

<b>1. INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>3</b>
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
<b>1.9.</b>	<b><i>Estruvita</i></b> .....	<b>55</b>
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
<b>2.</b>	<b>OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO .....</b>	<b>67</b>
<b>3.</b>	<b>ESTUDIO DE LA PRECIPITACIÓN DE ESTRUVITA EN UN REACTOR DE TANQUE AGITADO .....</b>	<b>71</b>
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 <sub>4</sub> , N-NH <sub>4</sub> y Mg <sup>2+</sup> .....	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 <sup>2+</sup> .....	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
<b>4.</b>	<b><i>ESTUDIO DE LA PRECIPITACIÓN Y RECUPERACIÓN DEL FÓSFORO DE LOS SOBRENADANTES GENERADOS EN UNA PLANTA DE DIGESTIÓN ANAEROBIA</i></b> .....	<b>167</b>
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 $\text{Ca}^{2+}$ .....	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
<b>5. DESARROLLOS FUTUROS.....</b>	<b>221</b>
<b>6. BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>225</b>
<b>7. ANEJO .....</b>	<b>239</b>
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