,3	690,4	641,3	500,0	100,0	8,7
R3	1982,9	203,3	886,8	61,3	156,1	224,5	502,4	623,4	500,0	100,0	8,7
R4	1772,4	431,2	611,2	113,4	67,4	179,4	692,7	460,8	500,0	100,0	8,7
R5	1975,4	432,6	677,9	86,9	81,1	202,2	632,4	654,5	500,0	100,0	8,5
R7	1226,6	447,1	457,4	104,5	65,8	185,7	716,5	490,9	500,0	100,0	8,7
R8	1942,1	225,1	597,3	53,2	44,7	240,3	542,4	696,8	500,0	100,0	8,7
R9	2006,4	200,0	599,4	50,7	65,9	163,6	500,0	200,0	500,0	100,0	8,7
R10	1847,9	177,4	622,6	36,1	73,1	193,3	500,0	200,0	500,0	100,0	8,7
R11	1620,3	270,3	688,1	66,5	67,2	147,7	546,3	608,9	500,0	100,0	8,7
R12	1488,8	294,4	748,7	60,8	78,6	150,4	554,1	403,8	500,0	100,0	8,7
R13	2040,7	202,2	519,3	50,2	74,7	163,8	500,0	586,0	500,0	100,0	8,7
R14	1904,7	213,6	530,4	49,7	74,0	184,4	500,0	200,0	500,0	100,0	8,7
R15	1239,8	153,5	515,7	69,7	91,9	102,2	500,0	788,5	500,0	100,0	8,7
R16	1579,1	158,7	562,0	53,0	73,6	126,7	500,0	582,8	500,0	100,0	8,7
R17	354,5	131,8	166,1	49,8	129,9	35,3	500,0	333,3	500,0	100,0	8,7
R18	386,8	135,7	128,2	58,7	113,3	66,7	500,0	378,9	500,0	100,0	8,7

Tabla 4.10 Valores introducidos en Visual Minteq para calcular el IS_{MAP} y el IS_{ACP}

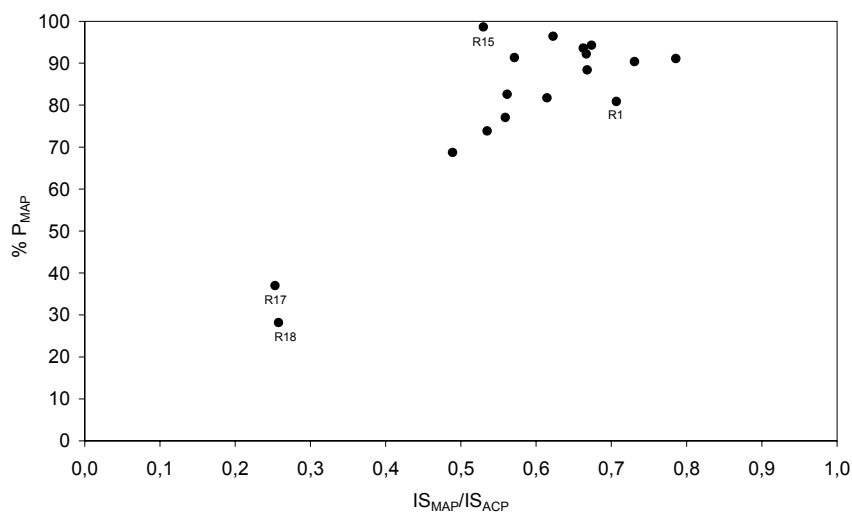


Figura 4.23 Porcentaje del fósforo precipitado que ha dado lugar a estruvita en función del cociente IS_{MAP}/IS_{ACP} en las soluciones de partida

4.3.7.2. Pérdida de fósforo con el efluente en función del calcio precipitado

En el estudio con soluciones preparadas en el laboratorio se observó que en los ensayos donde precipitó un elevado porcentaje de fósforo como ACP la pérdida de sólidos con el

efluente era elevada. Según este resultado y, considerando que en estos ensayos también se ha formado ACP, en este apartado se analiza si la presencia de calcio y/o la formación de ACP favorecen la pérdida de fósforo por el efluente.

En la Figura 4.24 se ha representado la diferencia entre la eficiencia de precipitación y la de recuperación en función del porcentaje de fósforo precipitado que lo hace en forma de estruvita. En esta figura no se han tenido en cuenta los ensayos con ajuste de pH con aire (R9, R10, R12 y R14). A pesar de no observarse una clara tendencia, sí se aprecia una ligera disminución de la diferencia entre ambas eficiencias al aumentar la proporción de fósforo precipitado como estruvita, lo que significa una disminución de la pérdida de fósforo con el efluente. Además, en la Figura 4.25, se ha representado esta diferencia entre eficiencias en función de la concentración de calcio en la solución influente. De ella se desprende que conforme aumenta la concentración de calcio aumenta la pérdida de fósforo con el efluente del reactor. La presencia de calcio influye en el proceso disminuyendo la proporción de fósforo precipitado como estruvita, tal y como se ha mostrado previamente, lo que da lugar a la formación de ACP. De la Figura 4.24 y de la Figura 4.25 se desprende que el ACP formado tiende a perderse con el efluente del reactor disminuyendo por tanto la eficiencia de recuperación del proceso. Además, concentraciones elevadas de calcio en la solución influente también favorecen la pérdida de sólidos por el efluente. Le Corre y col., (2005) demostraron en su estudio de la influencia de calcio en el tamaño, forma y pureza de los cristales de estruvita que un incremento en la concentración de calcio reducía el tamaño de los cristales e inhibía su crecimiento. Teniendo en cuenta las conclusiones de Le Corre, la mayor concentración de calcio en el influente puede haber reducido el tamaño de los cristales de estruvita formados siendo por lo tanto más susceptibles de ser arrastrados fuera del reactor con el efluente del mismo.

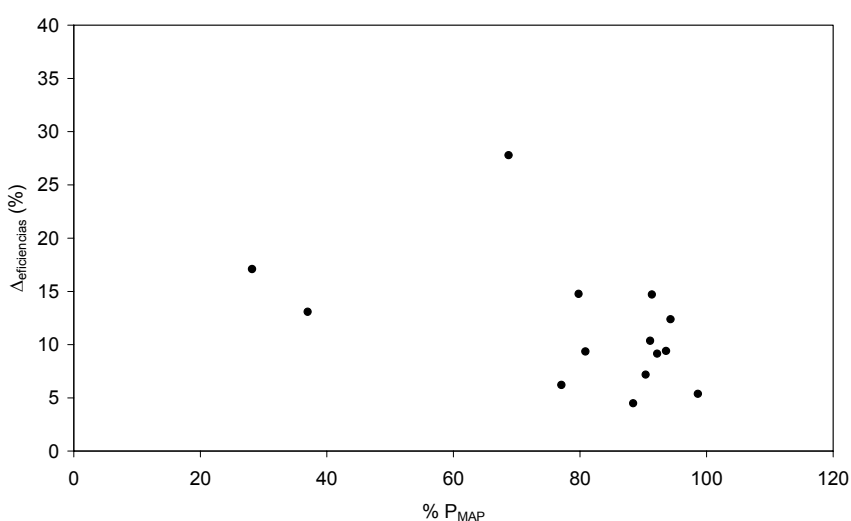


Figura 4.24 Pérdida de fósforo con el efluente expresado como diferencia entre la eficiencia de precipitación y de recuperación ($\Delta_{\text{eficiencias}}$) en función del % de fósforo como estruvita

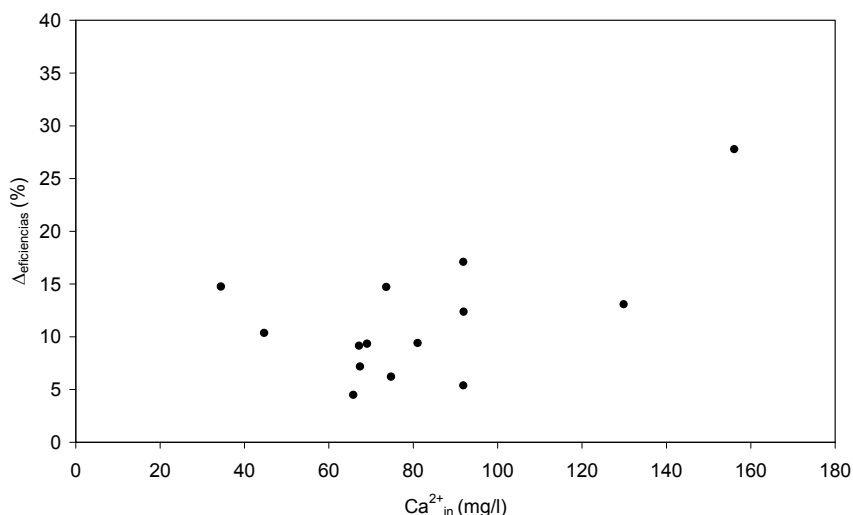


Figura 4.25 Pérdida de fósforo con el efluente expresado como diferencia entre la eficiencia de precipitación y de recuperación ($\Delta_{\text{eficiencias}}$) en función de la concentración de Ca^{2+} en el influente

En resumen, la influencia de calcio en la pérdida de fósforo en el efluente puede ser doble:

- Se forma ACP que tiende a perderse con el efluente.
- Se disminuye el tamaño de partícula de la estruvita, favoreciéndose su pérdida con el efluente.

4.3.7.3. Cristales formados en presencia de altas concentraciones de Ca^{2+}

En la Figura 4.26 y en la Figura 4.27 se presentan las fotos de unas muestras tomadas en la zona de reacción durante el transcurso de los ensayos R17 y R18 respectivamente. En la Figura 4.26 se tiene una masa de materia suspendida junto a un “pellet” de estruvita. En la Figura 4.27 se aprecia, además de la masa de materia suspendida, un cristal con la forma típica de la estruvita. Debido a la escasa formación de estruvita en estos ensayos no se puede concluir que el calcio no afecte a su morfología pero aparentemente parece no modificarla, tal y como lo muestra el cristal presente en la Figura 4.27 (b).

En los ensayos R3 y R10 también se trabajó a elevados valores de la relación Ca/Mg, siendo esta de 1,5 y 1,3 respectivamente. No obstante, debido a las altas concentraciones de amonio en los sobrenadantes empleados en esos ensayos y a las menores relaciones molares Ca/P con respecto a las de los ensayos R17 y R18, el porcentaje de fósforo precipitado como estruvita fue superior al obtenido en estos últimos, tal y como se ha comentado previamente. Al precipitar mayor cantidad de estruvita en ellos sí que se puede observar aquí que las altas concentraciones de calcio no han afectado a la forma típica de los cristales de estruvita. Esto

queda reflejado en la Figura 4.28 y en la Figura 4.29 donde se muestran las fotografías tomadas en estos ensayos. En estas fotos se puede observar la morfología típica tubular de la estruvita. En el estudio de agua artificial se llegó a la misma conclusión. En estas fotos se vuelve a mostrar que la aireación, ensayo R10, ha provocado la eliminación de parte de la materia suspendida aun siendo la concentración de sólidos suspendidos totales en el influente de este ensayo (710 mgSST/l) superior a la del ensayo R3 (265 mgSST/l).

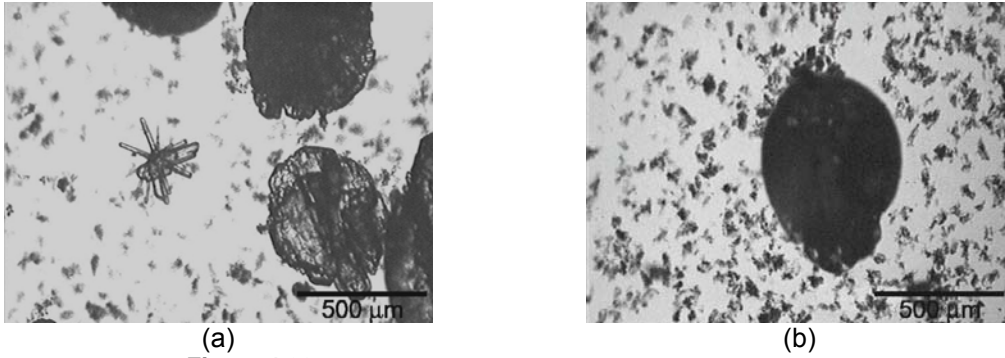


Figura 4.26 Muestra de la zona de reacción en el ensayo R17, 4x.



Figura 4.27 Muestra de la zona de reacción en el ensayo R18, 10x

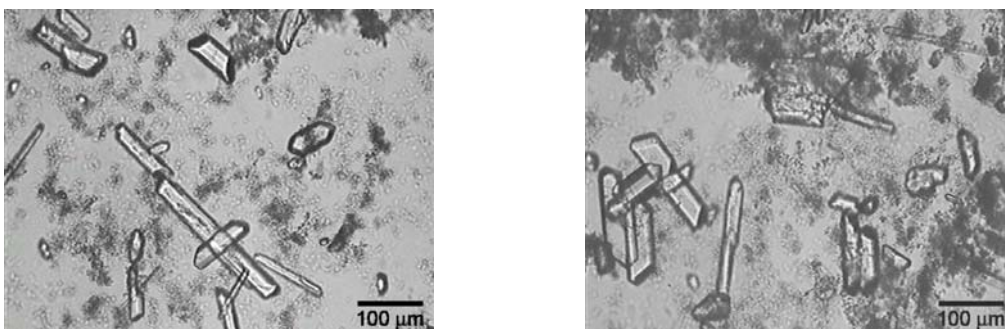


Figura 4.28 Muestra de la zona de reacción en el ensayo R3, 10x

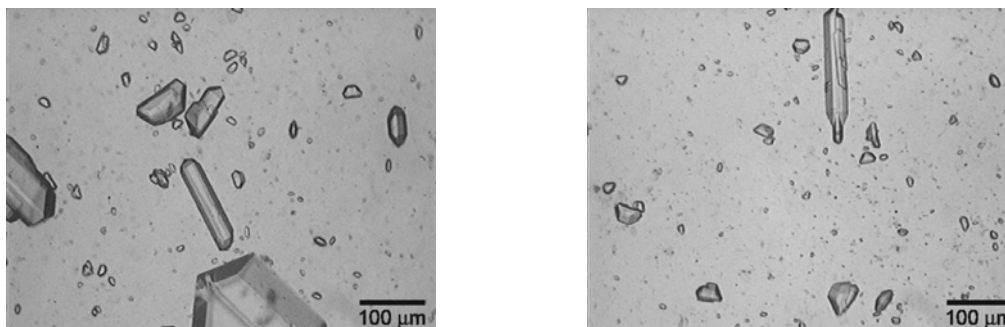


Figura 4.29 Muestra de la zona de reacción en el ensayo R10, 10x

4.3.8. Hábito cristalino de la estruvita formada

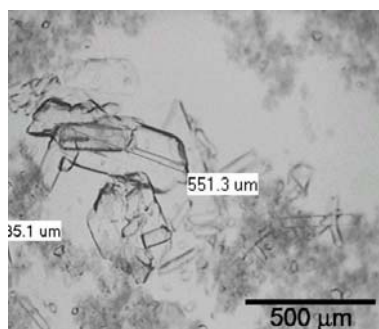
En este apartado se analiza de modo general la morfología típica de los cristales de estruvita formados al trabajar con sobrenadantes procedentes de un proceso de digestión anaerobia de fangos primario y secundario. Como se comentó anteriormente, la planta de digestión de la que procedían los sobrenadantes se operó de formas distintas durante el transcurso de este trabajo de investigación. Las fotos de los cristales se han agrupado por períodos de tiempo en los que se emplearon sobrenadantes obtenidos en condiciones similares. Se han agrupado de esta forma ya que temporalmente los sobrenadantes empleados pueden tener un tipo de impurezas y sustancias disueltas distintas, lo que puede modificar el hábito cristalino, entre otras cosas. En este estudio, no se han tenido en cuenta los cristales formados en los ensayos realizados con aireación (R9, R10, R12 y R13) y aquellos en los que el porcentaje de fósforo precipitado como estruvita fue muy bajo (R17 y R18), cuyas fotos se han mostrado en apartados previos.

Los ensayos se han agrupado en cuatro grupos, coincidiendo con cuatro periodos de operación de la planta de digestión anaerobia:

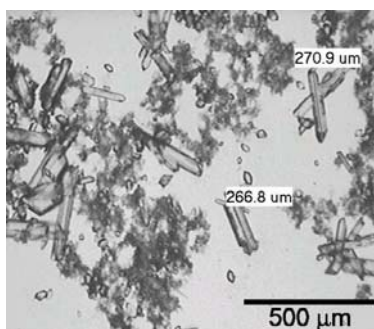
1. Ensayos R1, R2 y R3
2. Ensayos R4, R5, R6 y R7
3. Ensayos R8, R11 y R13
4. Ensayos R15 y R16

Hay que tener en cuenta que en algunas de las fotos aquí mostradas los cristales fueron lavados previamente para una mayor apreciación de su morfología. De ahí que algunas fotos muestren mayor cantidad de materia orgánica y sólidos suspendidos que otras.

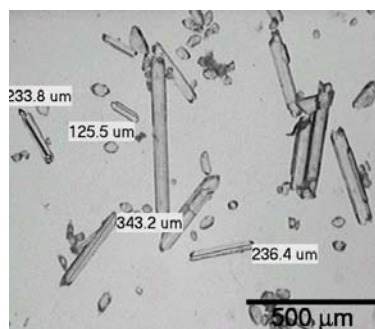
Grupo 1: Ensayos R1, R2 y R3



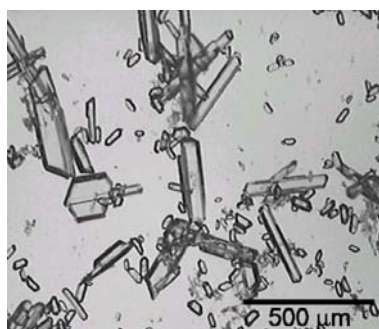
Ensayo R1. Zona reacción 4x



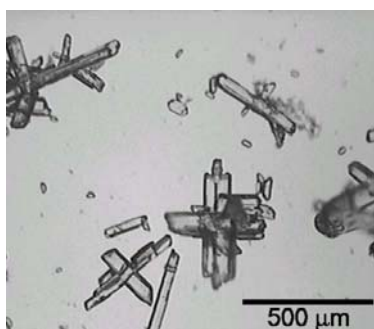
Ensayo R1. Zona reacción 4x



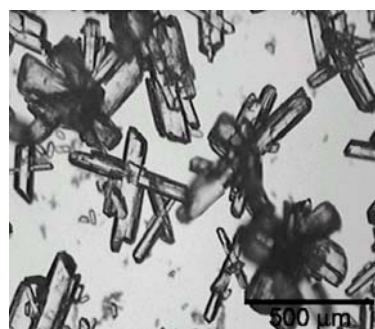
Ensayo R1. Zona reacción 4x



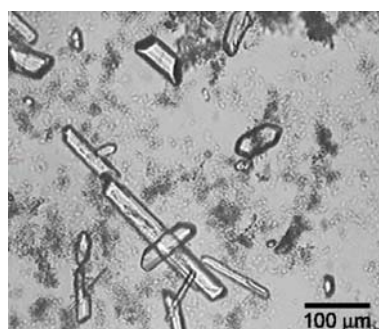
Ensayo R2. Zona reacción 4x



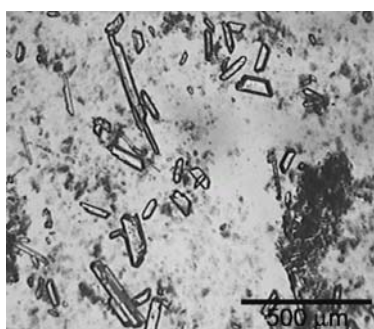
Ensayo R2. Zona reacción 4x



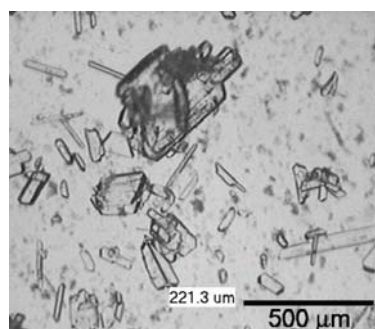
Ensayo R2. Zona reacción 4x



Ensayo R3. Zona reacción 10x



Ensayo R3. Zona reacción 4x



Ensayo R3. Zona reacción 4x

Figura 4.30 Fotografías de muestras de cristales tomadas en los ensayos R1, R2 y R3

Grupo 2: Ensayos R4, R5, R6 y R7

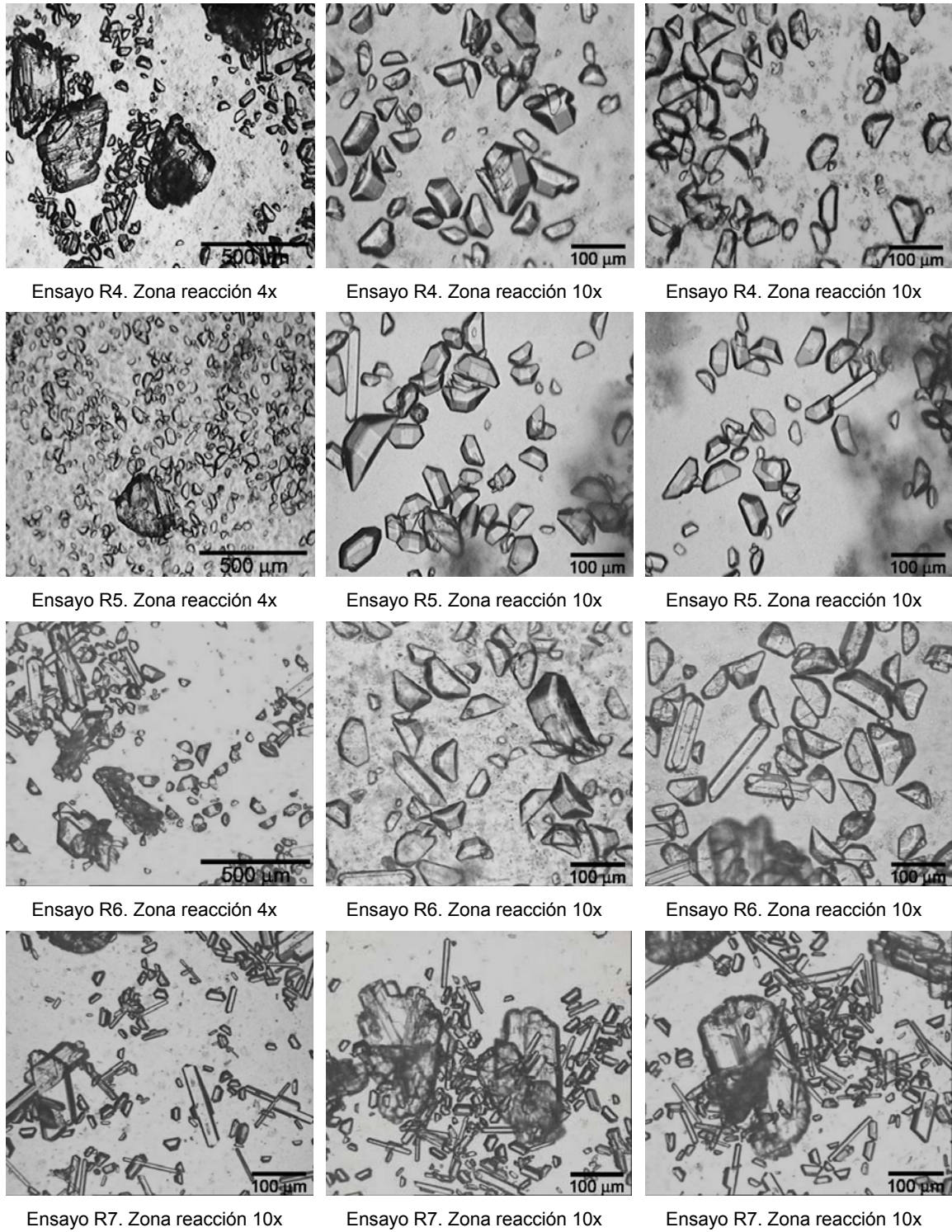


Figura 4.31 Fotografías de muestras de cristales tomadas en los ensayos R4, R5, R6 y R7

Grupo 3: Ensayos R8, R11 y R13

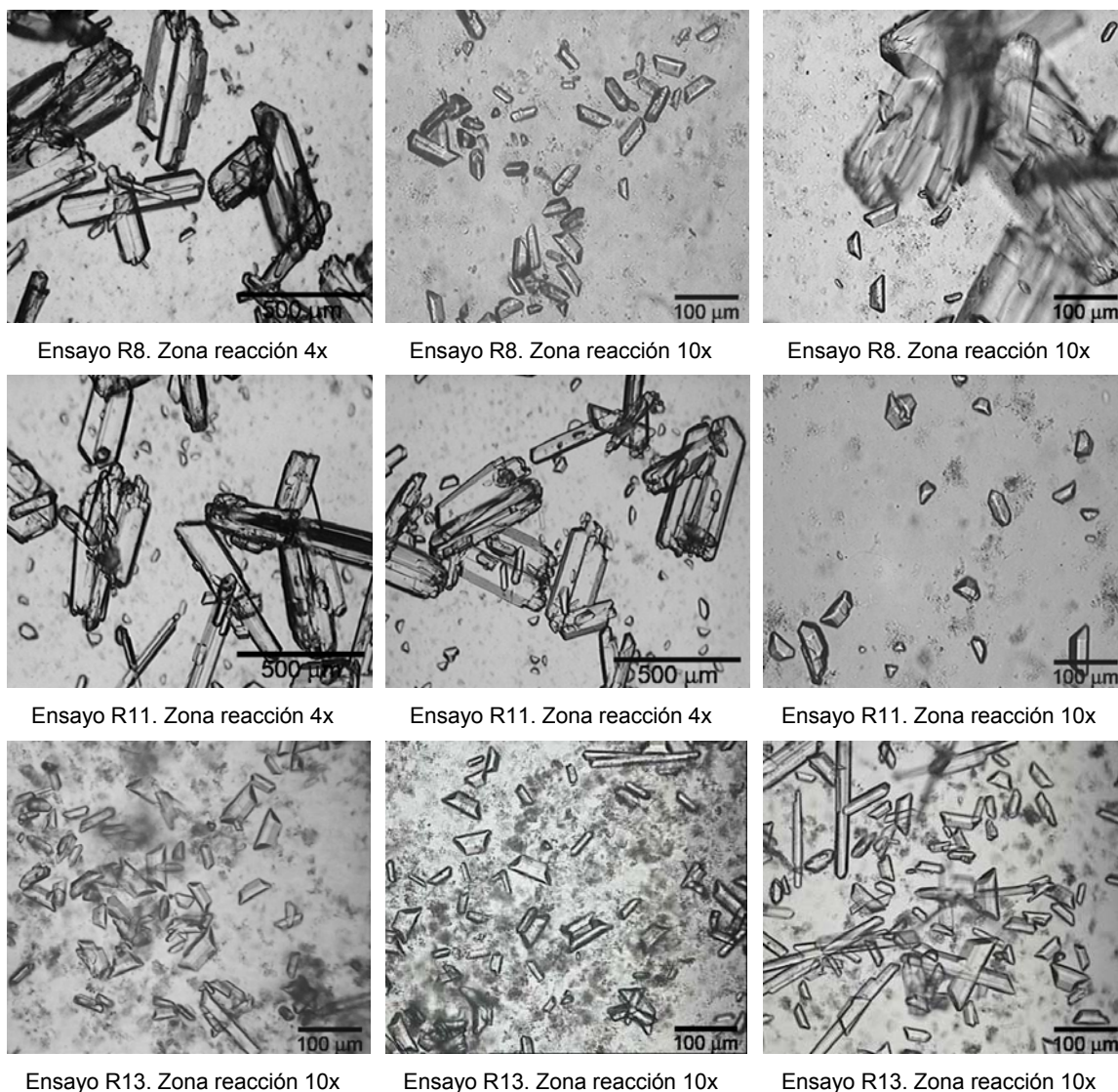


Figura 4.32 Fotografías de muestras de cristales tomadas en los ensayos R8, R11 y R13

Grupo 4: Ensayos R15 y R16

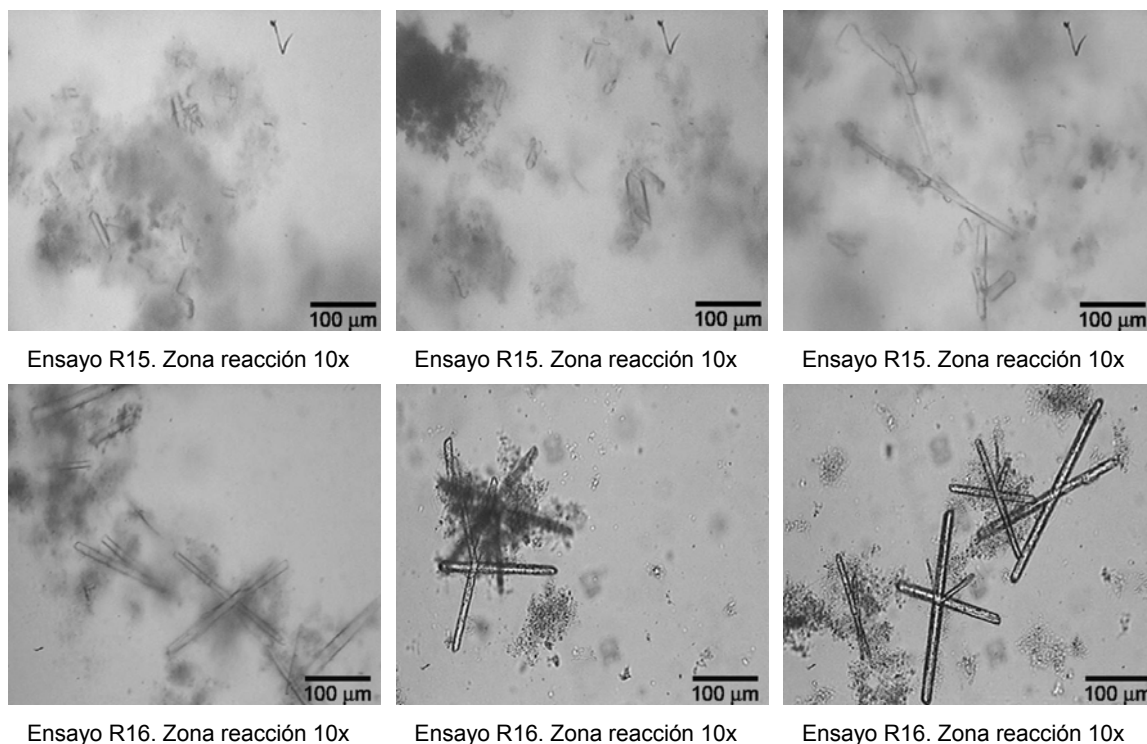


Figura 4.33 Fotografías de muestras de cristales tomadas en los ensayos R15 y R16

La primera diferencia que se observa entre los cristales formados a partir de los sobrenadantes generados en una planta de digestión anaerobia y los formados a partir de una solución preparada en el laboratorio es la ausencia de aglomeración en los primeros. Por lo general, tampoco se observa la formación de finas agujas alargadas, sino de una forma más rectangular similar a un trapecio. En este caso parecen haberse formado mediante un crecimiento más lento. Como ya se comentó en la introducción, la presencia de impurezas puede modificar la amplitud de la zona metaestable para la nucleación primaria, tanto aumentándola como disminuyéndola. Puede haber ocurrido que la nucleación primaria en las soluciones sintéticas se produzca a menor sobresaturación que en los sobrenadantes debido a la presencia de impurezas en estos, de ahí que los cristales obtenidos a partir de los sobrenadantes de la planta de digestión sean más compactos. Hay que tener en cuenta que el IS_{MAP} en estos sobrenadantes (datos no mostrados) es superior al de las soluciones empleadas en el apartado de agua sintética. Las impurezas insolubles solo afectan a la nucleación mientras que las solubles afectan tanto a la nucleación como al crecimiento.

De la observación de estos cuatro grupos de fotos se desprende que sí existe una similitud entre las fotos de cada grupo y una ligera diferencia entre las fotos de los cuatro grupos. Los cristales de los ensayos R1, R2 y R3 están compuestos de una mezcla de monocristales de cierta longitud, algunos aglomerados en forma de estrella y en el fondo de la imagen, cristales más pequeños en forma de trapecio. Cuando se pasa a observar en cambio los cristales del

grupo 2, ensayos R4, R5, R6 y R7, fundamentalmente solo se tienen cristales en forma de trapecio, más pequeños y menos alargados que los anteriores. En el grupo 3, ensayos R8, R11 y R13, se vuelve a tener una mezcla de cristales en forma de trapecio, monocristales y algunos más alargados. Por último, y donde mayor diferencia se aprecia es en los cristales del grupo 4, ensayos R15 y R16. En estas fotos se observan pocos cristales y los que se observan presentan una forma de fina aguja. Solo en estos ensayos fue necesario tomar la muestra por el grifo inferior del reactor para poder observar los cristales, debido a la pequeña densidad de cristales que se tenía en la zona de reacción. En base a los valores de concentración a los que se ha trabajado en estos ensayos no se observa ninguna diferencia con respecto a otros que puedan justificar la formación de estos cristales. No se ha encontrado, por lo tanto, nada que justifique la formación de estas agujas en estos ensayos.

Esta diferenciación entre grupos muestra la influencia que las impurezas pueden llegar a tener en la morfología de los cristales.

De los resultados obtenidos y expuestos en este trabajo, se desprende que no conviene tanto un estudio en mayor profundidad a escala piloto, sino diseñar un sistema de cristalización lo suficientemente flexible (control de pH mediante NaOH y/o aireación, dosificación de magnesio, TRH, etc) como para permitir, trabajando a escala industrial, la optimización del proceso en cuanto a eficiencias de precipitación, recuperación y tamaño de partícula. Las conclusiones aquí obtenidas servirían de guía a la hora de realizar el diseño del proceso en una EDAR. Una vez establecidas las bases principales del proceso de precipitación de estruvita, es conveniente optimizarlo una vez instalado a escala real.

4.4. COMPARACIÓN ENTRE LOS ESTUDIOS REALIZADOS

A continuación se resumen las diferencias y similitudes encontradas al trabajar con sobrenadantes preparados en el laboratorio o con sobrenadantes procedentes de un proceso de digestión anaerobia de fango primario y secundario. Así, al trabajar con sobrenadantes del proceso de digestión anaerobia:

1. El tiempo necesario para alcanzar el estado estacionario se reduce debido a la mayor sobresaturación a la que se trabaja.
2. Se obtienen eficiencias de precipitación de fósforo más elevadas debido, por una parte, a la mayor sobresaturación de estruvita y por otra, a la formación de fosfatos cálcicos.
3. Las diferencias obtenidas entre ambas eficiencias son mayores. Esta mayor diferencia es atribuible bien al empleo de aireación o bien a la formación de ACP.
4. Debido a las elevadas alcalinidades con las que llegan los sobrenadantes el consumo de NaOH es superior. Es necesario trabajar con concentraciones de NaOH 0,4 M frente a una concentración de 0,1 M.

5. Por el contrario, esta elevada alcalinidad supone un mayor potencial para incrementar el pH mediante aireación, lo que permite alcanzar el pH de operación sin gasto de reactivo.
6. En muchos casos, la relación Mg/P con la que llegan los sobrenadantes es superior a 1, no siendo necesaria la adición de magnesio.
7. La nucleación primaria parece verse reducida debido a la presencia de impurezas. Se obtienen cristales más compactos y menos en forma de finas agujas.
8. No se ha observado "fouling" en ninguno de los ensayos realizados, lo que puede ser debido a esta disminución de la nucleación primaria aun habiendo trabajado a mayores sobresaturaciones.

CONCLUSIONES DE LA APLICACIÓN A SOBRENADANTES

4.5. CONCLUSIONES DE LA APLICACIÓN DEL PROCESO DE PRECIPITACIÓN DE ESTRUVITA A SOBRENADANTES DE EDAR

A continuación se resumen las conclusiones más relevantes obtenidas del estudio de la precipitación y recuperación de fósforo en forma de estruvita en un reactor de tanque agitado a partir de los sobrenadantes generados en una planta de digestión anaerobia.

1. En todos los ensayos realizados ha precipitado estruvita.
2. Se han alcanzado unas eficiencias de precipitación de fósforo comprendidas entre valores del 78 y el 95%.
3. En cuanto a la eficiencia de recuperación, se han obtenido valores comprendidos entre el 46 y el 86%, estando en la mayoría de los casos por encima del 65%.
4. Al aumentar la relación molar Mg/P en la solución influente al reactor, hasta un valor de 1,1, aumenta la eficiencia de precipitación de fósforo. Cuando se trabaja con exceso de magnesio, esta eficiencia aumenta conforme aumenta la concentración de fósforo en el influente, independientemente de la relación Mg/P a la que se trabaje.
5. Los precipitados formados a partir de los sobrenadantes empleados son mayoritariamente estruvita, seguido de ACP y, en algunos casos, calcita.
6. Los cristales formados se separan fácilmente de la solución madre mediante decantación. Estos presentan el aspecto de un sólido blanco y limpio.
7. El análisis químico de los sólidos recogidos y el análisis de los mismos por difracción de Rayos X revelan que solo ha sido posible separar estruvita. A pesar de haberse formado ACP y calcita, no ha sido posible hallarlos entre los sólidos recogidos.
8. En todos los ensayos una parte de amonio se convierte en NH_3 que se pierde por volatilización. Cuanto mayor es la concentración de amonio en el influente, mayor es la cantidad de nitrógeno que se volatiliza. Así mismo, la aireación favorece esta volatilización por "stripping", arrastre con aire.
9. Ha sido posible alcanzar un pH de trabajo de 8,7 mediante aireación. La aireación favorece la desabsorción del CO_2 disuelto en los sobrenadantes aumentando por tanto el pH en el reactor.
10. El algoritmo de control de pH desarrollado permite alcanzar unas condiciones de pH estables cuando el ajuste de pH se realiza mediante aireación o mediante aireación y NaOH.
11. Cuando se emplea aireación para ajustar el pH, la pérdida de cristales con el efluente del reactor se incrementa ligeramente debido al arrastre de estos por el flujo de aire. Por otra parte, se observa que la aireación limpia la estruvita de sólidos suspendidos, lo que facilita una posterior separación y limpieza de los cristales de estruvita formados.
12. Conforme aumenta la relación Ca/Mg en la solución influente el porcentaje de fósforo precipitado que lo hace en forma de estruvita disminuye. Expresado de otro modo, es la relación entre la sobresaturación relativa ($IS_{\text{MAP}}/IS_{\text{ACP}}$) la que gobierna la formación de estruvita o ACP.

13. Los ensayos donde menor proporción de fósforo precipitado lo ha hecho en forma de estruvita, 28 y 37%, son los ensayos donde mayor proporción de sobrenadante del espesador frente a sobrenadante de la deshidratación del fango se ha empleado. Esto es debido a las elevadas relaciones molares Ca/Mg (1,2 y 1,6) que presentan dichas soluciones.
14. La presencia de calcio y la formación de ACP favorecen la pérdida de fósforo con el efluente del reactor.
15. Los cristales formados a partir de los sobrenadantes generados en una planta de digestión anaerobia se caracterizan por la ausencia de cristales en forma finas agujas alargadas y de aglomeración. Por lo general, la estruvita formada presenta una forma trapezoidal.
16. Las impurezas influyen fuertemente en la morfología de los cristales de estruvita obtenidos.

PHOSPHORUS PRECIPITATION AND RECOVERY FROM THE SUPERNATANTS GENERATED IN AN ANAEROBIC DIGESTION PLANT: CONCLUSIONS

The conclusions obtained from the study of phosphorus precipitation and recovery as struvite from the supernatants generated in an anaerobic digestion pilot plant are:

1. Struvite has precipitated in all the experiments carried out.
2. Precipitation efficiencies values between 78 and 95% have been achieved.
3. Recovery efficiencies between 46 and 86% have been achieved, being in most of the cases higher than 65%.
4. Increasing the Mg/P molar ratio in the influent up to 1,1, increases the phosphorus precipitation efficiency. If an excess of magnesium exists this efficiency increases as the phosphorus concentration in the influent increases, regardless of the Mg/P molar ratio.
5. The precipitates formed were mainly struvite, followed by amorphous calcium phosphate and, in some experiments, by calcite.
6. It is possible to separate easily the crystals formed by decantation. These crystals have the appearance of white and clean solids.
7. The chemical and X Ray diffraction analysis of the recovered solids showed that only struvite was collected. Despite of the amorphous calcium phosphate and calcite formation, it was not possible to find these precipitates between the solids collected.
8. In all the experiments carried out, part of the ammonium was converted into ammonia which was volatilized. The higher the ammonium concentration is in the influent the higher the nitrogen quantity is volatilized. This phenomenon is promoted by aeration.
9. It is able to achieve a pH of 8,7 by aeration. The aeration favours CO₂ desorption from the supernatants, increasing the pH in the reactor.
10. The pH control algorithm developed allows to achieve very stable pH conditions when the pH adjustment is done with aeration or with aeration and NaOH addition.
11. The aeration increases the crystal loss with the effluent due to its pulling with the air flow. On the other hand, aeration cleans struvite of suspended solids favouring the separation and cleaning of the crystals formed.
12. The higher the Ca/Mg molar ratio in the influent the lower the percentage of phosphorus precipitated as struvite. In other words, the IS_{MAP}/IS_{ACP} ratio is in charge of the formation of struvite or amorphous calcium phosphate.
13. The experiments where a higher proportion of thickener supernatant was employed, resulting in solutions with high Ca/Mg molar ratios (1,2 y 1,6), were the experiments where a lower percentage of phosphorus precipitated as struvite, 28 and 37%.
14. The presence of calcium and the formation of amorphous calcium phosphate favour the phosphorus loss with the effluent of the reactor.
15. Crystals obtained from the supernatants generated in an anaerobic digestion plant are distinguished from the ones obtained from solutions prepared in the laboratory by the

absence of needled crystals and agglomeration. Generally struvite has a trapezium shape.

16. Impurities strongly influence the struvite crystals morphology.

DESARROLLOS FUTUROS

5. DESARROLLOS FUTUROS

En la presente tesis se ha estudiado la influencia de determinados parámetros en la precipitación de estruvita. Se ha estudiado la influencia del pH y de las relaciones molares Mg/P, N/P y Ca/Mg en las eficiencias de precipitación y recuperación de fósforo como estruvita, así como la influencia del tiempo de retención hidráulico. Además, se ha analizado la morfología y tamaño de los cristales obtenidos. En un primer momento se realizó el estudio con soluciones preparadas en el laboratorio para posteriormente aplicar los conocimientos previamente adquiridos a los sobrenadantes obtenidos en un proceso de digestión anaerobia de fangos. En ambos casos se han obtenido unas buenas eficiencias de precipitación y recuperación de fósforo y se ha demostrado que la presencia de calcio disminuye la formación de estruvita y la recuperación de fósforo. La viabilidad de aumentar el pH de trabajo mediante aireación ha quedado demostrada. Finalmente, el diseño del reactor ha resultado ser adecuado para retener la mayoría de los sólidos formados en su interior.

En base a los resultados obtenidos se considera que la aplicación de un proceso de precipitación de estruvita en una EDAR es un proceso viable que, además de permitir la recuperación de fósforo, puede generar ventajas a las EDAR como la reducción de la precipitación incontrolada de fósforo y por la venta del producto. La presente tesis puede servir como base para el diseño e implementación de una planta de producción de estruvita a escala industrial. No obstante, el trabajo realizado podría completarse con otros estudios dirigidos a analizar la influencia de otros parámetros y a optimizar operaciones necesarias para el procesado final del producto. Entre estos estudios y trabajos estarían:

- Estudio de la influencia de la temperatura.
- Estudio de la respuesta del sistema a picos de concentración.
- Estudio y optimización de la extracción de los sólidos del reactor y separación de los mismos de las soluciones madre.
- Diseño y optimización de la purificación y secado final de los sólidos obtenidos.
- Estudio económico de la recuperación de estruvita en EDAR.
- Modelación de los procesos de cristalización.

BIBLIOGRAFÍA

6. BIBLIOGRAFÍA

Aage, H.K., Andersen, B.L., Blom, A., Jensen, I., 1997. The solubility of struvite. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 223, 213-215.

Abbona, F., Boistelle, R., 1979. Growth morphology and crystal habit of struvite crystals ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). *Journal of Crystal Growth*, 46, 339-354.

Abbona, F., Madsen, H.E.L., Boistelle, R., 1982. Crystallization of two magnesium phosphates, struvite and newberyite: effect of pH and concentration. *Journal of Crystal Growth*, 57(6), 6-14.

Abbona, F., Franchini, A. M., 1990. Crystallization of calcium and magnesium phosphates from solutions of low concentration. *Journal of Crystal Growth*, 74, 581-590.

Ahmed, S.Y., Shiel, R.S., Manning, D., 2006. Use of Struvite, a Novel P Source Derived from Wastewater Treatment, in Wheat Cultivation. 18th World Congress of Soil Science, Philadelphia, Pennsylvania, USA, 9-15 July.

Ali, Md. Imtiaj, 2005. Struvite Crystallization from Nutrient Rich Wastewater. Tesis doctoral, James Cook University, Australia.

Ali, Md., Schneider, P.A., 2006. A fed-batch design approach of struvite system in controlled supersaturation. *Chemical Engineering Science*, 61, 3951-3961.

Allison J. D., Brown D. S., Novo-Gradac K. J., 1991. MINTEQA2/ PRODEFA2, A Geochemical Assessment Model for Environmental Systems: Version 3.0. EPA/600/3-91/021, USEPA, Washington D.C.

American Public Health Association, American Water Works Association and Water Environmental Federation, 2005. Standard methods for the examination of water and wastewater, 21th Ed., Washington D.C.

Arvin, E., 1983. Observations supporting phosphate removal by biologically mediated chemical precipitation: A review. *Water Science and Technology*, 15, 43-63.

Arvin, E., Kristensen, G.H., 1983. Phosphate precipitation in biofilms and flocs. *Water Science and Technology*, 15(3/4), 65-85.

Arvin, E., Kristensen, G.H., 1985. Exchange of organics, phosphate and cations between sludge and water in biological phosphorus and nitrogen removal processes. *Water Science and Technology*, 17(11/12), 147-162.

Babic-Ivancic, V., Kontrec, J., Kralj, J., Brecevic, L., 2002. Precipitation diagrams of struvite and dissolution kinetics of different struvite morphologies. *Croatica Chemica Acta*, 75(1), 89-106.

Baetens, D., 2001. Enhanced Biological Phosphorus Removal: Modelling and experimental design. Tesis doctoral. Universidad de Gante, Países Bajos.

Balmér, P., 2004. Phosphorus recovery - an overview of potentials and possibilities. *Water Science and Technology*, 49(10), 185-190.

Barat, R., 2004. Estudio de la precipitación de fósforo inducida biológicamente en el tratamiento de aguas residuales. Tesis doctoral. Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, España.

Barat, R., Montoya, T., Seco, A. and Ferrer, J., 2005. The role of potassium, magnesium and calcium in the enhanced biological phosphorus removal treatment plants. *Environmental Technology*, 26, 983-992.

Barat, R., Ferrer, J., Seco, A., 2007. Identification of Precipitation Problems in a Large Wastewater Treatment Plant Operated for Biological Nutrient Removal. In Proceedings: Nutrient Removal, 2007. The state of the art, Baltimore, Maryland, USA, 4-7 March.

Battistoni, P., Fava, G., Pavan, P., Musacco, A., Cecchi, F., 1997. Phosphate removal in anaerobic liquors by struvite crystallization without addition of chemicals: preliminary results. *Water Research*, 31 (11), 2925-2929.

Battistoni, P., Pavan, P., Prisciandaro, M., Cecchi, F., 2000. Struvite crystallization: a feasible and reliable way to fix phosphorus in anaerobic supernatants. *Water Research*, 34, 3033-3041.

Battistoni, P., Pavan, P., Prisciandaro, M., Cecchi, F., 2001. Phosphorus removal from a real anaerobic supernatant by struvite crystallization. *Water Research*, 35, 2167-78.

Battistoni, P., De Angelis, A., Prisciandaro, M., Boccadoro, R., Bolzonella, D., 2002. P removal from anaerobic supernatants by struvite crystallization: long term validation and process modelling. *Water Research*, 36, 1927-1938.

Booker, N.A, Priestley, A.J., Fraser, I.H., 1999. Struvite formation in wastewater treatment plants: opportunities for nutrient recovery. *Environmental Technology*, 20, 777-782.

Booram, C.V., Smith, R.J., Hazen, T.E., 1975. Crystalline phosphate precipitation from anaerobic animal waste treatment lagoon liquors. *Transactions of the ASAE*, 18, 340-343.

Borgerding, J., 1972. Phosphate deposits in digestion systems. *Journal of the Water Pollution Control Federation*, 44, 813-819.

Boskey, A.L., Posner, A.S., 1974. Magnesium Stabilization of Amorphous Calcium Phosphate: A Kinetic Study. *Materials Research Bulletin*, 9, 907–916.

Bowers, K.E., Westerman, P.W., 2005. Design of cone-shaped fluidized bed struvite crystallizers for phosphorus removal from wastewater. *Transactions of the ASAE*, 48(3), 1217-1226.

Brdjanovic, D., Hooijmans, C.M., van Loosdrecht, M.C.M., Alaerts, G.J., Heijnen, J.J., 1996. The dynamic effects of potassium limitation on biological phosphorus removal. *Water Research*, 30(10), 2323-2328.

Brett, S., Guy, J., Morse, G.K., Lester, J.N., 1997. Phosphorus removal and recovery technologies. London Selper Publications.

Bridger, G.L., Salutsky, M.L., Starostka, R.W., 1962. Metal ammonium phosphates as fertilizers. *Agricultural and food chemistry*, 10 (3), 181-188.

Bube, K., 1910. Über magnesiumammoniumphosphat. *Fresenius Zeitschrift fuer Analytische Chemie*, 49, 525-596.

Buchanan, J.R., Mote, C.R., Robinson, R.B., 1994. Thermodynamics of struvite formation. *Transactions of the ASAE*, 37(2), 617-621.

Burns, J., Finlayson, B., 1982. Solubility product of magnesium ammonium phosphate hexahydrate at various temperatures. *Journal of Urology*, 128(2), 426-428.

Çelen, I., Buchanan, J.R., Burns, R.T., Robinson, R.B., Raj Raman, D., 2007. Using a chemical equilibrium model to predict amendments required to precipitate phosphorus as struvite liquid swine manure. *Water Research*, 41, 1689-1696.

Centre Européen d'Etudes des Polyphosphates, CEEP: http://www.ceep-phosphates.org/files/Document/phosphates1_engl.pdf

Chanona, J., 2005. Desarrollo de un sistema de control basado en Lógica Difusa para la producción de ácidos grasos volátiles en un proceso de fermentación-elutriación de fango primario. Tesis doctoral. Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, España.

Comeau, Y., Rabinowitz, B., Hall, K.J., Oldham, K.W., 1987. Phosphate release and uptake in enhanced biological phosphorus removal from wastewater. *Journal WPCF*, 59, 707-715.

David R., Klein, J.P., 2001. Reaction Crystallization. In: *Crystallization technology handbook*, 11, 513-561. Second Edition. Marcel Dekker, New York.

de-Bashan, L.E., Bashan, Y., 2004. Recent advances in removing phosphorus from wastewater and its future use as fertilizer (1997-2003). *Water Research*, 38, 4222-4246.

Demeestere, K., Smet, E., Van Langenhove, H., Galbacs, Z., 2001. Optimisation of magnesium ammonium phosphate precipitation and its applicability to the removal of ammonium. *Environmental Technology*, 22(12), 1419-1428.

Diwani, G., Rafie, Sh., Ibiari, N.N., Aila, H.I., 2007. Recovery of ammonia nitrogen from industrial wastewater treatment as struvite slow releasing fertilizer. *Desalination*, 214, 200-214.

Doyle, J., Parsons, S., 2002. Struvite formation, control and recovery. *Water Research*, 36, 3925-3940.

Doyle, J.D., Oldring, K., Churchley, J., Parsons, S.A., 2002. Struvite formation and the fouling propensity of different materials. *Water Research*, 36, 3971-3978.

EPA, 1993. Nitrogen Control. Manual. EPA/625/R-93/010. United States Environmental Protection Agency, Washington D.C., EEUU.

Ferguson, J.F., McCarty, P., 1971. Effects of carbonate and magnesium on calcium phosphate precipitation. *Environmental Science & Technology*, 5(6) 534-540.

Gibbs, J. W., 1948. Thermodynamics. The Collected Works of J. Willard Gibbs, Vol. I, Yale University Press, New Haven.

Grady, C. P. L., Jr, Daigger, G. T., Lim, H.C., 1999. Biological wastewater treatment. Segunda edición revisada y extendida. Marcel Dekker, Inc. New York. Basel.

Greenburg, A.E., Levin, G., Kauffman, W.G., 1955. The effect of phosphorus removal on the activated sludge process. *Sewage and industrial wastes*, 27, 277.

Gustafsson, J.P., 2005. Visual MINTEQ, ver 2.40b. Royal Institute of Technology, Stockholm, <http://hem.bredband.net/b108693>, Sweden, Department of Land and Water Resources Engineering.

Harada, H., Shimizu, Y., Miyagoshi, Y., Matsui, S., Matsuda, T., Nagasaka, T., 2006. Predicting struvite formation for phosphorus recovery from human urine using an equilibrium model. *Water Science and Technology*, 54(8), 247-255.

Heinzmann, B., Engel, G., 2005. Induced magnesium ammonia phosphate precipitation to prevent incrustations and measures for phosphate recovery. In: Proceedings Nutrient Management in Wastewater Treatment Processes and Recycle Streams, Krakow, Poland, 19-21 September.

Henze M., Gujer W., Mino T., Matsuo, Wentzel M.C., Marais G.v.R., 1995. Activated Sludge Model No. 2. IAWQ Scientific and Technical Report No 3, IAWPRC, London. ISBN 1 90022 00 0.

Hirasawa, I., Kaneko, S., Kanai, Y., Hosoya, S., Okuyama, K., Kamahara, T., 2002. Crystallization phenomena of magnesium ammonium phosphate (MAP) in a fluidized-bed type crystallizer. *Journal of Crystal Growth*, 237-239, 2183-2187.

House, W.A., 1987. Inhibition of calcite crystal growth by inorganic phosphate. *Journal of Colloid and Interface Science*, 119, 505-511.

Imai, H., Endoh, K., Kozuka, T., 1988. Magnesium requirement for biological removal of phosphate by activated sludge. *Journal of Fermentation Technology*, 66, 657-666.

Imai, H., Endoh, K., 1990. Potassium removal accompanied by enhanced biological phosphate removal. *Journal of Fermentation and Bioengineering*, 69(4), 250-255.

EcoSanRes, http://www.ecosanres.org/pdf_files/Fact_sheets/ESR4lowres.pdf, Instituto Medioambiental de Estocolmo.

Jaffer, Y., Clark, T.A., Pearce, P., Parsons, S.A., 2002. Potential phosphorus recovery by struvite formation. *Water Research*, 36, 1834-1842.

Jaffer, Y., Pearce, P., 2004. Phosphorus recovery via struvite production at Slough sewage treatment works, UK – a case study. In: Phosphorus in Environmental Technologies: Principles and Applications, ed. E. Valsami Jones, IWA publishing, London, UK, 402-427.

Jardin, N., Pöpel, H.J., 1994. Phosphate release of sludges from enhanced biological p-removal during digestion. *Water Science and Technology*, 20(6), 281-292.

Jardin, N., Pöpel, H. J., 1996. Behaviour of waste activated sludge from enhanced biological phosphorus removal during sludge treatment. *Water Environment Research*, 68, 965-973.

Kabdasli, I., Tünay, O., Öztürk, S., Yilmaz, S., Arikan, O., 2000. Ammonia removal from young landfill leachate by magnesium ammonium phosphate precipitation and air stripping. *Water Science and Technology*, 41(1), 237-240.

Kim, B.U., Lee, W.H., Lee, H.J., Rim, J.M., 2004. Ammonium nitrogen removal from slurry-type swine wastewater by pre-treatment using struvite crystallization for nitrogen control of anaerobic digestion. *Water Science and Technology*, 49, 215-222.

Kim, D., Ryu, H., Kim, M., Kim, J., Lee, S., 2007. Enhancing struvite precipitation potential for ammonia nitrogen removal in municipal landfill leachate. *Journal of Hazardous Materials*, 146, 81-85.

Köhler, J., 2004. Phosphorus recycling: regulation and economic analysis. In: *Phosphorus in Environmental Technologies: Principles and Applications*, ed. E. Valsami Jones, IWA publishing, London, UK, 529-546.

Koutsoukos, P.G., Valsami-Jones, E., 2004. Principles of phosphate dissolution and precipitation. In: *Phosphorus in Environmental Technologies: Principles and Applications*, ed. E. Valsami Jones, IWA publishing, London, UK, 195-248.

Kumashiro, K., Ishiwatari, H., Nawamura, Y., 2001. A pilot plant study on using seawater as a magnesium source for struvite precipitation. Second International Conference on Recovery of Phosphates from Sewage and Animal Wastes, 12-14 March, Noordwijkerhout, Holland.

Kummel, M., Aharoni, A., Cikurel, H., 2005. Struvite (MAP) formation factors and prevention methods: Case studies from Israeli WWTP. In: *Proceedings Nutrient Management in Wastewater Treatment Processes and Recycle Streams*, Krakow, Poland, 19-21 September.

Larsen, T.A., Peters, I., Alder, A., Eggen, R., Maurer, M., Muncke, J., 2001. Re-engineering the toilet for sustainable wastewater management. *Environmental Science and Technology*, 35(9), 192A-197A.

Le Corre, K.S., Valsami-Jones, E., Hobbs, P., Parsons, S.A., 2005. Impact of calcium on struvite crystal size, shape and purity. *Journal of Crystal Growth*, 283(3-4), 514-522.

Le Corre, K.S., Valsami-Jones, E., Hobbs, P., Jefferson, B., Parsons, S.A., 2007. Struvite crystallisation and recovery using a stainless steel structure as a seed material. *Water Research*, 41(11), 2449-2456.

Levlin, E., Hultman, B., 2003. Phosphorus recovery from phosphate rich side-streams in wastewater treatment plants. Proceedings of a Polish-Swedish seminar, Integration and optimisation of urban sanitation systems, Gdansk, 23-25 March.

Li, L.Y., Page, C.L., 1998. Modelling of electrochemical chloride extraction from concrete: Influence of ionic activity coefficients. *Computational Materials Science*, 9, 303-308.

Li, X. Z. Q., Zhao, L., Hao, X.D., 1999. Ammonium removal from landfill leachate by chemical precipitation. *Waste Management*, 19(6), 409-415.

- Li, Y., Wiliana, T., Tam., K.C., 2007. Synthesis of amorphous calcium phosphate using various types of cyclodextrins. *Materials Research Bulletin*, 42, 820-827.
- Liberti, L., Petruzzelli, D., De Florio, L., 2001. REM NUT ion exchange plus struvite precipitation process. *Environmental Technology*, 22, 1313-1324.
- Lindberg, M., Rasmuson, Å.C., 2000. Supersaturation generation at the feedpoint in reaction crystallization of a molecular compound. *Chemical Engineering Science*, 55, 1735-1746.
- Mamais D., Pitt P. A., Cheng Y. W., Loiacono J., Jenkins D., 1994. Determination of ferric chloride dose to control struvite precipitation in anaerobic sludge digester. *Water Environmental Research*, 66(7), 912-918.
- Mangin, D., Klein, J.P., 2004. Fluid dynamic concepts for a phosphate precipitation reactor design. In: *Phosphorus in Environmental Technologies: Principles and Applications*, ed. E. Valsami Jones, IWA publishing, London, UK, 358-401.
- Martí, N., 2007. Estudio de las estrategias de operación de la digestión anaerobia de fangos para optimizar la recuperación de fósforo en EDAR. Tesis doctoral. Universitat de València, Valencia, España.
- Matsuo, Y., 1996. Release of phosphorus from ash produced by incinerating waste activated sludge from enhanced biological phosphorus removal. *Water Science and Technology*, 34(1), 407-415.
- Maurer, M., Abramovich, D., Siegrist, H., Gujer, W., 1999. Kinetics of biologically induced phosphorus precipitation in waste-water treatment. *Water Research*, 33(2), 484-493.
- Maurer, M., Pronk, W., Larsen, T.A., 2006. Treatment processes for source-separated urine. *Water Research*, 40(17), 3151-3166.
- Mersmann, A., 1995. Interaction between balances processes and product quality. *Crystallization technology handbook*. New York: Marcel Dekker.
- Mersmann, A., 2001. *Crystallization technology handbook*. Second Edition, Marcell Dekker, New York.
- Metcalf & Eddy, 1995. *Ingeniería de Aguas Residuales. Tratamiento, Vertido y Reutilización*. 3ª ed. Mc Graw-Hill, Madrid.
- Meyer, H.J., 1984. The influence of impurities on the growth rate of calcite. *Journal of Crystal Growth*, 66, 639-646.

Milles, A., Ellis, T.G., 2001. Struvite precipitation potential for nutrient recovery from anaerobically treated wastes. *Water Science and Technology*, 43(11), 259-266.

Mino, T., van Loosdrecht, M.C.M., Heijnen, J.J., 1998. Microbiology and Biochemistry of the Enhanced Biological Phosphate Removal Process. *Water Research*, 32, 3193-3207.

Miyamoto-Mills J., Larson, J., Jenkins, D., Owen, W., 1983. Design and operation of a pilot-scale biological phosphate removal plant at Central Contra Costa sanitary district. *Water Science and Technology*, 15 (3/4), 153-179.

Momberg, G. A., Oellerman, R. A., 1992. The removal of phosphate by hydroxyapatite and struvite crystallization in South Africa. *Water Science and Technology*, 26, 987-96.

Moosbrugger R.E., Wentzel M.C., Ekama G.A., Marais G.v.R., 1992. Simple titration procedures to determine H_2CO_3^* alkalinity and short-chain fatty acids in aqueous solutions containing known concentrations of ammonium, phosphate and sulphide weak acid/bases. Water Research Commission, Report No. TT 57/92. University of Cape Town, Research Report W 74. Pretoria, Republic of South Africa.

Morse, G.K., Lester, J.N., Perry, R., 1993. The economic and environmental impact of phosphorus removal from wastewater in the European Community. London Selper Publications

Mullin J. W., 2001. Crystallization. 4^a edición. Butterworth-Heinemann, Oxford.

Münch, E.V, Barr, K., 2001. Controlled struvite crystallization for removing phosphorus from anaerobic digester sidestreams. *Water Research*, 35, 151-159.

Murray, K., May, P.M., 1996. Joint Expert Speciation System (JESS). An international computer system for determining chemical speciation in aqueous and non aqueous environments. Supplied by Murdoch University, Murdoch 6150, Western Australia and the Division of Water Technology, CSIR, PO Box 395, Pretoria, South Africa.

Musvoto E.V., Wentzel, M.C., Ekama, G.A., 2000. Integrated chemical-physical processes modelling-II. Simulating aeration treatment of anaerobic digester supernatants. *Water Research*, 34(6), 1857-1867.

Myerson A.S., 2002. Handbook of industrial crystallization. Second Edition. Butterworth-Heinemann, Woburn, MA.

Nyberg, U., Aspergren, H., Andersson, B., Elberg Jorgensen, P., la Cour Jansen, J., 1994. Circulation of phosphorus in a system with biological P-removal and sludge digestion. *Water Science and Technology*, 30(6), 293-302.

- Ohlinger, K.N., Young, T.M., Schroeder, E.D., 1998. Predicting struvite formation in digestion. *Water Research*, 32, 3607-3614.
- Pacheco, J., Cabrera, A., 2003. Fuentes principales de nitrógeno de nitratos en aguas subterráneas. *Ingeniería*, 7(2), 47-54.
- Parsons, S.A., Berry, T., 2004. Chemical phosphorus removal. In: *Phosphorus in Environmental Technologies: Principles and Applications*, ed. E. Valsami Jones, IWA publishing, London, UK, 260-271.
- Pedrycz W., 1993. *Fuzzy Control and Fuzzy Systems*. 2nd extended edition. Edit. John Wiley & Sons Inc, New York.
- Plant, L.J., House, W.A., 2002. Precipitation of calcite in the presence of inorganic phosphate. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 203, 143-153.
- Quintana, M., Colmenarejo, M.F., Barrera, J., García, G., García, E., Bustos, A., 2004. Use of a byproduct of magnesium oxide production to precipitate phosphorus and nitrogen as struvite from wastewater treatment liquors. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 52, 294-299.
- Rawn, A.M., Banta, A.P., Pomeroy R., 1939. Multiple-stage sewage sludge digestion. *Transactions of the ASCE*, 105, 93-132.
- Rickard, L.F., McClintock, S.A., 1992. Potassium and magnesium requirements for enhanced biological phosphorus removal from wastewater. *Water Science and Technology*, 26(9-11), 2203-2206.
- Ronteltap, M., Biebow, M., Maurer, M., Gujer, W., 2003. Termodinámica de la precipitación de estruvita en orina proveniente de la separación de flujos. 2º Simposio internacional sobre saneamiento ecológico, Luebeck, Alemania, 7-11 abril.
- Ronteltap, M., Maurer, M., Gujer, W., 2007. Struvite precipitation thermodynamics in source-separated urine. *Water Research*, 41, 977-984.
- Schipper, W., Klapwijk, B., Potjer, B., Rulkens, W., Temmink, H., Kiestra, F., Lijmbach, D., 2001. Phosphate recycling in the phosphorus industry. Second International Conference on the recovery of phosphorus from sewage and animal wastes. Noordwijkerhout, The Netherlands, 12-13 March.
- Seckler, M.M., Bruinsma, S.L., van Rosmalen, G.M., 1996. Calcium phosphate precipitation in a fluidized bed in relation to process conditions: a black box approach. *Water Research*, 30, 1677-1685.

Shu, L., Schneider, P., Jegatheesan, V., Johnson, J., 2006. An economic evaluation of phosphorus recovery as struvite from digester supernatant. *Bioresource Technology*, 97(17), 2211-2216.

Snoeyink, V.L., Jenkins, D., 1980. *Water chemistry*. New York: Wiley.

Söhnel, O., Garside, J., 1992. *Precipitation: Basic Principles and Industrial Applications*, Butterworth-Heinemann, Oxford.

Song, Y., Yuan, P., Zheng, B., Peng, J., Yuan, F., Gao, Y., 2007. Nutrients removal and recovery by crystallization of magnesium ammonium phosphate from synthetic swine wastewater. *Chemosphere*, 69(2), 319-324.

Steén, I., 1998. Phosphorus availability in the 21st century: Management of a non-renewable resource. *Phosphorus & Potassium*, 217, 25-31.

Steén, I., 2004. Phosphorus recovery in the context of industrial use. In: *Phosphorus in Environmental Technologies: Principles and Applications*, ed. E. Valsami Jones, IWA publishing, London, UK, 339-357.

Stratful, I., Scrimshaw, M.D., Lester, J.N., 2001. Conditions influencing the precipitation of magnesium ammonium phosphate. *Water Research*, 35(17), 4191-4199.

Stumm, W., Morgan, J.J., 1996. *Aquatic Chemistry*, 3^a ed, Wiley, New York.

Suzuki K., Tanaka Y., Kuroda K., Hanajima, D., Fukumoto, Y., 2005. Recovery of phosphorus from swine wastewater through crystallization. *Bioresource Technology*, 96, 1544–1550.

Sweet, N., Robinson, B., Leaf, S., 2001. Phosphorus in the environment – why should recovery be a policy issue?. Second International Conference on the recovery of phosphorus from sewage and animal wastes, Noordwijkerhout, 12-13 March.

Tamman, G., 1925. *States of aggregation*, (Translated by R. F. Mehl), van Nostrand, New York.

Taruya, T., Ueno, Y., Fujii, M., 2000. Development of phosphorus resource recycling process from sewage. 1st World Water Congress of IWA, Paris, 03-06 July, Poster NP-046.

Taylor, A.W., Frazier, A.W., Gurney, E.L., 1963. Solubility products of magnesium ammonium and magnesium potassium phosphates. *Transactions of the Faraday Society*, 59, 1580.

Truesdell, A.H., Jones, B.F., 1974. WATEQ, a computer program for calculating chemical equilibria in natural waters. *Journal Research of the U.S. Geological Survey*, Washington D.C., 2, 233-248.

Turnbull, D., Fisher, J. C., 1949. Rate of nucleation in condensed systems. *Journal of Chemical Physics*, 17, 71-73.

U.S Geological Survey Home Page: <http://minerals.usgs.gov/minerals/>

Ueno, Y., Fujii, M., 2001. Three years experience of operating and selling recovered struvite from full-scale plant. *Environmental Technology*, 22, 1373-1381.

Uludag-Demirer, S., Demirer, G.N., Chen, S., 2005. Ammonia removal from anaerobically digested dairy manure by struvite precipitation. *Process Biochemistry*, 40(12), 3667-3674.

van Kemenade, M.J.J.M., Bruyn, P.L., 1987. A kinetic study of precipitation from supersaturated calcium phosphate solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 118(2), 564-585.

van Rensburg, P., Musvoto, E.V., Wentzel, M.C., Ekama, G.A., 2003. Modelling multiple mineral precipitation in anaerobic digester liquor. *Water Research*, 37(13), 3087-3097.

Volmer, M., 1939. Kinetic der Phasenbildung, Steinkopff, Leipzig.

Wang, J., Burken, J.G., Zhang, X., Surampalli, R., 2005. Engineered Struvite Precipitation: Impacts of Component-Ion Molar Ratios and pH. *Journal of Environmental Engineering*, 131(10), 1433-1440.

Webb, K.M., Ho, G.E., 1992. Struvite ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$) solubility and its application to a piggery effluent problem. *Water Science Technology*, 26(9-11), 2229-2232.

Wild, D., Kisiakova A., Siegrist H., 1996. P-fixation by Mg, Ca and Zeolite a during stabilization of excess sludge from enhanced biological P-removal. *Water Science and Technology*, 34(1-2), 391-389.

Wild, D., Kisiakova, A., Siegrist, H., 1997. Prediction of recycle phosphorus loads from anaerobic digestion. *Water Research*, 31(9), 2300-2308.

Wilsenach, J.A., Schuurbijs, C.A.H., van Loosdrecht, M.C.M., 2007. Phosphate and potassium recovery from source separated urine through struvite precipitation. *Water Research*, 41(2), 458-466.

Wu, Q., Bishop, P.L., 2004. Enhancing struvite crystallization from anaerobic supernatant. *Journal of Environmental Engineering and Science*, 3, 21-29.

Yu, Z.Q., Tan, R.B.H., Chow, P.S., 2005. Effects of operating conditions on agglomeration and habit of paracetamol crystals in anti-solvent crystallization. *Journal of Crystal Growth*, 279, 477-488.

Zemaitis, J.F., Clark, D.M, Rafal, M., Scrivner, N.C., 1986. Handbook of Aqueous Electrolyte Thermodynamics. American Institute of Chemical Engineers, New York.

7. ANEJO

7.1. RESULTADOS DE LOS ENSAYOS E1-E23

ENSAYO E1	Tiempo	Solución alimento				Solución Mg		Caudales				
	(d)	P-PO ₄ (mg/l)	N-NH ₄ (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	Q _{NaOH} (l/h)	Q _{Mg} (l/h)	Q _{alim} (l/h)	Q _{ef} (l/h)	
	0,0	91,0	73,3	0,6	4,7	715,0	0,0	0,09	0,11	-	-	
	1,0	91,0	73,3	0,6	4,7	715,0	0,0	0,08	0,07	1,64	1,79	
	1,1	91,0	73,3	0,6	4,7	715,0	0,0	0,10	0,15	1,68	1,94	
	2,0	91,0	73,3	0,6	4,7	715,0	0,0	0,09	0,16	1,61	1,86	
	2,2	87,9	69,3	0,6	4,7	715,0	0,0	0,09	0,16	1,61	1,86	
	3,0	87,9	69,3	0,6	4,7	715,0	0,0	0,12	0,16	1,65	1,93	
	3,0	87,9	69,3	0,6	4,7	715,0	0,0	0,12	0,16	1,65	1,93	
	4,3	94,8	70,4	0,6	4,7	715,0	0,0	0,10	0,15	1,68	1,93	
5,3	94,8	70,4	0,6	4,7	715,0	0,0	0,10	0,15	1,68	1,93		
Promedio	92,5	70,0	0,6	4,7	715,0	0,0	0,10	0,15	1,64	1,91		
Tiempo	Corriente influente				Corriente efluente							
(d)	P-PO ₄ (mg/l)	N-NH ₄ (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	P _t (mg/l)	P-PO ₄ (mg/l)	N-NH ₄ (mg/l)	Mg _t (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	Ca _t (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	
0,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
1,0	83,3	67,0	29,3	4,3	69,6	71,2	47,6	4,2	-	-	-	
1,1	79,2	63,7	57,4	4,1	-	-	-	-	-	-	-	
2,0	78,9	63,5	60,5	4,1	-	-	-	-	-	-	-	
2,2	76,2	60,1	60,5	4,1	51,2	24,3	33,6	11,7	12,1	-	-	
3,0	75,2	59,3	58,4	4,0	35,8	30,5	37,8	16,3	17,5	-	-	
3,0	75,2	59,3	58,4	4,0	-	-	-	-	-	-	-	
4,3	82,6	61,4	57,0	4,1	30,1	27,4	34,9	13,1	13,2	-	-	
5,3	82,6	61,4	57,0	4,1	28,4	27,0	32,8	13,4	13,2	-	-	
Promedio	80,1	60,7	57,5	4,1	29,3	27,2	33,9	13,2	13,2	-	-	

Tabla 7.1 Resultados del ensayo E1

ENSAYO E2	Tiempo (d)	Solución alimento				Solución Mg		Caudales			
		P-PO ₄ (mg/l)	N-NH ₄ (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	Q _{NaOH} (l/h)	Q _{Mg} (l/h)	Q _{alim} (l/h)	Q _{ef} (l/h)
	0,0	90,9	105,9	3,8	4,7	719,1	0,0	-	0,11	-	-
0,8	90,9	105,9	3,8	4,7	719,1	0,0	0,08	0,11	1,76	1,94	
1,0	90,9	105,9	3,8	4,7	719,1	0,0	0,08	0,15	1,76	1,99	
1,8	90,9	105,9	3,8	4,7	719,1	0,0	0,08	0,15	1,71	1,94	
2,3	89,9	104,8	3,8	4,7	719,1	0,0	0,08	0,15	1,71	1,94	
3,0	89,9	104,8	3,8	4,7	719,1	0,0	0,08	0,16	1,72	1,96	
3,2	89,9	104,8	3,8	4,7	719,1	0,0	0,08	0,16	1,72	1,96	
3,8	89,9	104,8	3,8	4,7	719,1	0,0	0,09	0,15	1,73	1,98	
4,3	-	99,7	3,8	4,7	719,1	0,0	0,09	0,15	1,73	1,98	
6,8	-	99,7	3,8	4,7	719,1	0,0	0,09	0,15	1,69	1,93	
7,0	89,8	100,1	3,8	4,7	719,1	0,0	0,09	0,15	1,69	1,93	
7,8	89,8	100,1	3,8	4,7	719,1	0,0	0,09	0,15	1,68	1,92	
8,8	89,8	100,1	3,8	4,7	719,1	0,0	0,09	0,15	1,68	1,92	
8,9	93,4	-	3,8	4,7	719,1	0,0	0,09	0,15	1,68	1,92	
9,8	93,4	-	3,8	4,7	719,1	0,0	0,09	0,15	1,73	1,98	
10,8	93,4	-	3,8	4,7	719,1	0,0	0,10	0,15	1,69	1,95	
Promedio	91,9	100,1	3,8	4,7	719,1	0,0	0,09	0,15	1,71	1,96	
Tiempo (d)	Corriente influente				Corriente efluente						
	P-PO ₄ (mg/l)	N-NH ₄ (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	P _i (mg/l)	P-PO ₄ (mg/l)	N-NH ₄ (mg/l)	Mg _i (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	Ca _i (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)
0,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0,8	82,4	95,9	43,0	4,3	41,2	34,7	32,9	6,7	4,8	-	-
1,0	80,5	93,8	58,5	4,2	-	-	-	-	-	-	-
1,8	79,8	92,9	60,0	4,1	30,1	23,6	34,6	17,2	6,7	-	-
2,3	78,9	92,0	60,0	4,1	-	-	-	-	-	-	-
3,0	79,0	92,1	61,8	4,1	17,8	15,3	31,1	14,3	9,0	-	-
3,2	79,0	92,1	61,8	4,1	21,7	19,0	32,7	-	-	-	-
3,8	78,7	91,7	59,2	4,1	27,4	20,6	31,7	10,6	9,8	-	-
4,3	-	87,2	59,2	4,1	-	-	-	-	-	-	-
6,8	-	87,4	58,8	4,1	30,2	19,4	30,0	12,7	9,7	-	-
7,0	78,7	87,8	58,8	4,1	-	-	-	-	-	-	-
7,8	78,4	87,4	60,9	4,1	21,5	16,6	27,5	15,8	9,7	-	-
8,8	78,4	87,5	60,9	4,1	20,1	14,7	26,1	15,9	11,1	-	-
8,9	81,6	-	60,9	4,1	-	-	-	-	-	-	-
9,8	81,7	-	59,7	4,1	23,1	14,5	27,2	20,7	14,2	-	-
10,8	81,2	-	60,5	4,1	17,7	15,5	28,6	19,8	18,6	-	-
Promedio	80,3	87,4	60,6	4,1	20,3	14,9	27,3	18,8	14,6	-	-

Tabla 7.2 Resultados del ensayo E2

ENSAYO E3	Tiempo (d)	Solución alimento				Solución Mg		Caudales				
		P-PO ₄ (mg/l)	N-NH ₄ (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	Q _{NaOH} (l/h)	Q _{Mg} (l/h)	Q _{alim} (l/h)	Q _{ef} (l/h)	
	0,0	89,2	72,6	3,8	4,7	717,0	0,0	0,07	0,10	-	-	
0,9	89,2	72,6	3,8	4,7	717,0	0,0	0,07	0,15	1,72	1,95		
2,9	89,2	72,6	3,8	4,7	717,0	0,0	0,03	0,15	1,76	1,94		
4,0	89,1	72,6	3,8	4,7	717,0	0,0	0,06	0,14	1,70	1,90		
4,0	89,1	72,6	3,8	4,7	717,0	0,0	0,06	0,14	1,70	1,90		
5,0	89,1	72,6	3,8	4,7	717,0	0,0	0,08	0,14	1,74	1,96		
6,0	89,1	72,6	3,8	4,7	717,0	0,0	0,06	0,14	1,79	1,99		
Promedio	89,1	72,6	3,8	4,7	717,0	0,0	0,06	0,15	1,74	1,93		
Tiempo (d)	Corriente influente				Corriente efluente							
	P-PO ₄ (mg/l)	N-NH ₄ (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	P _i (mg/l)	P-PO ₄ (mg/l)	N-NH ₄ (mg/l)	Mg _i (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	Ca _i (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	
0,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
0,9	79,0	64,3	59,4	2,1	53,9	50,5	42,9	10,6	10,6	-	-	
2,9	81,0	65,9	58,4	2,2	42,5	39,3	38,0	24,7	24,3	-	-	
4,0	79,7	64,9	56,3	2,1	-	-	-	-	-	-	-	
4,0	79,7	64,9	56,3	2,1	40,5	39,1	38,3	28,4	27,7	-	-	
5,0	79,0	64,3	53,8	2,1	38,6	35,3	32,8	31,7	29,3	-	-	
6,0	80,4	65,4	53,2	2,2	36,3	31,3	35,5	28,0	26,2	-	-	
Promedio	79,7	64,9	53,5	2,1	36,3	31,3	35,5	28,0	26,2	-	-	

Tabla 7.3 Resultados del ensayo E3

ENSAYO E4	Tiempo (d)	Solución alimento				Solución Mg		Caudales				
		P-PO ₄ (mg/l)	N-NH ₄ (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	Q _{NaOH} (l/h)	Q _{Mg} (l/h)	Q _{alim} (l/h)	Q _{ef} (l/h)	
	0,0	89,2	68,9	3,8	4,7	720,8	0,0	0,06	0,10	-	-	
0,9	89,2	68,9	3,8	4,7	720,8	0,0	0,05	0,10	1,69	1,88		
1,0	89,2	68,9	3,8	4,7	720,8	0,0	0,05	0,14	1,69	1,88		
1,9	90,3	60,1	3,8	4,7	720,8	0,0	0,05	0,15	1,70	1,89		
4,9	90,3	60,1	3,8	4,7	720,8	0,0	0,04	0,15	1,70	1,89		
5,9	90,3	60,1	3,8	4,7	720,8	0,0	0,05	0,15	1,69	1,89		
Promedio	90,3	60,1	3,8	4,7	720,8	0,0	0,05	0,14	1,69	1,89		
Tiempo (d)	Corriente influente				Corriente efluente							
	P-PO ₄ (mg/l)	N-NH ₄ (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	P _i (mg/l)	P-PO ₄ (mg/l)	N-NH ₄ (mg/l)	Mg _i (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	Ca _i (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	
0,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
0,9	81,6	63,0	43,4	4,3	-	-	-	-	-	-	-	
1,0	79,9	61,7	58,0	4,2	52,6	48,0	37,1	18,8	18,7	-	-	
1,9	81,0	53,9	58,9	4,2	38,0	36,5	34,3	24,6	23,9	-	-	
4,9	81,3	54,1	59,9	4,2	39,6	39,5	-	30,6	29,4	-	-	
5,9	80,7	53,8	60,6	4,2	38,0	34,6	33,9	27,4	25,6	-	-	
Promedio	81,0	54,0	60,3	4,2	38,0	34,6	33,9	27,4	25,6	-	-	

Tabla 7.4 Resultados del ensayo E4

ENSAYO E5	Tiempo (d)	Solución alimento				Solución Mg		Caudales			
		P-PO ₄ (mg/l)	N-NH ₄ (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	Q _{NaOH} (l/h)	Q _{Mg} (l/h)	Q _{alim} (l/h)	Q _{ef} (l/h)
	0,0	88,3	71,9	3,8	4,7	720,0	0,0	0,06	0,13	-	-
1,0	88,3	71,9	3,8	4,7	720,0	0,0	0,07	0,18	1,84	2,09	
1,9	88,3	71,9	3,8	4,7	720,0	0,0	0,07	0,18	1,77	2,02	
2,9	88,3	71,9	3,8	4,7	720,0	0,0	0,07	0,18	1,74	1,99	
3,1	87,6	72,9	3,8	4,7	720,0	0,0	0,07	0,18	1,74	1,99	
5,9	87,6	72,9	3,8	4,7	720,0	0,0	0,05	0,18	1,76	2,00	
Promedio	88,0	72,4	3,8	4,7	720,0	0,0	0,06	0,18	1,78	2,02	
ENSAYO E5	Tiempo (d)	Corriente influente				Corriente efluente					
		P-PO ₄ (mg/l)	N-NH ₄ (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	P _t (mg/l)	P-PO ₄ (mg/l)	N-NH ₄ (mg/l)	Mg _t (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	Ca _t (mg/l)
	0,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,0	77,7	63,3	66,2	4,1	40,2	39,6	34,2	20,0	20,4	-	-
1,9	77,4	63,1	67,9	4,1	27,5	27,4	30,4	28,5	27,0	-	-
2,9	77,2	62,9	68,9	4,1	23,8	23,6	30,0	28,1	28,8	-	-
3,1	76,6	63,7	68,9	4,1	-	-	-	-	-	-	-
5,9	77,3	64,3	69,6	4,1	25,9	22,3	29,9	28,4	27,1	-	-
Promedio	77,2	63,5	68,8	4,1	24,9	23,0	29,9	28,3	28,0	-	-

Tabla 7.5 Resultados del ensayo E5

ENSAYO E6	Tiempo (d)	Solución alimento				Solución Mg		Caudales			
		P-PO ₄ (mg/l)	N-NH ₄ (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	Q _{NaOH} (l/h)	Q _{Mg} (l/h)	Q _{alim} (l/h)	Q _{ef} (l/h)
	0,0	89,1	72,5	1,9	4,7	720,0	0,0	0,06	0,10	-	-
1,0	89,1	72,5	1,9	4,7	720,0	0,0	0,06	0,10	1,70	1,87	
1,1	89,1	72,5	1,9	4,7	720,0	0,0	0,06	0,13	1,70	1,89	
4,0	88,8	69,0	1,9	4,7	720,0	0,0	0,06	0,13	1,65	1,83	
5,0	88,8	69,0	1,9	4,7	720,0	0,0	0,06	0,13	1,70	1,89	
6,0	88,8	72,3	1,9	4,7	720,0	0,0	0,05	0,13	1,70	1,89	
7,1	88,8	72,3	1,9	4,7	720,0	0,0	0,06	0,13	1,68	1,86	
7,3	88,4	71,0	1,9	4,7	720,0	0,0	0,06	0,13	1,68	1,86	
8,0	88,4	71,0	1,9	4,7	720,0	0,0	0,05	0,12	1,67	1,84	
Promedio	88,6	71,7	1,9	4,7	720,0	0,0	0,06	0,12	1,69	1,86	
ENSAYO E6	Tiempo (d)	Corriente influente				Corriente efluente					
		P-PO ₄ (mg/l)	N-NH ₄ (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	P _t (mg/l)	P-PO ₄ (mg/l)	N-NH ₄ (mg/l)	Mg _t (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	Ca _t (mg/l)
	0,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,0	81,2	66,1	41,0	4,3	43,2	39,7	43,8	12,6	12,3	-	-
1,1	80,2	65,2	51,2	4,2	-	-	-	-	-	-	-
4,0	79,9	62,0	52,4	4,2	34,5	34,0	41,2	7,8	7,6	-	-
5,0	79,9	62,1	50,9	4,2	39,7	38,2	44,8	16,9	17,3	-	-
6,0	80,2	65,3	50,8	4,2	33,2	31,1	-	18,5	15,1	-	-
7,1	80,1	65,2	51,2	4,2	34,5	32,8	38,6	19,8	14,9	-	-
7,3	79,7	64,0	51,2	4,2	-	-	-	-	-	-	-
8,0	80,2	64,5	48,7	4,3	33,1	31,4	39,7	15,3	14,7	-	-
Promedio	80,1	64,8	50,2	4,2	33,6	31,8	39,2	17,9	14,9	-	-

Tabla 7.6 Resultados del ensayo E6

ENSAYO E7	Tiempo (d)	Solución alimento				Solución Mg		Caudales			
		P-PO ₄ (mg/l)	N-NH ₄ (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	Q _{NaOH} (l/h)	Q _{Mg} (l/h)	Q _{alim} (l/h)	Q _{ef} (l/h)
	0,0	89,5	71,5	0,8	9,8	720,0	0,0	0,05	0,11	-	-
1,0	89,5	71,5	0,8	9,8	720,0	0,0	0,05	0,18	1,68	1,91	
2,8	89,5	71,5	0,8	9,8	720,0	0,0	0,05	0,18	1,68	1,91	
3,8	89,5	71,5	0,8	9,8	720,0	0,0	0,05	0,18	1,65	1,88	
4,8	88,0	70,4	0,8	9,8	720,0	0,0	0,06	0,18	1,67	1,91	
5,8	88,0	70,4	0,8	9,8	720,0	0,0	0,06	0,18	1,70	1,94	
6,2	88,5	68,7	0,8	11,5	720,0	0,0	0,06	0,18	1,70	1,94	
6,8	88,5	68,7	0,8	11,5	720,0	0,0	0,07	0,18	1,74	1,99	
Promedio	88,4	69,3	0,8	10,9	720,0	0,0	0,06	0,18	1,69	1,92	
ENSAYO E7	Tiempo (d)	Corriente influente				Corriente efluente					
		P-PO ₄ (mg/l)	N-NH ₄ (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	P _t (mg/l)	P-PO ₄ (mg/l)	N-NH ₄ (mg/l)	Mg _t (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	Ca _t (mg/l)
	0,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,0	78,7	62,9	67,9	8,6	-	-	-	-	-	-	-
2,8	78,7	62,9	67,9	8,6	36,0	36,2	41,7	1,3	13,1	-	-
3,8	78,4	62,7	68,7	8,6	36,5	36,0	41,9	13,1	13,3	-	-
4,8	77,2	61,7	67,4	8,6	29,3	27,5	39,0	17,8	17,4	-	-
5,8	77,4	61,9	66,7	8,6	28,2	27,9	39,1	20,9	19,5	-	-
6,2	77,8	60,4	66,7	10,1	-	-	-	-	-	-	-
6,8	77,6	60,3	64,8	10,0	24,3	23,9	36,9	29,0	26,4	-	-
Promedio	77,6	60,8	66,1	9,6	24,3	23,9	36,9	29,0	26,4	-	-

Tabla 7.7 Resultados del ensayo E7

ENSAYO E8	Tiempo (d)	Solución alimento				Solución Mg		Caudales			
		P-PO ₄ (mg/l)	N-NH ₄ (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	Q _{NaOH} (l/h)	Q _{Mg} (l/h)	Q _{alim} (l/h)	Q _{ef} (l/h)
	0,0	89,7	73,1	5,1	0,5	777,0	0,0	0,06	0,10	-	-
0,8	88,4	72,0	5,1	0,5	777,0	0,0	0,07	0,10	1,66	1,83	
1,0	90,3	73,5	5,1	0,5	777,0	0,0	0,07	0,16	1,66	1,89	
3,9	90,3	73,5	5,1	0,5	777,0	0,0	0,07	0,16	1,68	1,90	
4,8	90,3	73,5	5,1	0,5	777,0	0,0	0,06	0,16	1,69	1,92	
5,2	88,7	72,2	5,1	0,5	777,0	0,0	0,06	0,16	1,69	1,92	
5,8	88,7	72,2	5,1	0,5	777,0	0,0	0,07	0,16	1,72	1,95	
6,8	88,7	72,2	5,1	0,5	777,0	0,0	0,07	0,15	1,74	1,97	
Promedio	88,9	72,4	5,1	0,5	777,0	0,0	0,07	0,16	1,70	1,93	
ENSAYO E8	Tiempo (d)	Corriente influente				Corriente efluente					
		P-PO ₄ (mg/l)	N-NH ₄ (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	P _t (mg/l)	P-PO ₄ (mg/l)	N-NH ₄ (mg/l)	Mg _t (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	Ca _t (mg/l)
	0,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0,8	80,3	65,4	46,3	0,5	50,5	41,3	34,6	20,1	17,9	-	-
1,0	79,2	64,5	71,0	0,4	-	-	-	-	-	-	-
3,9	79,5	64,7	70,9	0,4	27,3	26,8	-	30,1	29,5	-	-
4,8	79,7	64,9	70,0	0,4	-	26,1	31,6	30,4	29,4	-	-
5,2	79,7	64,9	65,2	0,4	-	-	-	-	-	-	-
5,8	78,2	63,7	68,0	0,4	26,6	26,3	33,3	28,7	28,4	-	-
6,8	78,6	64,0	65,7	0,4	27,0	26,4	34,0	27,7	27,8	-	-
Promedio	78,8	64,2	67,1	0,4	26,8	26,4	33,6	28,2	28,1	-	-

Tabla 7.8 Resultados del ensayo E8

ENSAYO E9	Tiempo (d)	Solución alimento				Solución Mg		Caudales				
		P-PO ₄ (mg/l)	N-NH ₄ (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	Q _{NaOH} (l/h)	Q _{Mg} (l/h)	Q _{alim} (l/h)	Q _{ef} (l/h)	
	0,0	90,3	73,5	2,1	60,0	720,0	0,0	0,07	0,09	-	-	
1,0	88,8	83,3	2,1	60,0	720,0	0,0	0,07	0,09	1,76	1,92		
1,0	88,8	83,3	2,1	60,0	720,0	0,0	0,08	0,14	1,70	1,92		
3,8	88,8	83,3	2,1	60,0	720,0	0,0	0,07	0,14	1,76	1,98		
Promedio	88,8	83,3	2,1	60,0	720,0	0,0	0,07	0,14	1,75	1,94		
Tiempo (d)	Corriente influente				Corriente efluente							
	P-PO ₄ (mg/l)	N-NH ₄ (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	P _t (mg/l)	P-PO ₄ (mg/l)	N-NH ₄ (mg/l)	Mg _t (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	Ca _t (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	
0,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
1,0	81,3	76,3	36,4	54,9	40,4	32,6	35,2	21,2	18,7	-	-	
1,0	78,6	73,8	54,9	53,1	-	-	-	-	-	-	-	
3,8	79,1	74,2	54,4	53,4	26,7	19,3	41,4	25,8	24,3	20,9	13,0	
Promedio	79,7	74,8	54,6	53,8	26,7	19,3	41,4	25,8	24,3	20,9	13,0	

Tabla 7.9 Resultados del ensayo E9

ENSAYO E10	Tiempo (d)	Solución alimento				Solución Mg		Caudales				
		P-PO ₄ (mg/l)	N-NH ₄ (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	Q _{NaOH} (l/h)	Q _{Mg} (l/h)	Q _{alim} (l/h)	Q _{ef} (l/h)	
	0,0	87,9	85,5	2,1	6,2	743,0	0,0	0,06	0,11	-	-	
0,9	87,9	85,5	2,1	6,2	743,0	0,0	0,06	0,14	1,71	1,91		
2,8	87,9	85,5	2,1	6,2	743,0	0,0	0,06	0,14	1,71	1,91		
3,8	87,9	85,5	2,1	6,2	743,0	0,0	0,06	0,14	1,71	1,91		
4,0	89,0	89,1	2,1	6,2	743,0	0,0	0,06	0,14	1,71	1,91		
4,8	89,0	89,1	2,1	6,2	743,0	0,0	0,07	0,15	1,70	1,91		
5,8	89,0	89,1	2,1	6,2	743,0	0,0	0,06	0,14	1,71	1,91		
6,2	88,5	87,3	2,1	6,2	743,0	0,0	0,06	0,14	1,71	1,91		
6,8	88,5	87,3	2,1	6,2	743,0	0,0	0,06	0,15	1,71	1,91		
Promedio	88,8	88,4	2,1	6,2	743,0	0,0	0,06	0,14	1,71	1,91		
Tiempo (d)	Corriente influente				Corriente efluente							
	P-PO ₄ (mg/l)	N-NH ₄ (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	P _t (mg/l)	P-PO ₄ (mg/l)	N-NH ₄ (mg/l)	Mg _t (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	Ca _t (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	
0,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
0,9	78,4	76,3	57,0	5,5	-	47,1	42,7	-	-	-	-	
2,8	78,4	76,3	57,0	5,5	32,2	30,9	34,9	17,5	17,2	-	-	
3,8	78,5	76,3	57,4	5,5	28,5	26,8	37,3	18,7	18,3	-	-	
4,0	78,5	76,3	57,4	5,5	-	-	-	-	-	-	-	
4,8	79,2	79,2	58,4	5,5	26,5	25,7	41,5	17,4	16,8	-	-	
5,8	79,4	79,5	57,8	5,5	26,7	25,3	40,7	17,8	17,5	-	-	
6,2	79,4	79,5	57,8	5,5	-	-	-	-	-	-	-	
6,8	79,6	78,1	58,2	5,5	25,6	24,9	41,0	18,0	17,5	7,5	5,1	
Promedio	79,2	78,3	58,0	5,5	26,3	25,3	41,1	17,7	17,2	7,5	5,1	

Tabla 7.10 Resultados del ensayo E10

ENSAYO E11	Tiempo (d)	Solución alimento				Solución Mg		Caudales			
		P-PO ₄ (mg/l)	N-NH ₄ (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	Q _{NaOH} (l/h)	Q _{Mg} (l/h)	Q _{alim} (l/h)	Q _{ef} (l/h)
	0,0	89,4	72,8	3,4	16,8	743,0	0,0	0,07	0,10	-	-
0,9	89,4	72,8	3,4	16,8	743,0	0,0	0,07	0,10	1,70	1,87	
1,2	89,4	72,8	3,4	16,8	743,0	0,0	0,07	0,14	1,70	1,92	
1,9	89,4	72,8	3,4	16,8	743,0	0,0	0,07	0,15	1,70	1,92	
4,9	89,3	72,7	3,4	9,4	743,0	0,0	0,07	0,15	1,71	1,93	
5,9	89,3	72,7	3,8	9,4	743,0	0,0	0,07	0,14	1,72	1,93	
Promedio	89,3	72,7	3,5	11,9	743,0	0,0	0,07	0,14	1,71	1,93	
Tiempo (d)	Corriente influente				Corriente efluente						
	P-PO ₄ (mg/l)	N-NH ₄ (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	P _t (mg/l)	P-PO ₄ (mg/l)	N-NH ₄ (mg/l)	Mg _t (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	Ca _t (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)
0,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0,9	81,3	66,2	43,1	15,3	43,1	42,7	42,9	17,4	17,1	-	-
1,2	79,2	64,5	58,5	14,9	-	-	-	-	-	-	-
1,9	79,3	64,6	59,2	14,9	31,2	29,3	41,8	21,4	21,2	-	-
4,9	79,3	64,5	58,9	8,3	29,9	29,0	39,8	19,4	19,3	-	-
5,9	79,5	64,7	58,8	8,4	30,1	28,8	39,8	20,7	20,1	8,4	7,7
Promedio	79,4	64,6	58,9	10,5	30,0	28,9	39,8	20,1	19,7	8,4	7,7

Tabla 7.11 Resultados del ensayo E11

ENSAYO E12	Tiempo (d)	Solución alimento				Solución Mg		Caudales			
		P-PO ₄ (mg/l)	N-NH ₄ (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	Q _{NaOH} (l/h)	Q _{Mg} (l/h)	Q _{alim} (l/h)	Q _{ef} (l/h)
	0,0	89,6	67,2	3,3	5,0	720,0	0,0	0,02	0,09	-	-
0,9	89,6	67,2	3,3	5,0	720,0	0,0	0,02	0,14	1,72	1,88	
1,8	89,6	67,2	3,3	5,0	720,0	0,0	0,02	0,14	1,75	1,92	
4,8	88,6	69,0	2,1	0,5	720,0	0,0	0,04	0,14	1,62	1,80	
Promedio	89,1	68,1	2,7	2,8	720,0	0,0	0,03	0,14	1,70	1,87	
Tiempo (d)	Corriente influente				Corriente efluente						
	P-PO ₄ (mg/l)	N-NH ₄ (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	P _t (mg/l)	P-PO ₄ (mg/l)	N-NH ₄ (mg/l)	Mg _t (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	Ca _t (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)
0,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0,9	81,9	61,4	57,9	4,6	51,4	51,2	41,8	16,6	16,6	-	-
1,8	81,9	61,4	56,5	4,6	37,0	36,9	37,0	22,6	21,9	-	-
4,8	79,6	61,9	58,4	0,4	33,8	32,3	36,5	20,2	19,7	2,7	2,6
Promedio	80,7	61,7	57,5	2,5	33,8	32,3	36,5	20,2	19,7	2,7	2,6

Tabla 7.12 Resultados del ensayo E12

ENSAYO E13	Tiempo (d)	Solución alimento				Solución Mg		Caudales				
		P-PO ₄ (mg/l)	N-NH ₄ (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	Q _{NaOH} (l/h)	Q _{Mg} (l/h)	Q _{alim} (l/h)	Q _{ef} (l/h)	
	0,0	87,3	66,9	0,2	14,1	720,0	0,0	0,02	0,09	-	-	
0,7	87,3	66,9	0,2	14,1	720,0	0,0	0,02	0,09	1,76	1,86		
0,8	87,3	66,9	0,2	14,1	720,0	0,0	0,03	0,14	1,68	1,85		
3,8	87,3	66,9	5,1	14,1	720,0	0,0	0,02	0,14	1,78	1,94		
4,1	86,9	72,3	5,1	11,1	720,0	0,0	0,02	0,14	1,78	1,94		
4,8	86,9	72,3	5,1	11,1	720,0	0,0	0,02	0,14	1,85	2,01		
5,8	86,9	72,3	5,1	11,1	720,0	0,0	0,03	0,13	1,70	1,86		
6,8	86,9	72,3	5,1	11,1	720,0	0,0	0,03	0,13	1,70	1,86		
Promedio	86,9	72,3	5,1	11,1	720,0	0,0	0,02	0,13	1,74	1,90		
Tiempo (d)	Corriente influente				Corriente efluente							
	P-PO ₄ (mg/l)	N-NH ₄ (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	P _t (mg/l)	P-PO ₄ (mg/l)	N-NH ₄ (mg/l)	Mg _t (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	Ca _t (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	
0,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
0,7	82,2	63,0	34,7	13,2	-	-	-	-	-	-	-	
0,8	79,6	61,0	53,5	12,8	-	-	-	-	-	-	-	
3,8	80,2	61,4	55,6	12,9	30,8	29,1	33,0	18,7	19,9	-	-	
4,1	79,8	66,3	55,6	10,2	-	-	-	-	-	-	-	
4,8	80,2	66,6	53,5	10,3	28,5	28,7	29,9	21,7	19,3	-	-	
5,8	79,6	66,2	54,7	10,2	30,0	26,7	33,3	19,6	19,4	-	-	
6,8	79,4	66,0	56,2	10,2	30,7	26,0	31,5	23,0	23,8	15,9	10,0	
Promedio	79,7	66,3	54,8	10,2	30,4	26,4	32,4	21,3	21,6	15,9	10,0	

Tabla 7.13 Resultados del ensayo E13

ENSAYO E14	Tiempo (d)	Solución alimento				Solución Mg		Caudales				
		P-PO ₄ (mg/l)	N-NH ₄ (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	Q _{NaOH} (l/h)	Q _{Mg} (l/h)	Q _{alim} (l/h)	Q _{ef} (l/h)	
	0,0	90,5	70,8	4,0	2,2	745,9	0,0	0,08	0,11	-	-	
1,0	90,5	70,8	4,0	2,2	745,9	0,0	0,08	0,15	1,60	1,83		
3,9	90,5	70,8	1,0	2,2	745,9	0,0	0,07	0,14	1,64	1,86		
4,2	88,9	71,8	1,0	2,6	745,9	0,0	0,07	0,14	1,64	1,86		
4,9	88,9	71,8	1,0	2,6	745,9	0,0	0,08	0,15	1,65	1,87		
Promedio	89,3	71,5	1,0	2,5	745,9	0,0	0,08	0,15	1,65	1,85		
Tiempo (d)	Corriente influente				Corriente efluente							
	P-PO ₄ (mg/l)	N-NH ₄ (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	P _t (mg/l)	P-PO ₄ (mg/l)	N-NH ₄ (mg/l)	Mg _t (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	Ca _t (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	
0,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
1,0	79,1	61,9	64,2	1,9	39,5	39,8	42,4	14,1	13,7	-	-	
3,9	80,1	62,6	58,7	2,0	24,8	24,5	36,9	17,9	17,8	-	-	
4,2	78,6	63,5	58,7	2,3	-	-	-	-	-	-	-	
4,9	78,4	63,3	58,6	2,2	24,6	23,4	36,2	17,3	17,1	4,3	1,2	
Promedio	78,9	63,2	58,7	2,2	24,6	23,4	36,2	17,3	17,1	4,3	1,2	

Tabla 7.14 Resultados del ensayo E14

ENSAYO E15	Tiempo (d)	Solución alimento				Solución Mg		Caudales				
		P-PO ₄ (mg/l)	N-NH ₄ (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	Q _{NaOH} (l/h)	Q _{Mg} (l/h)	Q _{alim} (l/h)	Q _{ef} (l/h)	
	0,0	89,6	69,1	0,5	1,4	741,0	0,0	0,06	0,11	-	-	
0,8	89,6	69,1	0,5	1,4	736,0	0,0	0,07	0,15	1,68	1,90		
1,9	89,6	69,1	0,5	1,4	736,0	0,0	0,08	0,14	1,69	1,91		
3,0	88,0	67,2	0,5	0,9	736,0	0,0	0,03	0,13	1,74	1,90		
4,9	88,0	67,2	0,5	0,9	736,0	0,0	0,06	0,13	1,70	1,89		
5,9	88,0	67,2	0,5	0,9	736,0	0,0	0,06	0,14	1,68	1,88		
7,1	88,0	67,2	0,5	0,9	736,0	0,0	0,06	0,14	1,68	1,88		
Promedio	88,0	67,2	0,5	0,9	736,0	0,0	0,06	0,14	1,70	1,89		
Tiempo (d)	Corriente influente				Corriente efluente							
	P-PO ₄ (mg/l)	N-NH ₄ (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	P _t (mg/l)	P-PO ₄ (mg/l)	N-NH ₄ (mg/l)	Mg _t (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	Ca _t (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	
0,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
0,8	79,1	60,9	60,0	1,2	39,6	38,2	41,5	21,3	20,3	-	-	
1,9	79,3	61,1	55,5	1,2	31,7	30,7	36,8	25,6	24,7	-	-	
3,0	80,5	61,5	51,9	0,8	-	-	-	-	-	-	-	
4,9	79,2	60,5	51,1	0,8	33,7	33,1	42,5	20,9	20,2	-	-	
5,9	78,8	60,2	53,8	0,8	32,1	31,6	37,6	21,5	21,4	1,0	0,2	
7,1	78,8	60,2	53,8	0,8	34,8	32,6	-	23,9	21,8	-	-	
Promedio	78,9	60,3	52,9	0,8	33,5	32,1	37,6	22,7	21,6	1,0	0,2	

Tabla 7.15 Resultados del ensayo E15

ENSAYO E16	Tiempo (d)	Solución alimento				Solución Mg		Caudales				
		P-PO ₄ (mg/l)	N-NH ₄ (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	Q _{NaOH} (l/h)	Q _{Mg} (l/h)	Q _{alim} (l/h)	Q _{ef} (l/h)	
	0,0	88,8	72,9	0,3	0,1	726,0	0,0	0,03	0,10	-	-	
1,1	88,8	72,9	0,3	0,1	726,0	0,0	0,05	0,15	1,70	1,89		
2,0	88,8	72,9	0,3	0,1	726,0	0,0	0,05	0,15	1,73	1,93		
3,2	88,2	70,1	0,3	0,3	726,0	0,0	0,05	0,14	1,79	1,98		
5,0	88,2	70,1	0,3	0,3	726,0	0,0	0,05	0,15	1,72	1,92		
5,4	88,2	70,1	0,3	0,3	726,0	0,0	0,05	0,15	1,72	1,92		
6,0	88,2	70,1	0,3	0,3	726,0	0,0	0,03	0,15	1,72	1,90		
7,0	88,2	70,1	0,3	0,3	726,0	0,0	0,05	0,14	1,70	1,89		
8,0	88,2	70,1	0,3	0,3	726,0	0,0	0,05	0,15	1,71	1,90		
9,0	88,2	70,1	0,3	0,3	726,0	0,0	0,04	0,14	1,70	1,89		
Promedio	88,2	70,1	0,3	0,3	726,0	0,0	0,04	0,15	1,72	1,91		
Tiempo (d)	Corriente influente				Corriente efluente							
	P-PO ₄ (mg/l)	N-NH ₄ (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	P _t (mg/l)	P-PO ₄ (mg/l)	N-NH ₄ (mg/l)	Mg _t (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	Ca _t (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	
0,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
1,1	81,9	67,2	38,5	0,1	62,5	62,3	57,0	23,9	23,8	-	-	
2,0	79,7	65,4	57,2	0,1	47,5	47,0	49,7	31,1	30,4	-	-	
3,2	79,8	63,3	52,3	0,2	-	-	-	-	-	-	-	
5,0	79,3	63,0	56,2	0,2	52,3	51,6	50,8	18,1	17,6	-	-	
5,4	79,3	63,0	56,2	0,2	46,1	45,6	44,1	23,8	23,3	-	-	
6,0	79,8	63,4	56,3	0,2	41,8	41,7	44,5	28,2	28,2	-	-	
7,0	79,3	63,0	55,6	0,2	41,4	41,0	43,3	28,5	26,1	-	-	
8,0	79,3	63,0	56,2	0,2	38,4	37,9	45,1	27,6	26,7	0,4	0,3	
9,0	79,6	63,2	54,6	0,2	39,7	39,2	44,9	26,9	26,7	-	-	
Promedio	79,4	63,1	55,4	0,2	39,0	38,5	45,0	27,2	26,7	0,4	0,3	

Tabla 7.16 Resultados del ensayo E16

ENSAYO E17	Tiempo (d)	Solución alimento				Solución Mg		Caudales				
		P-PO ₄ (mg/l)	N-NH ₄ (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	Q _{NaOH} (l/h)	Q _{Mg} (l/h)	Q _{alim} (l/h)	Q _{ef} (l/h)	
	0,0	88,9	71,3	2,6	5,2	722,8	0,0	0,02	0,11	-	-	
0,7	88,9	71,3	2,6	5,2	722,8	0,0	0,02	0,14	1,70	1,86		
1,0	91,1	73,5	2,6	5,2	722,8	0,0	0,02	0,14	1,70	1,86		
1,7	91,1	73,5	2,6	5,2	722,8	0,0	0,02	0,15	1,70	1,88		
2,7	91,1	73,5	2,6	5,2	722,8	0,0	0,04	0,15	1,69	1,89		
3,9	88,9	71,3	2,6	5,2	722,8	0,0	0,04	0,15	1,69	1,88		
5,7	88,9	71,3	2,6	5,2	722,8	0,0	0,04	0,15	1,66	1,85		
Promedio	88,9	71,3	2,6	5,2	722,8	0,0	0,03	0,15	1,69	1,87		
Tiempo (d)	Concentraciones influente				Corriente efluente							
	P-PO ₄ (mg/l)	N-NH ₄ (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	P _t (mg/l)	P-PO ₄ (mg/l)	N-NH ₄ (mg/l)	Mg _t (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	Ca _t (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	
0,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
0,7	81,3	65,2	55,3	4,8	79,3	79,7	58,3	22,2	22,1	-	-	
1,0	83,3	67,3	55,3	4,8	-	-	-	-	-	-	-	
1,7	82,8	66,8	59,6	4,7	79,4	78,7	59,9	42,8	42,7	-	-	
2,7	81,9	66,1	61,3	4,7	-	-	58,2	51,2	51,0	-	-	
3,9	79,7	63,9	61,2	4,7	50,4	49,2	47,2	36,2	35,8	-	-	
5,7	79,6	63,9	62,6	4,7	49,5	48,1	46,6	36,6	35,8	-	-	
Promedio	79,7	63,9	61,9	4,7	50,0	48,6	46,9	36,4	35,8	-	-	

Tabla 7.17 Resultados del ensayo E17

ENSAYO E18	Tiempo (d)	Solución alimento				Solución Mg		Caudales				
		P-PO ₄ (mg/l)	N-NH ₄ (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	Q _{NaOH} (l/h)	Q _{Mg} (l/h)	Q _{alim} (l/h)	Q _{ef} (l/h)	
	0,0	90,5	71,3	2,0	0,4	720,0	0,0	0,09	0,23	-	-	
1,0	90,5	71,3	2,0	0,4	720,0	0,0	0,10	0,28	3,10	3,48		
2,0	90,5	71,3	2,0	0,4	720,0	0,0	0,11	0,30	3,57	3,98		
2,3	91,1	68,1	2,9	0,4	720,0	0,0	0,11	0,30	3,57	3,98		
2,9	91,1	68,1	2,9	0,4	720,0	0,0	0,11	0,29	3,65	4,05		
Promedio	90,8	69,7	2,5	0,4	720,0	0,0	0,10	0,27	3,27	3,84		
Tiempo (d)	Corriente influente				Corriente efluente							
	P-PO ₄ (mg/l)	N-NH ₄ (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	P _t (mg/l)	P-PO ₄ (mg/l)	N-NH ₄ (mg/l)	Mg _t (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	Ca _t (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	
0,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
1,0	80,7	63,6	59,3	0,4	32,0	24,3	33,7	25,7	15,3	-	-	
2,0	81,2	64,0	55,4	0,4	26,3	24,5	33,5	23,6	16,5	-	-	
2,3	81,7	61,1	56,2	0,4	-	-	-	-	-	-	-	
2,9	82,0	61,3	54,0	0,4	25,6	24,7	37,6	16,5	12,7	1,9	0,3	
Promedio	81,4	62,5	56,4	0,4	25,9	24,6	35,5	20,0	14,6	1,9	0,3	

Tabla 7.18 Resultados del ensayo E18

ENSAYO E19	Tiempo (d)	Solución alimento				Solución Mg		Caudales			
		P-PO ₄ (mg/l)	N-NH ₄ (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	Q _{NaOH} (l/h)	Q _{Mg} (l/h)	Q _{alim} (l/h)	Q _{ef} (l/h)
	0,0	84,7	64,7	0,9	3,5	720,5	1166,8	-	-	-	-
0,8	84,7	64,7	0,9	3,5	720,5	1166,8	0,07	0,11	1,70	1,88	
1,8	84,7	64,7	0,9	3,5	720,5	1166,8	0,08	0,14	1,73	1,95	
2,0	84,5	66,5	0,9	2,9	720,5	1166,8	0,08	0,14	1,73	1,95	
2,7	84,5	66,5	0,9	2,9	720,5	1166,8	0,08	0,14	1,65	1,87	
Promedio	84,6	65,9	0,9	3,1	720,5	1166,8	0,07	0,13	1,70	1,91	
Tiempo (d)	Corriente influente				Corriente efluente						
	P-PO ₄ (mg/l)	N-NH ₄ (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	P _t (mg/l)	P-PO ₄ (mg/l)	N-NH ₄ (mg/l)	Mg _t (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	Ca _t (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)
0,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0,8	76,6	58,6	43,1	71,6	25,8	24,8	44,7	22,0	20,2	18,5	15,8
1,8	75,2	57,4	53,3	88,1	14,5	12,8	53,0	-	34,9	-	22,1
2,0	75,0	59,0	53,3	87,6	-	-	-	-	-	-	-
2,7	74,7	58,8	54,9	90,1	17,5	10,7	50,4	36,5	34,1	22,0	18,7
Promedio	75,0	58,4	53,8	88,6	17,5	10,7	50,4	36,5	34,1	22,0	18,7

Tabla 7.19 Resultados del ensayo E19

ENSAYO E20	Tiempo (d)	Solución alimento				Solución Mg		Caudales			
		P-PO ₄ (mg/l)	N-NH ₄ (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	Q _{NaOH} (l/h)	Q _{Mg} (l/h)	Q _{alim} (l/h)	Q _{ef} (l/h)
	0,0	89,8	73,8	3,9	3,2	684,1	0,0	0,10	0,59	-	-
0,1	89,8	73,8	3,9	3,2	678,2	0,0	0,10	0,59	-	-	
0,8	89,8	73,8	3,9	3,2	678,2	0,0	0,10	0,79	8,80	9,69	
0,9	88,0	68,3	2,7	4,0	695,2	0,0	0,10	0,79	8,80	9,69	
1,0	88,0	68,3	2,7	4,0	695,2	0,0	0,10	0,79	8,80	9,69	
1,1	88,0	68,3	2,7	4,0	721,9	0,0	0,10	0,79	8,80	9,69	
1,7	88,0	68,3	2,7	4,0	695,2	0,0	0,11	0,77	8,80	9,68	
1,8	90,5	73,5	3,9	4,0	695,2	0,0	0,11	0,77	8,80	9,68	
2,0	90,5	73,5	3,9	4,0	695,2	0,0	0,11	0,77	8,80	9,68	
2,1	89,6	71,6	3,9	4,0	690,6	0,0	0,11	0,77	8,80	9,68	
2,8	89,3	71,6	3,9	4,0	690,6	0,0	0,11	0,77	8,80	9,68	
Promedio	89,1	70,6	3,4	4,0	698,7	0,0	0,10	0,78	8,80	9,68	
Tiempo (d)	Corriente influente				Corriente efluente						
	P-PO ₄ (mg/l)	N-NH ₄ (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	P _t (mg/l)	P-PO ₄ (mg/l)	N-NH ₄ (mg/l)	Mg _t (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	Ca _t (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)
0,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0,8	81,6	67,1	59,0	2,9	38,0	35,2	40,2	10,1	9,9	-	2,2
0,9	79,9	62,0	59,3	3,6	-	-	-	-	-	-	-
1,0	79,9	62,0	59,3	3,6	25,2	25,8	45,3	9,5	13,9	2,1	2,6
1,1	79,9	62,0	61,5	3,6	-	-	-	-	-	-	-
1,7	80,0	62,1	57,7	3,6	25,3	23,3	35,6	9,0	11,7	5,9	3,0
1,8	82,3	66,9	58,7	3,6	-	-	-	-	-	-	-
2,0	82,3	66,9	58,7	3,6	24,4	22,6	41,1	14,0	13,9	-	-
2,1	81,5	65,1	58,4	3,6	-	-	-	-	-	-	-
2,8	81,2	65,1	58,4	3,6	24,0	23,6	41,9	13,0	12,4	2,5	1,9
Promedio	81,0	64,2	58,9	3,6	24,6	23,1	39,5	12,0	12,7	4,2	2,5

Tabla 7.20 Resultados del ensayo E20

Tiempo (d)	Solución alimento				Solución Mg		Caudales				
	P-PO ₄ (mg/l)	N-NH ₄ (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	Q _{NaOH} (l/h)	Q _{Mg} (l/h)	Q _{alim} (l/h)	Q _{ef} (l/h)	
	0,0	93,2	73,2	1,7	1,2	737,3	2140,4	0,08	0,13	-	-
0,9	93,2	73,2	1,7	1,2	737,3	2140,4	0,11	0,15	1,67	1,93	
0,9	93,2	73,2	1,7	1,2	737,3	2140,4	0,11	0,15	1,67	1,93	
1,0	93,2	73,2	1,7	1,2	737,3	2140,4	0,11	0,15	1,67	1,93	
1,0	93,2	73,2	1,7	1,2	737,3	2140,4	0,11	0,15	1,67	1,93	
1,1	93,2	73,2	1,7	1,2	737,3	2140,4	0,11	0,15	1,67	1,93	
1,9	93,2	73,2	1,7	1,2	726,3	2160,2	0,11	0,15	1,72	1,99	
2,2	93,2	73,2	1,7	1,2	726,3	2160,2	0,11	0,15	1,72	1,99	
2,9	93,2	73,2	1,7	1,2	726,3	2160,2	0,12	0,15	1,72	1,99	
Promedio	93,2	73,2	1,7	1,2	730,7	2152,3	0,11	0,15	1,69	1,97	
Tiempo (d)	Concentraciones influente				Corriente efluente						
	P-PO ₄ (mg/l)	N-NH ₄ (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	P _t (mg/l)	P-PO ₄ (mg/l)	N-NH ₄ (mg/l)	Mg _t (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	Ca _t (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)
	0,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0,9	80,6	63,3	59,3	168,9	18,3	19,6	63,9	27,4	27,1	19,7	18,3
0,9	80,6	63,3	59,3	168,9	16,9	15,8	-	-	-	-	-
1,0	80,6	63,3	59,3	168,9	15,9	14,3	-	-	-	-	-
1,0	80,6	63,3	59,3	168,9	13,4	12,3	-	-	-	-	-
1,1	80,6	63,3	59,3	168,9	10,3	8,9	49,0	34,0	33,7	29,0	27,6
1,9	80,7	63,4	56,9	165,8	6,5	4,9	46,2	41,3	41,0	39,4	37,3
2,2	80,7	63,4	56,9	165,8	6,7	5,6	58,3	50,3	50,1	39,8	35,8
2,9	80,6	63,3	56,7	165,5	6,7	5,0	57,9	51,2	50,3	40,1	36,6
Promedio	80,6	63,3	57,8	167,0	6,7	5,3	58,1	50,7	50,2	40,0	36,2

Tabla 7.21 Resultados del ensayo E21

Tiempo (d)	Solución alimento				Solución Mg		Caudales				
	P-PO ₄ (mg/l)	N-NH ₄ (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	Q _{NaOH} (l/h)	Q _{Mg} (l/h)	Q _{alim} (l/h)	Q _{ef} (l/h)	
	0,0	92,0	71,6	2,1	4,4	705,0	0,0	0,11	0,10	-	-
0,1	92,0	71,6	2,1	4,4	705,0	0,0	0,11	0,10	-	-	
0,7	92,0	71,6	2,1	4,4	705,0	0,0	0,11	0,15	1,66	1,92	
1,1	92,0	71,6	2,1	4,4	705,0	0,0	0,11	0,15	1,66	1,92	
1,7	92,0	71,6	2,1	4,4	705,0	0,0	0,11	0,15	1,70	1,96	
2,1	92,0	71,6	2,1	4,4	718,0	0,0	0,11	0,15	1,70	1,96	
2,8	92,0	71,6	2,1	4,4	718,0	0,0	0,10	0,15	1,70	1,95	
3,9	91,2	69,3	4,3	5,1	718,0	0,0	0,10	0,15	1,74	1,99	
4,7	91,2	69,3	4,3	5,1	715,0	0,0	0,11	0,15	1,76	2,02	
5,8	91,2	69,3	4,3	5,1	715,0	0,0	0,10	0,15	1,69	1,94	
Promedio	91,4	69,9	3,8	4,9	716,5	0,0	0,10	0,15	1,71	1,96	
Tiempo (d)	Concentraciones influente				Corriente efluente						
	P-PO ₄ (mg/l)	N-NH ₄ (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	P _t (mg/l)	P-PO ₄ (mg/l)	N-NH ₄ (mg/l)	Mg _t (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	Ca _t (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)
	0,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0,1	82,0	63,9	39,1	3,9	-	-	-	-	-	-	-
0,7	79,5	61,9	56,3	3,8	42,6	42,1	42,5	10,9	11,2	3,8	3,5
1,1	79,5	61,9	56,3	3,8	30,8	30,8	42,3	15,1	15,0	4,3	5,9
1,7	79,8	62,1	56,1	3,8	26,4	26,2	36,2	18,4	18,1	4,0	4,0
2,1	79,8	62,1	57,1	3,8	-	-	-	-	-	-	-
2,8	80,1	62,4	57,0	3,8	-	-	-	-	-	-	-
3,9	79,8	60,7	58,4	4,5	20,9	21,2	37,2	18,1	18,4	4,0	3,5
4,7	79,3	60,3	58,2	4,4	20,8	20,8	46,4	18,6	18,6	4,5	4,0
5,8	79,5	60,4	59,1	4,4	21,8	21,8	34,9	19,2	19,3	4,5	4,7
Promedio	79,7	60,9	58,2	4,3	21,2	21,3	39,5	18,6	18,7	4,3	4,1

Tabla 7.22 Resultados del ensayo E22

ENSAYO E23	Tiempo (d)	Solución alimento				Solución Mg		Caudales				
		P-PO ₄ (mg/l)	N-NH ₄ (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	Q _{NaOH} (l/h)	Q _{Mg} (l/h)	Q _{alim} (l/h)	Q _{ef} (l/h)	
	0,0	92,9	67,5	3,2	4,9	714,8	0,0	0,11	0,11	-	-	
	0,7	92,9	67,5	3,2	4,9	714,8	0,0	0,10	0,15	1,69	1,94	
	1,0	92,9	67,5	3,2	4,9	714,8	0,0	0,10	0,15	1,69	1,94	
	1,7	92,9	67,5	3,2	4,9	714,8	0,0	0,10	0,15	1,67	1,92	
	2,7	92,9	67,5	3,2	4,9	714,8	0,0	0,09	0,15	1,79	2,03	
	3,7	91,7	71,0	4,1	3,9	714,8	0,0	0,10	0,16	1,78	2,04	
	4,7	91,7	71,0	4,1	3,9	714,8	0,0	0,10	0,16	1,78	2,04	
	Promedio	92,1	69,8	3,8	4,2	714,8	0,0	0,10	0,15	1,73	1,99	
Tiempo (d)	Concentraciones influente				Corriente efluente							
	P-PO ₄ (mg/l)	N-NH ₄ (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	P _t (mg/l)	P-PO ₄ (mg/l)	N-NH ₄ (mg/l)	Mg _t (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	Ca _t (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	
0,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
0,7	80,8	58,7	58,4	4,3	32,9	32,9	38,8	12,3	11,4	4,7	4,3	
1,0	80,8	58,7	58,3	4,3	26,4	25,7	38,9	14,5	14,4	4,5	4,3	
1,7	80,8	58,7	58,5	4,3	21,1	21,1	35,1	17,4	17,1	5,5	4,0	
2,7	81,8	59,4	55,2	4,3	20,0	19,6	37,3	17,6	17,3	5,2	4,0	
3,7	80,2	62,1	59,1	3,4	18,9	18,1	34,6	18,1	17,8	5,2	4,0	
4,7	80,2	62,0	58,7	3,4	19,7	19,0	34,9	17,4	17,5	4,7	3,6	
Promedio	80,7	61,2	57,6	3,7	19,3	18,5	34,8	17,7	17,6	5,0	3,8	

Tabla 7.23 Resultados del ensayo E23

7.2. ÍNDICE DE SATURACIÓN PARA LA ESTRUVITA EN LOS ENSAYOS E1-E23

Ensayo	Mg/P (molar)	N/P (molar)	IS _{MAP}
E1	0,95	1,74	1,06
<u>E2</u>	<u>0,92</u>	<u>2,38</u>	<u>1,23</u>
E3	0,93	1,80	0,89
<u>E4</u>	<u>0,92</u>	<u>1,55</u>	<u>0,86</u>
E5	1,11	1,80	1,12
E6	0,82	1,77	1,04
E7	1,10	1,76	1,08
E8	1,04	1,80	1,13
<u>E9</u>	<u>0,88</u>	<u>2,08</u>	<u>1,02</u>
<u>E10</u>	<u>0,93</u>	<u>2,17</u>	<u>1,16</u>
E11	0,95	1,80	1,00
E12	0,91	1,67	1,14
E13	0,90	1,77	1,14
E14	0,97	1,76	1,23
E15	0,87	1,69	0,76
E16	0,89	1,78	0,71
E17	0,94	1,78	0,66
E18	0,94	1,72	1,22
E19	0,95	1,70	0,90
E20	0,92	1,78	1,24
E21	0,92	1,74	0,88
E22	0,93	1,71	1,53
E23	0,91	1,64	1,53

Negrita: Ensayos estudio relación molar Mg/P
Subrayado: Ensayos estudio relación molar N/P

Tabla 7.24 Índice de saturación de la estruvita en los ensayos realizados

7.3. RESULTADOS DE LOS ENSAYOS R1-R18

Ensayo R1															
Tiempo d	Solución alimento									Sol Mg	Caudales				
	P _t mg/l	P-PO ₄ mg/l	N-NH ₄ mg/l	Mg ²⁺ mg/l	Ca ²⁺ mg/l	K ⁺ mg/l	ALC _P mg/l	SST mg/l	SSV mg/l	Mg ²⁺ mg/l	Q _{NaOH} l/h	Q _{Mg} l/h	Q _{alim} l/h	Q _{ef} l/h	
0,0	-	161,7	586,3	40,0	-	244,7	-	-	-	775,8	0,08	0,06	1,70	-	
0,2	-	164,2	618,9	-	-	-	-	-	-	775,8	0,08	0,06	1,70	-	
1,1	-	172,2	594,1	39,0	-	242,2	-	-	-	775,8	0,08	0,15	1,70	1,93	
1,0	-	171,2	591,4	32,6	-	237,0	-	-	-	775,8	0,08	0,15	1,70	1,93	
1,9	-	-	622,2	39,2	81,0	236,3	-	-	-	775,8	0,08	0,15	1,68	1,91	
2,0	-	174,2	627,8	33,2	78,5	246,2	-	-	-	775,8	0,08	0,15	1,68	1,91	
2,9	-	161,7	604,7	28,9	71,4	243,2	-	-	-	775,8	0,07	0,16	1,67	1,91	
3,0	-	177,1	635,6	29,9	75,6	238,1	-	-	-	775,8	0,07	0,16	1,67	1,91	
3,9	-	-	606,0	32,3	71,9	240,3	-	-	-	775,8	0,07	0,16	1,67	1,90	
Prom	175,7	168,9	609,7	33,6	75,7	241,0	1580,6	353,8	195,2	775,8	0,08	0,16	1,69	1,91	
Tiempo d	Corriente influente						Corriente efluente								
	P _t mg/l	P-PO ₄ mg/l	N-NH ₄ mg/l	Mg ²⁺ mg/l	Ca ²⁺ mg/l	K ⁺ mg/l	P _t mg/l	P-PO ₄ mg/l	N-NH ₄ mg/l	Mg _t mg/l	Mg ²⁺ mg/l	Ca _t mg/l	Ca ²⁺ mg/l	K _t mg/l	K ⁺ mg/l
0,0	-	149,1	540,8	-	-	225,7	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0,2	-	152,9	570,9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,1	-	151,5	522,5	95,6	-	213,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,0	-	150,6	520,1	90,0	-	208,5	53,2	43,3	462,2	4,4	3,4	46,4	37,5	211,9	212,2
1,9	-	-	547,5	97,1	71,3	208,0	23,2	15,6	450,6	10,1	8,3	63,6	51,3	215,5	213,8
2,0	-	153,3	552,5	91,8	69,1	216,6	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,9	-	141,8	530,2	90,8	68,9	213,3	43,5	18,4	478,2	18,4	7,4	95,5	51,9	216,0	207,8
3,0	-	155,3	557,3	91,7	66,3	208,8	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3,9	-	-	531,7	95,3	69,7	210,9	25,2	13,2	469,1	14,8	7,0	77,7	51,8	219,9	217,7
Prom	154,7	150,6	541,6	93,2	69,0	213,1	30,6	15,7	466,0	14,4	7,6	78,9	51,7	215,8	212,9

Tabla 7.25 Resultados del ensayo R1 (ALC_P medida como mgCaCO₃/l)

Ensayo R2															
Tiempo d	Solución alimento									Sol Mg	Caudales				
	P _t mg/l	P-PO ₄ mg/l	N-NH ₄ mg/l	Mg ²⁺ mg/l	Ca ²⁺ mg/l	K ⁺ mg/l	ALC _P mg/l	SST mg/l	SSV mg/l	Mg ²⁺ mg/l	Q _{NaOH} l/h	Q _{Mg} l/h	Q _{alim} l/h	Q _{ef} l/h	
0,0	-	140,2	714,8	38,6	100,3	268,0	-	-	-	757,8	0,10	0,06	1,70	-	
0,3	-	138,2	675,9	38,8	113,4	259,5	-	-	-	757,8	0,10	0,06	1,70	-	
1,0	-	144,5	701,5	36,4	110,1	264,4	-	-	-	757,8	0,09	0,20	1,64	1,93	
1,1	-	149,7	702,2	42,9	106,9	-	-	-	-	757,8	0,09	0,20	1,64	1,93	
1,3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	757,8	0,09	0,20	1,64	1,93	
2,0	-	152,2	712,2	41,3	106,9	265,7	-	-	-	757,8	0,09	0,20	1,64	1,94	
2,0	-	150,0	-	41,4	103,6	270,6	-	-	-	757,8	0,09	0,20	1,64	1,94	
2,3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	757,8	0,09	0,20	1,64	1,94	
3,0	-	154,8	682,8	39,6	103,6	275,6	-	-	-	757,8	0,09	0,19	1,70	1,98	
3,0	-	144,6	691,4	45,1	103,6	266,7	-	-	-	757,8	0,09	0,19	1,70	1,98	
3,3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	757,8	0,09	0,19	1,70	1,98	
4,0	-	150,2	681,6	36,4	-	260,4	-	-	-	757,8	0,09	0,19	1,71	1,98	
Prom.	152,9	147,1	695,3	40,1	106,0	266,4	1983,2	331,3	237,3	757,8	0,09	0,20	1,67	1,95	
Tiempo d	Corriente influente						Corriente efluente								
	P _t mg/l	P-PO ₄ mg/l	N-NH ₄ mg/l	Mg ²⁺ mg/l	Ca ²⁺ mg/l	K ⁺ mg/l	P _t mg/l	P-PO ₄ mg/l	N-NH ₄ mg/l	Mg _t mg/l	Mg ²⁺ mg/l	Ca _t mg/l	Ca ²⁺ mg/l	K _t mg/l	K ⁺ mg/l
0,0	-	128,2	653,6	61,4	91,7	245,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0,3	-	126,3	618,1	61,6	103,7	237,3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,0	-	122,6	595,5	108,6	93,5	224,5	42,0	27,9	586,2	6,9	4,9	66,5	38,7	242,9	246,1
1,1	-	127,1	596,1	114,0	90,7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,3	-	-	-	-	-	-	30,0	11,1	579,3	12,9	9,9	77,9	50,2	246,1	234,9
2,0	-	129,0	603,6	114,9	90,6	225,2	27,5	6,5	528,7	22,8	18,6	107,4	73,0	237,5	238,4
2,0	-	127,1	-	115,0	87,8	229,4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,3	-	-	-	-	-	-	27,7	5,5	521,9	24,0	20,4	109,0	74,7	229,0	229,4
3,0	-	132,7	585,3	106,6	88,8	236,3	23,1	4,3	497,7	25,0	21,8	109,0	77,9	229,0	228,6
3,0	-	123,9	592,7	111,3	88,8	228,6	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3,3	-	-	-	-	-	-	-	6,6	506,3	-	20,1	-	77,9	-	229,9
4,0	-	129,3	587,0	102,5	-	224,3	21,2	6,6	526,6	22,5	19,4	104,1	76,3	227,9	227,8
Prom.	130,8	127,4	604,0	110,4	92,0	231,3	22,2	5,8	510,2	23,8	20,4	106,5	77,4	230,9	230,8

Tabla 7.26 Resultados del ensayo R2 (ALC_P medida como mgCaCO₃/l)

Ensayo R3															
Tiempo d	Solución alimento									Sol Mg	Caudales				
	P _t mg/l	P-PO ₄ mg/l	N-NH ₄ mg/l	Mg ²⁺ mg/l	Ca ²⁺ mg/l	K ⁺ mg/l	ALC _P mg/l	SST mg/l	SSV mg/l	Mg ²⁺ mg/l	Q _{NaOH} l/h	Q _{Mg} l/h	Q _{alim} l/h	Q _{ef} l/h	
0,0	-	63,6	702,7	62,4	166,4	230,3	-	-	-	757,8	0,08	0,000	1,70	-	
0,3	-	66,9	747,2	62,4	172,5	232,4	-	-	-	757,8	0,08	0,000	1,70	-	
1,0	-	60,0	758,1	64,2	160,2	240,5	-	-	-	757,8	0,08	0,000	1,71	1,79	
1,1	-	74,2	717,0	66,0	160,2	224,9	-	-	-	757,8	0,08	0,000	1,71	1,79	
1,3	-	74,2	717,0	66,0	160,2	235,6	-	-	-	757,8	0,08	0,000	1,71	1,79	
2,0	-	73,9	717,5	66,9	163,3	249,1	-	-	-	757,8	0,08	0,000	1,65	1,73	
2,3	-	72,8	694,3	64,2	160,2	237,2	-	-	-	757,8	0,08	0,000	1,65	1,73	
2,9	-	70,9	726,9	62,3	167,7	235,6	-	-	-	757,8	0,08	0,000	1,61	1,69	
Prom.	75,6	69,6	722,6	64,3	163,8	235,7	1982,9	264,7	195,9	757,8	0,08	0,00	1,68	1,75	
Tiempo d	Corriente influente						Corriente efluente								
	P _t mg/l	P-PO ₄ mg/l	N-NH ₄ mg/l	Mg ²⁺ mg/l	Ca ²⁺ mg/l	K ⁺ mg/l	P _t mg/l	P-PO ₄ mg/l	N-NH ₄ mg/l	Mg _t mg/l	Mg ²⁺ mg/l	Ca _t mg/l	Ca ²⁺ mg/l	K _t mg/l	K ⁺ mg/l
0,0	-	60,5	668,5	59,5	158,3	219,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0,3	-	63,7	710,9	59,5	164,1	221,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,0	-	57,3	723,0	61,3	152,8	228,8	47,1	3,9	597,8	33,5	30,8	123,1	92,3	227,4	222,6
1,1	-	70,8	683,8	63,0	152,8	214,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,3	-	70,8	683,8	63,0	152,8	224,7	23,7	4,7	601,2	-	28,5	-	86,1	227,9	231,7
2,0	-	70,4	684,0	63,8	155,6	237,4	33,4	4,0	598,2	30,4	27,8	126,2	104,0	228,5	227,0
2,3	-	69,4	661,8	61,2	152,7	226,1	20,5	4,0	604,2	30,8	27,3	123,1	89,2	233,3	225,3
2,9	-	67,6	692,9	59,5	159,8	224,6	20,5	3,6	616,6	29,7	27,4	123,1	101,5	233,9	222,6
Prom.	72,4	66,3	688,6	61,3	156,1	224,5	24,5	4,1	605,0	30,3	27,8	124,2	95,2	230,2	225,8

Tabla 7.27 Resultados del ensayo R3 (ALC_P medida como mgCaCO₃/l)

Ensayo R4															
Tiempo d	Solución alimento									Sol Mg	Caudales				
	P _t mg/l	P-PO ₄ mg/l	N-NH ₄ mg/l	Mg ²⁺ mg/l	Ca ²⁺ mg/l	K ⁺ mg/l	ALC _P mg/l	SST mg/l	SSV mg/l	Mg ²⁺ mg/l	Q _{NaOH} l/h	Q _{Mg} l/h	Q _{alim} l/h	Q _{ef} l/h	
0,0	-	164,1	543,9	46,0	76,6	204,0	-	-	-	720,0	0,05	0,12	1,73	-	
0,9	-	155,2	545,6	48,1	76,6	205,1	-	-	-	720,0	0,05	0,20	1,70	1,95	
1,9	-	156,0	540,1	51,3	78,3	204,2	-	-	-	720,0	0,06	0,19	1,71	1,96	
2,2	-	165,7	531,0	49,9	76,6	202,3	-	-	-	720,0	0,06	0,19	1,71	1,96	
2,9	-	157,8	535,3	46,8	74,8	203,3	-	-	-	720,0	0,06	0,18	1,72	1,96	
Prom.	167,4	159,7	539,2	48,4	76,6	203,8	1772,4	473,1	350,1	720,0	0,06	0,19	1,71	1,96	
Tiempo d	Corriente influente						Corriente efluente								
	P _t mg/l	P-PO ₄ mg/l	N-NH ₄ mg/l	Mg ²⁺ mg/l	Ca ²⁺ mg/l	K ⁺ mg/l	P _t mg/l	P-PO ₄ mg/l	N-NH ₄ mg/l	Mg _t mg/l	Mg ²⁺ mg/l	Ca _t mg/l	Ca ²⁺ mg/l	K _t mg/l	K ⁺ mg/l
0,0	-	149,4	495,4	88,7	69,8	185,8	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0,9	-	135,2	475,2	116,0	66,7	178,7	95,8	28,5	410,4	21,5	14,7	81,8	60,9	181,2	180,5
1,9	-	135,8	470,2	115,0	68,2	177,8	19,3	6,7	404,3	22,9	20,1	81,8	64,4	177,3	173,8
2,2	-	144,3	462,3	113,7	66,7	176,1	23,1	8,2	383,2	21,9	19,9	85,2	64,4	178,0	179,4
2,9	-	138,4	469,8	109,0	65,7	178,4	16,2	11,1	409,1	20,1	19,4	76,6	66,1	173,8	175,9
Prom.	146,4	140,6	474,6	113,4	67,4	179,4	19,5	8,7	398,9	21,6	19,8	81,2	65,0	177,6	177,4

Tabla 7.28 Resultados del ensayo R4 (ALC_P medida como mgCaCO₃/l)

Ensayo R5															
Tiempo d	Solución alimento									Sol Mg	Caudales				
	P _t mg/l	P-PO ₄ mg/l	N-NH ₄ mg/l	Mg ²⁺ mg/l	Ca ²⁺ mg/l	K ⁺ mg/l	ALC _P mg/l	SST mg/l	SSV mg/l	Mg ²⁺ mg/l	Q _{NaOH} l/h	Q _{Mg} l/h	Q _{alim} l/h	Q _{ef} l/h	
0,0	-	163,0	583,0	43,4	-	218,3	-	-	-	716,0	0,10	0,09	1,70	-	
0,3	-	154,9	586,7	42,9	97,9	217,6	-	-	-	716,0	0,10	0,09	1,70	-	
1,0	-	155,3	597,7	44,8	93,6	234,5	-	-	-	716,0	0,10	0,12	1,74	1,97	
1,3	-	170,4	597,5	42,9	91,5	225,8	-	-	-	716,0	0,10	0,12	1,74	1,97	
2,0	-	144,6	585,5	27,8	85,9	238,4	-	-	-	716,0	0,09	0,16	1,69	1,93	
2,3	-	165,7	609,6	44,7	89,0	233,1	-	-	-	716,0	0,09	0,16	1,69	1,93	
Prom.	169,2	159,0	593,3	43,7	91,6	227,9	1975,4	543,8	451,3	716,0	0,10	0,14	1,71	1,95	
Tiempo d	Corriente influente						Corriente efluente								
	P _t mg/l	P-PO ₄ mg/l	N-NH ₄ mg/l	Mg ²⁺ mg/l	Ca ²⁺ mg/l	K ⁺ mg/l	P _t mg/l	P-PO ₄ mg/l	N-NH ₄ mg/l	Mg _t mg/l	Mg ²⁺ mg/l	Ca _t mg/l	Ca ²⁺ mg/l	K _t mg/l	K ⁺ mg/l
0,0	-	146,9	525,1	71,7	-	196,6	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0,3	-	139,5	528,5	71,3	88,2	196,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,0	-	137,8	530,1	85,0	83,0	208,0	62,2	52,2	444,5	6,0	4,1	64,4	42,1	200,8	198,8
1,3	-	151,1	529,9	83,3	81,1	200,2	61,8	43,8	444,3	11,3	5,1	92,7	42,6	196,1	203,2
2,0	-	126,4	511,8	82,2	75,1	208,4	45,4	30,2	437,4	7,4	5,6	73,1	56,3	200,2	201,2
2,3	-	144,9	532,9	97,0	77,8	203,8	46,2	30,3	448,1	10,0	5,3	81,7	53,3	208,0	205,0
Prom.	148,5	141,1	526,4	86,9	81,1	202,2	45,8	30,2	442,7	8,7	5,5	77,4	54,8	201,3	202,0

Tabla 7.29 Resultados del ensayo R5 (ALC_P medida como mgCaCO₃/l)

Ensayo R6															
Tiempo d	Solución alimento									Sol Mg	Caudales				
	P _t mg/l	P-PO ₄ mg/l	N-NH ₄ mg/l	Mg ²⁺ mg/l	Ca ²⁺ mg/l	K ⁺ mg/l	ALC _P mg/l	SST mg/l	SSV mg/l	Mg ²⁺ mg/l	Q _{NaOH} l/h	Q _{Mg} l/h	Q _{alim} l/h	Q _{ef} l/h	
0,0	-	173,6	694,6	14,6	40,6	287,1	-	-	-	761,9	0,08	0,12	1,70	-	
1,0	-	169,7	700,5	10,5	36,6	287,1	-	-	-	761,9	0,07	0,13	1,80	2,00	
1,3	-	181,1	674,9	11,6	40,6	288,2	-	-	-	761,9	0,07	0,13	1,80	2,00	
2,0	-	171,4	695,4	8,5	36,6	281,8	-	-	-	761,9	0,06	0,15	1,76	1,97	
2,3	-	171,2	652,8	10,3	42,6	285,2	-	-	-	721,5	0,06	0,15	1,76	1,97	
3,0	-	-	-	6,6	37,4	284,4	-	-	-	721,5	0,05	0,15	1,72	1,92	
3,3	-	173,0	634,6	5,2	34,6	286,3	-	-	-	721,5	0,05	0,15	1,72	1,92	
Prom.	189,1	173,3	675,5	9,6	38,4	285,7	2069,7	551,3	424,5	744,6	0,06	0,15	1,75	1,96	
Tiempo d	Corriente influente						Corriente efluente								
	P _t mg/l	P-PO ₄ mg/l	N-NH ₄ mg/l	Mg ²⁺ mg/l	Ca ²⁺ mg/l	K ⁺ mg/l	P _t mg/l	P-PO ₄ mg/l	N-NH ₄ mg/l	Mg _t mg/l	Mg ²⁺ mg/l	Ca _t mg/l	Ca ²⁺ mg/l	K _t mg/l	K ⁺ mg/l
0,0	-	155,3	621,5	61,6	36,3	256,8	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,0	-	152,8	630,5	58,5	32,9	258,4	87,4	68,2	500,7	4,9	1,8	46,6	22,5	254,0	249,3
1,3	-	163,0	607,5	59,6	36,5	259,4	94,8	69,5	515,6	5,6	1,6	52,7	22,7	248,7	250,6
2,0	-	153,3	622,2	63,8	32,7	252,2	88,2	63,1	511,9	4,5	1,4	56,7	20,2	257,3	255,5
2,3	-	153,2	584,1	62,4	38,1	255,2	99,6	58,6	526,4	4,7	2,3	62,7	20,4	254,3	242,0
3,0	-	-	-	61,2	33,5	254,6	91,5	59,1	515,3	4,9	1,4	62,7	20,5	254,7	260,7
3,3	-	154,9	568,0	60,0	30,9	256,3	84,4	62,4	532,2	4,4	1,5	60,7	21,0	257,3	254,0
Prom.	168,7	155,4	605,6	60,9	34,4	256,1	90,9	60,8	521,5	4,6	1,6	60,7	20,5	254,4	252,0

Tabla 7.30 Resultados del ensayo R6 (ALC_P medida como mgCaCO₃/l)

Ensayo R7															
Tiempo d	Solución alimento									Sol Mg	Caudales				
	P _t mg/l	P-PO ₄ mg/l	N-NH ₄ mg/l	Mg ²⁺ mg/l	Ca ²⁺ mg/l	K ⁺ mg/l	ALC _P mg/l	SST mg/l	SSV mg/l	Mg ²⁺ mg/l	Q _{NaOH} l/h	Q _{Mg} l/h	Q _{alim} l/h	Q _{ef} l/h	
0,0	-	157,8	405,4	35,4	81,5	216,7	-	-	-	728,4	-	-	-	-	
1,0	-	169,8	410,2	36,3	75,4	214,2	-	-	-	728,4	0,06	0,19	1,65	1,89	
1,3	-	162,3	422,8	36,5	76,0	221,7	-	-	-	728,4	0,06	0,19	1,65	1,89	
2,0	-	171,8	404,9	29,8	-	209,8	-	-	-	754,0	0,06	0,20	1,65	1,90	
2,3	-	-	399,0	35,6	76,1	210,2	-	-	-	754,0	0,06	0,20	1,65	1,90	
Prom.	178,9	165,4	408,5	34,7	77,2	214,5	1226,6	494,2	388,4	738,6	0,06	0,19	1,65	1,90	
Tiempo d	Corriente influente						Corriente efluente								
	P _t mg/l	P-PO ₄ mg/l	N-NH ₄ mg/l	Mg ²⁺ mg/l	Ca ²⁺ mg/l	K ⁺ mg/l	P _t mg/l	P-PO ₄ mg/l	N-NH ₄ mg/l	Mg _t mg/l	Mg ²⁺ mg/l	Ca _t mg/l	Ca ²⁺ mg/l	K _t mg/l	K ⁺ mg/l
0,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,0	-	147,5	356,3	102,7	65,5	186,0	45,1	30,1	279,5	14,6	11,9	68,0	45,5	187,9	182,0
1,3	-	141,0	367,2	102,8	66,0	192,5	36,1	23,2	296,7	16,3	15,3	61,6	50,1	181,8	186,6
2,0	-	149,0	351,2	103,6	-	182,0	23,6	16,3	288,5	19,5	14,0	63,0	55,0	189,2	187,1
2,3	-	-	346,1	108,7	66,0	182,3	22,7	14,0	290,4	18,3	13,7	70,4	55,2	181,4	182,2
Prom.	155,3	145,8	355,2	104,5	65,8	185,7	23,1	15,2	289,5	18,9	13,8	66,7	55,1	185,1	184,5

Tabla 7.31 Resultados del ensayo R7 (ALC_P medida como mgCaCO₃/l)

Ensayo R8															
Tiempo d	Solución alimento									Sol Mg	Caudales				
	P _t mg/l	P-PO ₄ mg/l	N-NH ₄ mg/l	Mg ²⁺ mg/l	Ca ²⁺ mg/l	K ⁺ mg/l	ALC _P mg/l	SST mg/l	SSV mg/l	Mg ²⁺ mg/l	Q _{NaOH} l/h	Q _{Mg} l/h	Q _{alim} l/h	Q _{ef} l/h	
0,0	-	79,7	-	-	45,4	255,4	-	-	-	780,0	0,10	0,01	1,75	-	
0,9	-	79,8	491,8	37,0	-	267,6	-	-	-	780,0	0,10	0,04	1,68	1,82	
1,1	-	78,0	481,8	35,3	54,5	261,6	-	-	-	780,0	0,10	0,04	1,68	1,82	
1,9	-	80,3	515,7	36,1	43,8	256,5	-	-	-	780,0	0,10	0,05	1,74	1,89	
2,1	-	81,1	508,4	35,5	41,8	257,9	-	-	-	780,0	0,10	0,05	1,74	1,89	
2,9	-	77,3	519,3	41,8	56,1	263,3	-	-	-	780,0	0,10	0,05	1,73	1,88	
Prom.	92,7	79,4	503,4	37,1	48,3	260,4	1942,1	445,9	313,7	780,0	0,10	0,05	1,72	1,86	
Tiempo d	Corriente influente						Corriente efluente								
	P _t mg/l	P-PO ₄ mg/l	N-NH ₄ mg/l	Mg ²⁺ mg/l	Ca ²⁺ mg/l	K ⁺ mg/l	P _t mg/l	P-PO ₄ mg/l	N-NH ₄ mg/l	Mg _t mg/l	Mg ²⁺ mg/l	Ca _t mg/l	Ca ²⁺ mg/l	K _t mg/l	K ⁺ mg/l
0,0	-	75,0	-	-	42,7	240,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0,9	-	73,7	454,4	51,4	-	247,3	29,6	17,5	337,8	12,2	8,7	51,3	27,3	238,5	242,5
1,1	-	72,1	445,1	49,8	50,4	241,7	24,7	18,7	359,5	13,3	12,9	55,7	36,6	240,6	242,6
1,9	-	73,9	474,5	53,0	40,3	236,0	22,4	14,9	397,4	31,0	10,6	75,6	34,9	-	239,8
2,1	-	74,7	467,8	52,5	38,5	237,3	22,7	12,9	392,3	15,2	9,8	56,8	27,2	239,2	239,5
2,9	-	71,1	477,3	59,2	51,5	242,1	24,7	12,5	374,8	15,9	9,7	60,8	33,3	249,2	-
Prom.	85,7	73,4	463,8	53,2	44,7	240,3	23,7	12,7	383,5	15,5	9,7	58,8	30,3	241,9	241,1

Tabla 7.32 Resultados del ensayo R8 (ALC_P medida como mgCaCO₃/l)

Ensayo R9															
Tiempo d	Solución alimento									Sol Mg	Caudales				
	P _t mg/l	P-PO ₄ mg/l	N-NH ₄ mg/l	Mg ²⁺ mg/l	Ca ²⁺ mg/l	K ⁺ mg/l	ALC _P mg/l	SST mg/l	SSV mg/l	Mg ²⁺ mg/l	Q _{NaOH} l/h	Q _{Mg} l/h	Q _{alim} l/h	Q _{ef} l/h	
0,0	-	60,5	-	46,7	62,3	165,6	-	-	-	-	0,00	0,00	1,73	-	
0,7	-	66,4	495,7	52,4	68,0	158,7	-	-	-	-	0,00	0,00	1,66	1,66	
1,0	-	67,8	486,7	52,9	68,7	166,5	-	-	-	-	0,00	0,00	1,66	1,66	
1,7	-	66,2	415,8	-	-	-	-	-	-	-	0,00	0,00	1,63	1,63	
2,0	-	-	463,6	-	64,4	-	-	-	-	-	0,00	0,00	1,63	1,63	
Prom.	79,2	65,2	465,4	50,7	65,9	163,6	2006,4	605,6	512,4	-	0,00	0,00	1,65	1,65	
Tiempo d	Corriente influente						Corriente efluente								
	P _t mg/l	P-PO ₄ mg/l	N-NH ₄ mg/l	Mg ²⁺ mg/l	Ca ²⁺ mg/l	K ⁺ mg/l	P _t mg/l	P-PO ₄ mg/l	N-NH ₄ mg/l	Mg _t mg/l	Mg ²⁺ mg/l	Ca _t mg/l	Ca ²⁺ mg/l	K _t mg/l	K ⁺ mg/l
0,0	-	60,5	-	46,7	62,3	165,6	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0,7	-	66,4	495,7	52,4	68,0	158,7	30,1	14,8	421,5	53,8	51,8	80,5	73,6	158,5	159,7
1,0	-	67,8	486,7	52,9	68,7	166,5	54,7	14,3	429,9	53,6	-	78,8	-	163,8	162,3
1,7	-	66,2	415,8	-	-	-	34,5	13,1	417,9	35,0	10,2	64,1	57,0	166,3	165,4
2,0	-	-	463,6	-	64,4	-	37,3	13,6	-	14,5	12,6	61,5	-	166,9	165,7
Prom.	79,2	65,2	465,4	50,7	65,9	163,6	35,9	13,4	417,9	24,8	11,4	62,8	57,0	163,9	163,3

Tabla 7.33 Resultados del ensayo R9 (ALC_P medida como mgCaCO₃/l)

Ensayo R10															
Tiempo d	Solución alimento									Sol Mg	Caudales				
	P _t mg/l	P-PO ₄ mg/l	N-NH ₄ mg/l	Mg ²⁺ mg/l	Ca ²⁺ mg/l	K ⁺ mg/l	ALC _P mg/l	SST mg/l	SSV mg/l	Mg ²⁺ mg/l	Q _{NaOH} l/h	Q _{Mg} l/h	Q _{alim} l/h	Q _{ef} l/h	
0,0	-	53,3	436,2	34,9	70,2	184,8	-	-	-	-	0,00	0,00	1,66	-	
0,8	-	58,6	495,5	-	68,4	197,1	-	-	-	-	0,00	0,00	1,66	1,66	
1,0	-	57,4	486,3	-	70,1	195,5	-	-	-	-	0,00	0,00	1,66	1,66	
1,8	-	59,6	489,9	37,4	83,8	195,7	-	-	-	-	0,00	0,00	1,66	1,66	
2,0	-	60,4	509,2	-	-	-	-	-	-	-	0,00	0,00	1,66	1,66	
Prom.	69,9	57,9	483,4	36,1	73,1	193,3	1847,9	709,5	398,1	-	0,00	0,00	1,66	1,66	
Tiempo d	Corriente influente						Corriente efluente								
	P _t mg/l	P-PO ₄ mg/l	N-NH ₄ mg/l	Mg ²⁺ mg/l	Ca ²⁺ mg/l	K ⁺ mg/l	P _t mg/l	P-PO ₄ mg/l	N-NH ₄ mg/l	Mg _t mg/l	Mg ²⁺ mg/l	Ca _t mg/l	Ca ²⁺ mg/l	K _t mg/l	K ⁺ mg/l
0,0	-	53,3	436,2	34,9	70,2	184,8	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0,8	-	58,6	495,5	-	68,4	197,1	25,5	11,8	343,3	12,1	7,6	77,5	42,2	192,6	193,2
1,0	-	57,4	486,3	-	70,1	195,5	-	10,4	-	-	8,4	-	44,2	-	-
1,8	-	59,6	489,9	37,4	83,8	195,7	39,3	10,8	-	20,1	8,4	97,8	46,6	195,0	194,3
2,0	-	60,4	509,2	-	-	-	37,2	8,7	344,0	15,8	8,1	88,9	-	191,2	-
Prom.	69,9	57,9	483,4	36,1	73,1	193,3	38,2	9,7	344,0	17,9	8,2	93,3	46,6	192,9	193,8

Tabla 7.34 Resultados del ensayo R10 (ALC_P medida como mgCaCO₃/l)

Ensayo R11															
Tiempo d	Solución alimento									Sol Mg	Caudales				
	P _t mg/l	P-PO ₄ mg/l	N-NH ₄ mg/l	Mg ²⁺ mg/l	Ca ²⁺ mg/l	K ⁺ mg/l	ALC _P mg/l	SST mg/l	SSV mg/l	Mg ²⁺ mg/l	Q _{NaOH} l/h	Q _{Mg} l/h	Q _{alim} l/h	Q _{ef} l/h	
0,0	-	88,2	563,8	47,5	62,3	158,8	-	-	-	626,8	0,03	0,00	1,69	-	
0,6	-	90,3	545,8	49,3	67,5	160,7	-	-	-	626,8	0,09	0,04	1,71	1,84	
0,9	-	97,0	-	50,3	71,0	157,9	-	-	-	626,8	0,09	0,04	1,71	1,84	
1,6	-	97,6	598,4	53,8	80,5	154,5	-	-	-	626,8	0,09	0,06	1,66	1,81	
1,9	-	96,9	579,5	51,8	73,6	158,9	-	-	-	626,8	0,09	0,06	1,66	1,81	
2,6	-	98,7	581,8	53,6	78,8	-	-	-	-	626,8	0,09	0,07	1,73	1,89	
Prom.	102,3	94,8	573,8	51,1	72,3	158,2	1620,3	322,2	270,7	626,8	0,08	0,06	1,69	1,84	
Tiempo d	Corriente influente						Corriente efluente								
	P _t mg/l	P-PO ₄ mg/l	N-NH ₄ mg/l	Mg ²⁺ mg/l	Ca ²⁺ mg/l	K ⁺ mg/l	P _t mg/l	P-PO ₄ mg/l	N-NH ₄ mg/l	Mg _t mg/l	Mg ²⁺ mg/l	Ca _t mg/l	Ca ²⁺ mg/l	K _t mg/l	K ⁺ mg/l
0,0	-	86,7	553,9	46,7	61,2	156,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0,6	-	83,8	506,3	60,1	62,7	149,1	67,1	23,7	440,2	35,0	10,2	64,1	39,0	148,7	147,8
0,9	-	90,0	-	60,9	65,9	146,5	29,9	20,4	402,5	14,5	12,6	61,5	45,9	147,8	146,0
1,6	-	89,3	547,5	70,7	73,7	141,4	25,1	16,9	481,9	16,6	14,3	71,0	60,6	148,7	147,5
1,9	-	88,7	530,3	68,8	67,3	145,4	24,4	15,9	491,3	17,3	14,9	77,9	64,1	145,7	144,6
2,6	-	90,5	533,4	71,8	72,2	-	27,1	14,9	489,4	20,9	13,2	82,3	65,8	145,2	146,0
Prom.	94,1	88,2	534,3	66,5	67,2	147,7	25,6	15,9	487,5	18,3	14,2	77,1	63,5	147,2	146,4

Tabla 7.35 Resultados del ensayo R11 (ALC_P medida como mgCaCO₃/l)

Ensayo R12															
Tiempo d	Solución alimento									Sol Mg	Caudales				
	P _t mg/l	P-PO ₄ mg/l	N-NH ₄ mg/l	Mg ²⁺ mg/l	Ca ²⁺ mg/l	K ⁺ mg/l	ALC _P mg/l	SST mg/l	SSV mg/l	Mg ²⁺ mg/l	Q _{NaOH} l/h	Q _{Mg} l/h	Q _{alim} l/h	Q _{ef} l/h	
0,0	-	100,1	586,0	45,8	80,5	149,5	-	-	-	626,8	0,04	0,03	1,71	-	
0,9	-	-	605,6	40,1	78,8	157,7	-	-	-	626,8	0,04	0,06	1,71	1,81	
1,2	-	106,3	641,9	46,6	84,0	159,7	-	-	-	626,8	0,04	0,06	1,71	1,81	
1,9	-	99,2	-	42,0	85,7	163,1	-	-	-	626,8	0,04	0,06	1,65	1,75	
2,1	-	99,2	-	42,0	85,7	163,1	-	-	-	626,8	0,04	0,06	1,65	1,75	
Prom.	113,9	101,2	611,1	43,3	82,9	158,6	1488,8	390,4	256,2	626,8	0,04	0,06	1,69	1,78	
Tiempo d	Corriente influente						Corriente efluente								
	P _t mg/l	P-PO ₄ mg/l	N-NH ₄ mg/l	Mg ²⁺ mg/l	Ca ²⁺ mg/l	K ⁺ mg/l	P _t mg/l	P-PO ₄ mg/l	N-NH ₄ mg/l	Mg _t mg/l	Mg ²⁺ mg/l	Ca _t mg/l	Ca ²⁺ mg/l	K _t mg/l	K ⁺ mg/l
0,0	-	96,2	562,9	54,9	77,4	143,7	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0,9	-	-	573,4	57,4	74,6	149,3	26,3	12,4	451,8	11,0	5,1	71,9	63,2	151,1	145,8
1,2	-	100,6	607,7	63,5	79,5	151,2	26,6	13,1	451,9	13,0	6,9	91,8	64,1	154,0	148,4
1,9	-	93,6	-	61,1	80,9	153,8	26,7	11,1	-	11,2	7,9	80,5	63,2	149,1	145,1
2,1	-	93,6	-	61,1	80,9	153,8	-	10,3	444,2	-	7,1	77,9	64,9	147,0	148,6
Prom.	108,0	96,0	581,4	60,8	78,6	150,4	26,5	11,7	449,3	11,7	6,7	80,5	63,9	150,3	147,0

Tabla 7.36 Resultados del ensayo R12 (ALC_P medida como mgCaCO₃/l)

Ensayo R13															
Tiempo d	Solución alimento									Sol Mg	Caudales				
	P _t mg/l	P-PO ₄ mg/l	N-NH ₄ mg/l	Mg ²⁺ mg/l	Ca ²⁺ mg/l	K ⁺ mg/l	ALC _P mg/l	SST mg/l	SSV mg/l	Mg ²⁺ mg/l	Q _{NaOH} l/h	Q _{Mg} l/h	Q _{alim} l/h	Q _{ef} l/h	
0,0	-	68,7	441,7	53,1	80,0	167,2	-	-	-	-	0,08	0,00	1,79	-	
0,3	-	68,2	-	53,0	81,8	168,7	-	-	-	-	0,08	0,00	1,79	-	
1,0	-	66,7	-	54,9	81,4	175,7	-	-	-	-	0,08	0,00	1,79	1,87	
1,2	-	71,9	418,6	51,4	72,0	169,5	-	-	-	-	0,08	0,00	1,79	1,87	
1,9	-	71,1	419,7	52,7	80,7	169,5	-	-	-	-	0,07	0,00	1,80	1,87	
2,2	-	66,4	402,6	49,2	72,2	175,0	-	-	-	-	0,07	0,00	1,80	1,87	
Prom.	74,8	68,8	420,6	52,4	78,0	170,9	2040,7	266,6	230,6	-	0,08	0,00	1,79	1,87	
Tiempo d	Corriente influente						Corriente efluente								
	P _t mg/l	P-PO ₄ mg/l	N-NH ₄ mg/l	Mg ²⁺ mg/l	Ca ²⁺ mg/l	K ⁺ mg/l	P _t mg/l	P-PO ₄ mg/l	N-NH ₄ mg/l	Mg _t mg/l	Mg ²⁺ mg/l	Ca _t mg/l	Ca ²⁺ mg/l	K _t mg/l	K ⁺ mg/l
0,0	-	65,6	421,7	50,7	76,4	159,6	-	-	-	-	-	-	-	-	
0,3	-	65,1	-	50,6	78,1	161,1	-	-	-	-	-	-	-	-	
1,0	-	63,9	-	52,6	78,0	168,4	16,4	7,3	-	20,8	16,9	72,2	38,9	158,2	
1,2	-	68,9	401,2	49,2	69,0	162,4	20,3	9,0	377,8	21,5	16,5	72,4	39,7	160,2	
1,9	-	68,4	403,3	50,7	77,5	162,9	13,3	8,5	396,7	17,7	15,2	65,1	41,5	168,6	
2,2	-	63,8	386,9	47,2	69,4	168,2	13,8	8,2	380,9	18,8	15,5	69,6	42,8	171,1	
Prom.	71,7	65,9	403,3	50,2	74,7	163,8	13,5	8,3	388,8	18,2	15,4	67,3	42,1	164,6	

Tabla 7.37 Resultados del ensayo R13 (ALC_P medida como mgCaCO₃/l)

Ensayo R14															
Tiempo d	Solución alimento									Sol Mg	Caudales				
	P _t mg/l	P-PO ₄ mg/l	N-NH ₄ mg/l	Mg ²⁺ mg/l	Ca ²⁺ mg/l	K ⁺ mg/l	ALC _P mg/l	SST mg/l	SSV mg/l	Mg ²⁺ mg/l	Q _{NaOH} l/h	Q _{Mg} l/h	Q _{alim} l/h	Q _{ef} l/h	
0,0	-	69,5	417,5	52,7	79,6	170,4	-	-	-	-	0,00	0,00	1,84	-	
0,3	-	72,4	415,3	51,7	77,8	170,9	-	-	-	-	0,00	0,00	1,84	-	
1,0	-	69,4	418,8	53,4	76,3	179,0	-	-	-	-	0,00	0,00	1,84	1,84	
1,3	-	72,3	395,9	49,3	70,4	173,4	-	-	-	-	0,00	0,00	1,84	1,84	
2,0	-	64,7	411,9	41,2	66,0	178,1	-	-	-	-	0,00	0,00	1,84	1,84	
Prom.	79,2	69,7	411,9	49,7	74,0	174,4	1904,7	352,6	271,5	-	0,00	0,00	1,84	1,84	
Tiempo d	Corriente influente						Corriente efluente								
	P _t mg/l	P-PO ₄ mg/l	N-NH ₄ mg/l	Mg ²⁺ mg/l	Ca ²⁺ mg/l	K ⁺ mg/l	P _t mg/l	P-PO ₄ mg/l	N-NH ₄ mg/l	Mg _t mg/l	Mg ²⁺ mg/l	Ca _t mg/l	Ca ²⁺ mg/l	K _t mg/l	K ⁺ mg/l
0,0	-	69,5	417,5	52,7	79,6	170,4	-	-	-	-	-	-	-	-	
0,3	-	72,4	415,3	51,7	77,8	170,9	-	-	-	-	-	-	-	-	
1,0	-	69,4	418,8	53,4	76,3	179,0	17,8	7,4	317,2	20,4	9,5	89,2	56,9	166,0	
1,3	-	72,3	395,9	49,3	70,4	173,4	24,7	8,5	297,4	15,9	9,2	89,1	60,3	170,5	
2,0	-	64,7	411,9	41,2	66,0	178,1	21,5	7,3	334,8	21,2	9,9	93,9	49,7	176,6	
Prom.	79,2	69,7	411,9	49,7	74,0	174,4	21,3	7,7	316,5	19,1	9,5	90,7	55,6	170,3	

Tabla 7.38 Resultados del ensayo R14 (ALC_P medida como mgCaCO₃/l)

Ensayo R15															
Tiempo d	Solución alimento									Sol Mg	Caudales				
	P _t mg/l	P-PO ₄ mg/l	N-NH ₄ mg/l	Mg ²⁺ mg/l	Ca ²⁺ mg/l	K ⁺ mg/l	ALC _P mg/l	SST mg/l	SSV mg/l	Mg ²⁺ mg/l	Q _{NaOH} l/h	Q _{Mg} l/h	Q _{alim} l/h	Q _{ef} l/h	
0,0	-	55,3	471,1	79,9	-	105,5	-	-	-	-	-	-	-	-	
0,6	-	48,5	423,7	71,5	96,6	107,2	-	-	-	-	0,11	0,00	1,60	1,70	
0,9	-	53,4	436,3	75,4	99,4	107,1	-	-	-	-	0,11	0,00	1,60	1,70	
1,6	-	57,4	417,4	75,6	94,8	110,9	-	-	-	-	0,11	0,00	1,63	1,75	
1,9	-	54,6	433,7	75,3	101,8	111,3	-	-	-	-	0,11	0,00	1,63	1,75	
Prom.	65,5	53,8	436,4	75,5	98,1	108,4	1239,8	661,6	488,0	-	0,11	0,00	1,61	1,72	
Tiempo d	Corriente influente						Corriente efluente								
	P _t mg/l	P-PO ₄ mg/l	N-NH ₄ mg/l	Mg ²⁺ mg/l	Ca ²⁺ mg/l	K ⁺ mg/l	P _t mg/l	P-PO ₄ mg/l	N-NH ₄ mg/l	Mg _t mg/l	Mg ²⁺ mg/l	Ca _t mg/l	Ca ²⁺ mg/l	K _t mg/l	K ⁺ mg/l
0,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0,6	-	45,4	397,0	67,0	90,5	100,5	12,4	6,8	394,1	33,8	33,4	75,6	58,8	94,2	93,3
0,9	-	50,0	408,8	70,7	93,1	100,4	12,2	7,1	368,7	36,2	34,4	68,9	58,5	97,0	99,1
1,6	-	53,7	390,3	70,6	88,6	103,7	12,8	7,5	366,8	39,0	36,7	73,2	48,6	99,9	99,3
1,9	-	51,1	405,6	70,4	95,2	104,1	12,3	7,6	375,8	39,4	36,8	73,1	55,5	101,9	104,2
Prom.	61,3	50,1	400,4	69,7	91,9	102,2	12,6	7,6	371,3	39,2	36,8	73,1	52,1	98,3	98,9

Tabla 7.39 Resultados del ensayo R15 (ALC_P medida como mgCaCO₃/l)

Ensayo R16															
Tiempo d	Solución alimento									Sol Mg	Caudales				
	P _t mg/l	P-PO ₄ mg/l	N-NH ₄ mg/l	Mg ²⁺ mg/l	Ca ²⁺ mg/l	K ⁺ mg/l	ALC _P mg/l	SST mg/l	SSV mg/l	Mg ²⁺ mg/l	Q _{NaOH} l/h	Q _{Mg} l/h	Q _{alim} l/h	Q _{ef} l/h	
0,0	-	54,0	-	56,5	81,6	-	-	-	-	-	0,08	0,00	1,74	-	
0,3	-	57,5	469,9	57,5	70,0	133,3	-	-	-	-	0,08	0,00	1,74	-	
0,9	-	49,4	453,4	53,7	78,2	131,4	-	-	-	-	0,07	0,00	1,63	1,69	
1,2	-	51,6	461,6	55,8	82,0	133,6	-	-	-	-	0,07	0,00	1,63	1,69	
1,9	-	49,3	435,7	53,0	72,2	130,4	-	-	-	-	0,08	0,00	1,66	1,73	
2,2	-	62,3	-	-	-	-	-	-	-	-	0,08	0,00	1,66	1,73	
Prom.	65,4	54,0	455,2	55,3	76,8	132,2	1579,1	761,3	254,4	-	0,07	0,00	1,67	1,71	
Tiempo d	Corriente influente						Corriente efluente								
	P _t mg/l	P-PO ₄ mg/l	N-NH ₄ mg/l	Mg ²⁺ mg/l	Ca ²⁺ mg/l	K ⁺ mg/l	P _t mg/l	P-PO ₄ mg/l	N-NH ₄ mg/l	Mg _t mg/l	Mg ²⁺ mg/l	Ca _t mg/l	Ca ²⁺ mg/l	K _t mg/l	K ⁺ mg/l
0,0	-	51,8	-	54,2	78,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0,3	-	55,1	450,5	55,2	67,1	127,8	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0,9	-	47,4	435,2	51,5	75,0	126,1	18,0	7,3	348,8	23,1	19,4	55,9	46,2	124,6	125,2
1,2	-	49,5	443,1	53,6	78,7	128,3	17,7	7,4	351,9	26,7	23,8	72,5	63,6	127,8	126,5
1,9	-	47,2	416,8	50,7	69,1	124,8	18,4	6,7	359,9	27,4	20,0	87,3	49,8	125,0	124,5
2,2	-	59,6	-	-	-	-	17,0	6,7	342,3	-	21,4	-	43,0	-	126,4
Prom.	63,9	51,8	436,4	53,0	73,6	126,7	17,7	6,7	351,1	27,4	20,7	87,3	46,4	125,0	125,4

Tabla 7.40 Resultados del ensayo R16 (ALC_P medida como mgCaCO₃/l)

Ensayo R17															
Tiempo d	Solución alimento									Sol Mg	Caudales				
	P _t mg/l	P-PO ₄ mg/l	N-NH ₄ mg/l	Mg ²⁺ mg/l	Ca ²⁺ mg/l	K ⁺ mg/l	ALC _P mg/l	SST mg/l	SSV mg/l	Mg ²⁺ mg/l	Q _{NaOH} l/h	Q _{Mg} l/h	Q _{alim} l/h	Q _{ef} l/h	
0,0	-	42,6	131,0	50,3	136,9	37,1	-	-	-	-	0,03	0,00	1,71	-	
0,2	-	42,2	132,8	50,8	131,6	35,8	-	-	-	-	0,03	0,00	1,71	-	
0,9	-	42,2	127,2	49,3	129,9	35,5	-	-	-	-	0,03	0,00	1,71	1,74	
1,2	-	49,8	130,3	51,4	126,0	35,1	-	-	-	-	0,03	0,00	1,71	1,74	
2,0	-	42,2	133,7	51,5	131,5	37,1	-	-	-	-	0,02	0,00	1,73	1,75	
2,2	-	44,1	131,8	49,1	131,6	35,4	-	-	-	-	0,02	0,00	1,73	1,75	
2,9	-	42,2	129,4	51,3	135,2	35,0	-	-	-	-	0,02	0,00	1,72	1,74	
Prom.	47,1	43,6	130,9	50,5	131,8	35,9	354,5	494,5	323,9	-	0,03	0,00	1,72	1,74	
Tiempo d	Corriente influente						Corriente efluente								
	P _t mg/l	P-PO ₄ mg/l	N-NH ₄ mg/l	Mg ²⁺ mg/l	Ca ²⁺ mg/l	K ⁺ mg/l	P _t mg/l	P-PO ₄ mg/l	N-NH ₄ mg/l	Mg _t mg/l	Mg ²⁺ mg/l	Ca _t mg/l	Ca ²⁺ mg/l	K _t mg/l	K ⁺ mg/l
0,0	-	41,9	128,8	49,5	134,5	36,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0,2	-	41,5	130,6	49,9	129,4	35,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0,9	-	41,5	125,2	48,5	127,9	34,9	12,9	8,0	113,5	39,1	37,1	79,3	63,0	36,9	35,8
1,2	-	49,0	128,2	50,5	124,0	34,6	13,4	7,3	118,7	39,7	38,2	79,9	68,0	36,2	35,6
2,0	-	41,7	132,1	50,9	129,9	36,7	14,7	7,0	125,8	40,1	39,2	81,3	72,7	36,1	35,5
2,2	-	43,6	130,3	48,5	130,0	35,0	14,0	7,8	127,4	41,0	40,4	84,8	74,6	36,8	36,3
2,9	-	41,7	127,7	50,6	133,4	34,6	13,8	7,3	123,1	40,7	39,8	81,1	71,0	35,4	36,2
Prom.	46,4	43,0	129,0	49,8	129,9	35,3	14,0	7,3	123,7	40,4	39,4	81,8	71,6	36,1	35,9

Tabla 7.41 Resultados del ensayo R17 (ALC_P medida como mgCaCO₃/l)

Ensayo R18															
Tiempo d	Solución alimento									Sol Mg	Caudales				
	P _t mg/l	P-PO ₄ mg/l	N-NH ₄ mg/l	Mg ²⁺ mg/l	Ca ²⁺ mg/l	K ⁺ mg/l	ALC _P mg/l	SST mg/l	SSV mg/l	Mg ²⁺ mg/l	Q _{NaOH} l/h	Q _{Mg} l/h	Q _{alim} l/h	Q _{ef} l/h	
0,0	-	45,7	98,0	62,4	119,1	69,4	-	-	-	743,9	-	-	-	-	
0,1	-	45,7	99,9	60,0	119,5	66,2	-	-	-	743,9	-	-	-	-	
0,8	-	46,2	101,3	59,8	119,1	68,5	-	-	-	743,9	0,04	0,00	1,72	1,76	
1,2	-	44,4	101,4	58,9	118,9	70,5	-	-	-	743,9	0,04	0,00	1,72	1,76	
1,9	-	44,0	102,8	60,1	113,8	67,7	-	-	-	743,9	0,03	0,00	1,72	1,76	
2,1	-	44,6	100,1	60,4	114,9	64,0	-	-	-	743,9	0,03	0,00	1,72	1,76	
2,9	-	46,6	102,1	60,5	111,3	69,3	-	-	-	743,9	0,03	0,00	1,73	1,76	
Prom.	55,8	45,3	100,8	60,3	116,6	67,9	386,8	364,0	248,1	743,9	0,03	0,00	1,72	1,76	
Tiempo d	Corriente influente						Corriente efluente								
	P _t mg/l	P-PO ₄ mg/l	N-NH ₄ mg/l	Mg ²⁺ mg/l	Ca ²⁺ mg/l	K ⁺ mg/l	P _t mg/l	P-PO ₄ mg/l	N-NH ₄ mg/l	Mg _t mg/l	Mg ²⁺ mg/l	Ca _t mg/l	Ca ²⁺ mg/l	K _t mg/l	K ⁺ mg/l
0,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0,8	-	45,2	99,2	58,5	116,6	67,1	20,6	10,5	84,0	49,5	49,4	66,1	51,2	66,7	66,0
1,2	-	43,4	99,3	57,6	116,4	69,0	21,5	9,7	88,3	60,3	50,3	136,2	50,1	64,3	67,2
1,9	-	43,2	100,8	58,9	111,6	66,4	19,7	8,9	82,4	59,0	50,4	107,0	50,7	68,0	63,9
2,1	-	43,7	98,2	59,2	112,6	62,8	20,8	9,1	87,9	56,6	51,1	94,0	50,5	69,7	62,1
2,9	-	45,9	100,4	59,5	109,5	68,1	21,8	9,9	86,1	55,0	52,2	106,3	53,4	68,6	67,9
Prom.	54,7	44,3	99,6	58,7	113,3	66,7	20,9	9,4	86,2	57,7	51,0	110,9	51,2	67,5	65,4

Tabla 7.42 Resultados del ensayo R18 (ALC_P medida como mgCaCO₃/l)

7.4. NOMENCLATURA

$\%P_{MAP}$	Porcentaje del fósforo precipitado que está en forma de estruvita
ACP	Fosfato cálcico amorfo
ALC _P	Alcalinidad parcial
C	Concentración
Ca/Mg	Relación molar Ca/Mg en la solución influente al reactor
Ca/P	Relación molar Ca/P en la solución influente al reactor
Ca/P _{sólido}	Relación molar Ca/P en el sólido formado
d(0,1)	Percentil diez de la distribución de tamaños de partícula
D[4,3]	Diámetro medio de la distribución de tamaños de partícula
$\Delta_{eficiencias}$	Diferencia entre la eficiencia de precipitación y la de recuperación para un mismo ensayo
EDAR	Estación depuradora de aguas residuales
HAP	Hidroxiapatita
IS	Índice de saturación
K _{sMAP}	Producto de solubilidad de la estruvita
MAP	Estruvita
Mg	Magnesio
Mg/P	Relación molar Mg/P en la solución influente al reactor
N/P	Relación molar N/P en la solución influente al reactor
NH ₄	Amonio
N-NH ₄	Nitrógeno amoniacal
P	Fósforo
P _{MAP}	Fósforo precipitado como estruvita
PO ₄	Fosfato
P-PO ₄	Fósforo como ortofosfato
P _{prec Ca}	Fósforo precipitado con calcio
E. Prec	Eficiencia de precipitación de fósforo
Q	Caudal volumétrico
E. Rec	Eficiencia de recuperación de fósforo
SST	Sólidos suspendidos totales
SSV	Sólidos suspendidos volátiles
TRH	Tiempo de retención hidráulico

Subíndices

alim	Solución alimento
in	Corriente influente al reactor
ef	Corriente efluente del reactor

t	Total
prec	Precipitado
cal	Calculado
med	Medido experimentalmente

Superíndices

cal	Calculado
med	Medido experimentalmente

7.5. IMÁGENES DE LA PLANTA PILOTO DE CRISTALIZACIÓN



Figura 7.1 Vista general de la planta piloto de cristalización



Figura 7.2 Vista frontal del reactor de cristalización

