



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

ESCUOLA TÉCNICA SUPERIOR
DE INGENIEROS DE CAMINOS,
CANALES Y PUERTOS



VNIVERSITAT
DE VALÈNCIA

Recuperación de fósforo en forma de estruvita a partir de la orina y el agua de mar

Máster en Ingeniería Ambiental

Autor: Lapeña Muñoz, Abel.

Promoción: 2013-14

Director: Barat Baviera, Ramón.

Codirector: Bouzas Blanco, Alberto.

ÍNDICE GENERAL

1.- INTRODUCCIÓN.....	11
1.1 El problema del P en la actualidad y el P en las aguas	13
1.2 Recuperación del fósforo en aguas residuales.	19
1.2.1 Cristalización de estruvita	21
1.2.2 Descripción del proceso de cristalización	23
1.3 Costes de la recuperación de P en aguas residuales.	27
1.4 Recuperación del P en una corriente de orina: Estado del arte	29
2. ANTECEDENTES: ENSAYOS DE RECUPERACIÓN DE P EN LA ORINA UTILIZANDO MgCl ₂ COMO FUENTE DE Mg	33
2.1 Resultados de los experimentos realizados	35
2.2 Conclusión de los resultados obtenidos utilizando MgCl ₂ como fuente de Mg.	36
3. OBJETIVOS	37
4. MATERIALES Y MÉTODOS.....	39
4.1 Descripción del reactor de cristalización	39
4.2 Métodos analíticos	43
4.3 Caracterización de las soluciones empleadas	46
4.4 Procedimiento experimental	49
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	53
5.1 Ensayo E1 AM	54
5.2 Ensayo E2 AM	62

5.3	Ensayo E3 AM	70
5.5	Imágenes de microscopía electrónica	79
6.	CONCLUSIONES.....	83
7.	BIBLIOGRAFÍA.....	85

Índice de Ilustraciones

Ilustración 1. Producción global de rocas fosfáticas.....	15
Ilustración 2. Velocidad de nucleación frente a sobresaturación.....	25
Ilustración 3. Experimentos realizados por el grupo de investigación Calagua.....	33
Ilustración 4. Esquema del reactor de precipitación.....	40
Ilustración 5. Disposición del reactor, bombas, sondas y conexión al PC.....	40
Ilustración 6. Reactor de precipitación y elementos auxiliares necesarios.....	41
Ilustración 7. Evolución del fósforo en el ensayo E1 AM.....	56
Ilustración 8. Evolución del Calcio y Magnesio en el ensayo E1 AM.....	57
Ilustración 9. Eficiencias de precipitación y recuperación en el ensayo E1 AM.....	58
Ilustración 10. Evolución de los sólidos del reactor E1 AM.....	59
Ilustración 11. Evolución de sólidos acumulados E1 AM.....	60
Ilustración 12. Moles eliminados por litro de orina, (mM/l), E1 AM.....	61
Ilustración 13. Evolución del fósforo en el ensayo E2 AM.....	64
Ilustración 14. Evolución de los iones Calcio y Magnesio ensayo E2 AM.....	65
Ilustración 15. Evolución de la eficiencia de precipitación y recuperación del ensayo E2 AM.....	66
Ilustración 16. Evolución de los sólidos del reactor E2 AM.....	67
Ilustración 17. Evolución de la acumulación de sólidos en E AM2.....	68
Ilustración 18. Moles eliminados por litro de orina en E2 AM, (mmol/l).....	69
Ilustración 19. Evolución fosforo ensayo E3 AM.....	71
Ilustración 20. Evolución de los iones Calcio y Magnesio en el ensayo E3 AM.....	72

Ilustración 21. Evolución de las eficiencias de precipitación y recuperación del ensayo E3 AM.....	73
Ilustración 22. Evolución de los sólidos del reactor del ensayo E3 AM	74
Ilustración 23. Evolución de la acumulación de sólidos en E3 AM	75
Ilustración 24. Moles eliminados por litro de orina E3 AM, (mmol/l)	76
Ilustración 25. Cristales estruvita del ensayo E1 AM.....	79
Ilustración 26. Cristales estruvita E1 AM en la zona de reacción.	79
Ilustración 27. Cristales de estruvita en Zs AM1	80
Ilustración 28. Crecimiento amorfo AM1 Zr.....	80
Ilustración 29. Mapping calcio AM1 Zr.	80
Ilustración 30. Mapping magnesio AM1 Zr.....	81
Ilustración 31. Mapping fósforo amorfo AM1 Zr.....	81
Ilustración 32. Estructura cristalina de la estruvita	81
Ilustración 33. Cristal de estruvita AM1	82
Ilustración 34. Mapping de P en AM1	82

Índice de Tablas

Tabla 1. Producción de rocas fosfáticas 1999, FAO	14
Tabla 2. Producción, consumo y proyección de rocas fosfáticas, 2010-17.....	16
Tabla 3. Precipitados con fosfatos.	20
Tabla 4. Propiedades de la estruvita.....	22
Tabla 5. Parámetros de operación ensayados con $MgCl_2$ como fuente de Mg.....	34
Tabla 6. Eficiencias de los ensayos realizados por grupo Calagua con $MgCl_2$	35
Tabla 7. Concentraciones de orina sintética	46
Tabla 8. Concentración de iones en agua de mar de la costa valenciana	47
Tabla 9. Parámetros operacionales experimentos E1 AM, E2 AM y E3 AM.....	49
Tabla 10. Condiciones iniciales del Ensayo E1 AM.....	54
Tabla 11. Concentración de P, N, Ca y Mg a la entrada y salida del reactor E1 AM. ..	55
Tabla 12. Condiciones del ensayo E2 AM.....	62
Tabla 13. Concentraciones medias de P y N a la entrada y salida del reactor, E2 AM.	63
Tabla 14. Condiciones del ensayo E3 AM.....	70
Tabla 15. Concentraciones medias a la entrada y salida del reactor del ensayo E3 AM	70
Tabla 16. Resumen ensayos AM	77

Índice de Ecuaciones

Ecuación 1. Tiempo de retención hidráulico.....	50
Ecuación 2. Eficiencia de precipitación	51
Ecuación 3. Eficiencia de recuperación.....	52

1.- INTRODUCCIÓN.

En primer lugar se ha de comenzar resaltando la importancia de un simple elemento como es el fósforo (P), un nutriente limitante en muchísimos ecosistemas. Por ello es fundamental para la vida y para que la cadena trófica siga su curso. Junto con el nitrógeno (N) es un elemento clave en el desarrollo de la vida, pues sin estos dos elementos la vida tal y como la conocemos sería imposible.

Como se ha comentado, la cadena trófica requiere de un aporte de energía de un nivel al siguiente con las respectivas pérdidas energéticas, cercanas al 90%, es decir sólo se transfiere un 10% de un escalón al siguiente. Partiendo de esta base podemos pensar que al depender de la producción primaria llevada a cabo por el reino vegetal, necesariamente se necesita luz solar para realizar la fotosíntesis. Además de esta energía estos organismos necesitan nutrientes, nitrógeno y fósforo son los más importantes por ello se denominan macronutrientes y otro grupo de elementos que los necesitan en menos cantidad llamados micronutrientes como pueden ser hierro, potasio, magnesio, sodio, calcio, sílice, azufre, zinc entre otros.

Dado que el fósforo se encuentra entre los esenciales para la vida, en los cultivos vegetales realizados por el hombre se hace necesario añadir abonos ricos en fósforo, nitrógeno y el resto de micronutrientes para aumentar la producción y así satisfacer las necesidades que demanda la población. Además de los cultivos vegetales la mayor parte de ecosistemas terrestres requieren de una fuente de nutrientes, que de manera natural se proporciona cerrando el ciclo de la vida o con el ciclo biogeoquímico del elemento. En el caso del fósforo, este ciclo nos indica que la mayor parte de fósforo terrestre lo encontramos en la corteza formando parte de rocas fosfatadas, el cual se extrae para satisfacer la actual demanda mundial.

¿Por qué es el fósforo tan importante para la vida? Pues bien, una de nuestras formas rápidas de almacenamiento y producción de energía es en forma de ATP, adenosin trifosfato. Este compuesto se regenera en un ciclo bioquímico a nivel celular llamado fosforilación oxidativa, en el cual existe una transferencia de electrones entre otros compuestos, NADH y FADN, en la cadena de transporte electrónico que finalmente

utiliza un donador de electrones como el oxígeno. Aunque hay organismos especializados capaces de utilizar otros compuestos como donador de electrones, como el ión nitrato, sulfato...etc. A pesar de esta función fundamental el fósforo también forma parte especial de tejido óseo y dental, de la membrana celular al estar presente en los fosfolípidos, está presente en el ADN y ARN, está ligado íntimamente en el metabolismo energético, presente en sistemas de almacenamiento y regulación, por su función tampón intracelular, entre otras funciones.

1.1 El problema del P en la actualidad y el P en las aguas

El fósforo en concreto es un recurso no renovable y hoy en día no hay ningún elemento ni compuesto 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.

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 82%, el restante 18 % corresponde con usos industriales (Prud'homme 2010).

Los principales países productores de roca fosfática según FAO en el año 1999 son Estados Unidos, China, Marruecos y Rusia. Estos cuatro primeros producen el 72% de la producción mundial (ver Tabla 1). Un apunte importante es la alta producción de roca fosfática procedente del Sahara Occidental.

Tabla 1. Producción de rocas fosfáticas 1999, FAO

País	Producción (1 000 ton)	total (%)
United States of America	40 867	28.1
China	30 754	21.1
Morocco and Western	21 986	15.1
Russian Federation	11 219	7.7
Subtotal top four	104 826	72.0
Tunisia	8 006	5.5
Jordan	6 014	4.1
Brazil	4 301	2.9
Israel	4 128	2.8
South Africa	2 941	2.0
Syrian Arab Republic	2 084	1.4
Senegal	1 879	1.3
Togo	1 715	1.2
Subtotal top twelve	135 894	93.4
India	1 623	1.1
Algeria	1 093	0.8
Egypt	1 018	0.7
Mexico	955	0.7
Kazakhstan	900	0.6
Finland	734	0.5
Viet Nam	710	0.5
Christmas Island	683	0.5
Nauru	604	0.4
Iraq	415	0.3
Venezuela	366	0.3
Canada	350	0.3
Australia	145	0.1
Uzbekistan	139	< 0.1
Zimbabwe	124	< 0.1
Democratic People's	70	< 0.1
Sri Lanka	30	< 0.1
Peru	15	< 0.1
Colombia	4	< 0.1
World total	145 472	100.0

Source: Mew, 2000.

En la Ilustración 1 están representados los cuatro países principales productores de rocas fosfáticas así como el total de la producción mundial desde el año 1982 hasta 2010.

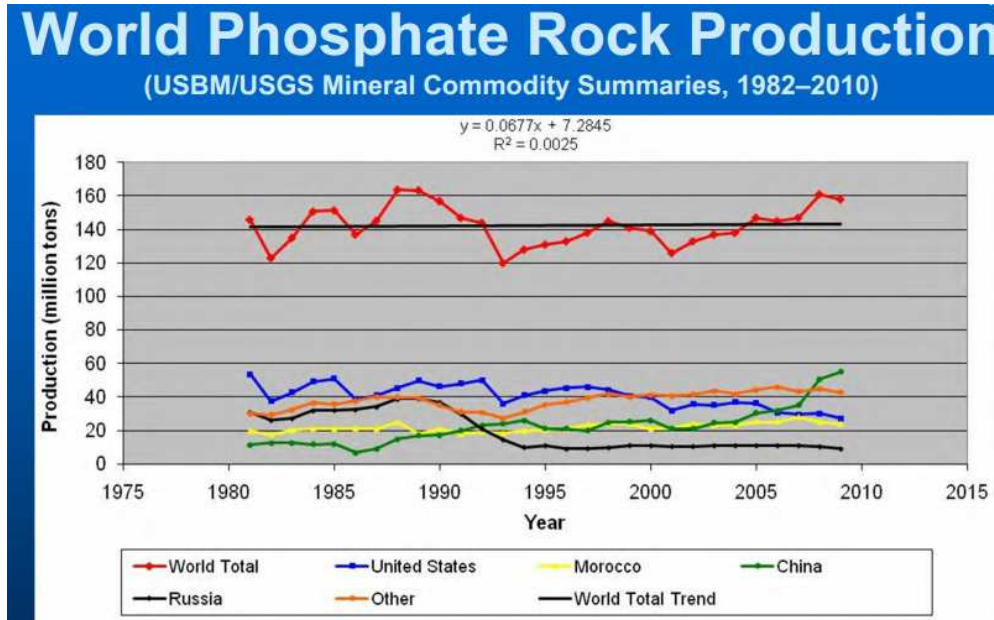


Ilustración 1. Producción global de rocas fosfáticas

Como análisis importante se produce un aumento de la producción de roca fosfática por parte de China y el resto de países y la disminución por parte de Estados Unidos. En cuando a la producción mundial la tendencia es a mantenerse en el tiempo con fluctuaciones entorno al 15% del total de la producción.

A continuación en la Tabla 2 se muestra la proyección desde el año 2010 hasta el 2017 de la producción y consumo de las áreas con más demanda del planeta. Se observa que todos los continentes excepto África y oriente medio van a tener exceso de P. Esto indica que producen más de lo que consumen, exportando al resto de países. Por otra parte se aprecia una reducción de la producción y consumo de P por parte de norte América, probablemente motivada por una disminución del uso de fertilizantes inorgánicos y la implantación de tecnologías que recuperan el P en sectores industriales como el tratamiento de aguas.

Tabla 2. Producción, consumo y proyección de rocas fosfáticas, 2010-17.

	PRODUCCION			CONSUMO			
	(10 ⁶ ton)			(10 ⁶ ton)			
	2010	2017	Growth (%)	2010	2017	Growth(%)	Surplus/Deficit
Europe	15.5	19.6	3.4	23.8	28.1	2.4	-8.5
Africa	46.7	47.6	0.3	26.9	30.5	1.8	17.1
North America	29.2	28.5	-0.4	32.1	31.3	-0.4	-2.8
Latin America	9.2	16.3	8.5	12.8	17.2	4.3	-0.9
Middle East	12.1	19.5	7.0	7.0	15.8	12.4	3.7
Asia-Pacific	68.3	84.6	3.1	78.2	93.2	2.5	-8.6
World	181.1	216.0	2.6	180.8	216.1	2.6	-0.1

Source: British Sulfur Consultants, Phosphate Rock, 10 Year Outlook Report. Growth based on 2010-2017 annual growth rate

Desde hace muchos años la mayor parte de los ríos y lagos que tienen contacto directo con la actividad humana, sea del tipo que sea, sufren problemas de eutrofización en mayor o menor medida. 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 planctónicas. 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.

Esto ocurre porque los micronutrientes necesarios para la vida (N y P, los más importantes) están muy presentes en la mayor parte de vertidos ligados a la actividad humana. 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.

Las fuentes de P en 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 Recuperación del fósforo en aguas residuales.

El tratamiento convencional de aguas residuales va encaminado a la eliminación del P presente en el agua a tratar. Esto es así porque el P en ecosistemas acuáticos es nutriente limitante y pequeñas concentraciones de este en agua pueden provocar eutrofización u otros problemas ambientales.

En los últimos años se han realizado multitud de estudios donde demuestran que, dada la necesidad de utilizar P en la agricultura moderna, las reservas terrestres de rocas fosfáticas disminuirán progresivamente y no se podrá satisfacer las necesidades de P. Ante este grave problema y desde hace ya algunos años se están llevando a cabo líneas de investigación y experimentos en laboratorio encaminados a recuperar fósforo en diferentes corrientes de aguas residuales, purines, orina...etc

La recuperación de P en aguas residuales es muy importante ya que los usos industriales y domésticos que llevamos a cabo en nuestra vida cotidiana producen altas concentraciones de P como residuo, que suelen estar entorno a 10 mgPT/l. Dicho esto, el P en aguas residuales se clasifica como soluble/ suspendido, orgánico/ inorgánico y ortofosfatos/ polifosfatos si están en forma soluble.

Esta recuperación es muy importante en corrientes de agua con altas concentraciones de P. Dichas corrientes se dan precisamente en algunos procesos presentes en el tratamiento de aguas residuales. Estas Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales (EDAR) eliminan materia orgánica, N y P, mediante microorganismos heterótrofos y autótrofos en procesos complejos que no será descrito en este trabajo. Las corrientes que mayor concentración de P poseen son las procedentes de los sobrenadantes y escurridos de procesos de espesado y deshidratación de fango, por concretar dentro de la línea de fangos, que tienen presentes altas cantidades de P, N y donde a menudo se dan procesos de precipitación no controlados.

La recuperación del P se realiza mediante precipitación química. Para ello se necesitan las condiciones necesarias que requiere cada precipitado. Los precipitados de fosfato que pueden producirse son diversos.

En la recuperación de fósforo el precipitado que se busca es la estruvita. Este precipitado contiene amonio (NH_4) y magnesio (Mg) además de fósforo. Con ello se consigue recuperar al mismo tiempo P y N. De este modo de la cantidad de nutrientes que entran en la EDAR se pueden recuperar una parte importante de ellos. En la Tabla 3 se observan los principales precipitados de fosfato y su fórmula química.

Tabla 3. Precipitados con fosfatos.

PRECIPITADO	FORMULA QUIMICA
Estruvita	$\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Newberita	$\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Fosfato cálcico amorfo	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
Hidroxiapatita	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH} + x\text{H}_2\text{O}$
Variscita	AlPO_4
Estrengita	FePO_4
Vivianita	$\text{Fe}(\text{PO}_4)_2$

Otra de las ventajas de recuperar P en forma de Estruvita es que contiene una fuente de Mg además de N y P. Gracias a ello se puede aplicar como fertilizante de manera directa y cubrir las demandas de P, N y Mg que se necesitan. Con ello el ciclo del P se modificaría de manera directa y se produciría una recirculación del mismo, sin sobreexplotar los yacimientos de rocas fosfáticas.

Para que la recuperación de P fuese más efectiva convendría realizar una separación de las corrientes de aguas residuales en dos, una de ellas únicamente de orina y otra que contenga el contenido restante. De este modo obtendríamos una corriente de orina con elevadas concentraciones de P y N, elementos constituyentes del

precipitado a formar. A este sistema de recogida de vertidos se le conoce como red separativa pero para ello deberían modificarse los sistemas actuales de alcantarillado.

En un futuro próximo o en nuevas edificaciones públicas o construcciones sostenibles donde se aplique el sistema de recuperación de P y N debería de ser necesario. Este sistema separativo es mucho más eficiente que el tradicional, pues los sólidos suspendidos formarían núcleos de precipitación no deseados y los sólidos formados estarían muy contaminados. Algo similar ocurriría con la materia orgánica disuelta, formarían coloides donde podría precipitar otro elemento no deseado y lo que es más importante existiría un crecimiento de la biomasa asociada a la eliminación de la materia orgánica (M.O.) que cambiaría por completo las condiciones óptimas y constantes que se necesitan para conseguir la precipitación.

1.2.1 Cristalización de estruvita

La estruvita fue descrita por primera vez en 1845, cuando se encontró en los sistemas de alcantarillado de Hamburgo. Es un mineral que pertenece al grupo de los ortofosfatos, cuya fórmula general es $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. La estruvita es un compuesto de magnesio, amonio y fosfato con una relación molar 1:1:1, normalmente unido a seis moléculas de agua (ver **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**). Los cristales tienen una estructura ortorrómbica (Abbona y Boistelle, 1979) y, a simple vista, son blancos y brillantes. Físicamente, la estruvita se disuelve poco en agua pero más fácilmente en soluciones ácidas (Bridger *et al.*, 1962). La estruvita es térmicamente inestable a temperaturas superiores a los 50°C, pudiendo perder parte o todas las moléculas de amonio y agua en función de la temperatura alcanzada. Cuando sólo le queda una molécula de agua, monohidratada, recibe el nombre de dittmarita (Wu y Bishop, 2004).

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.

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 recuperación de estos elementos en los efluentes de las estaciones depuradoras, así como su uso en agricultura. En la Tabla 4 se muestran las propiedades físico-químicas más importantes del mineral estruvita.

Tabla 4. Propiedades de la estruvita.

PROPIEDAD	DESCRIPCION
Nomenclatura química	Fosfato de magnesio y amonio hexahidratado (estruvita)
Fórmula química	$MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$
Aspecto	Cristales brillantes blancos (Bassett y Bedwell, 1933)
Peso molecular	245.43 g/mol
Densidad específica	1.711 g/cm ³
Solubilidad	Baja en agua: 0.018 g/100 ml a 25°C en agua. Elevada en ácidos: 0.033 g/100 ml a 25°C en HCl 0.001 N y 0.178 g/100 ml a 25°C en HCl 0.01N.
Constante de solubilidad	$10^{-13.26}$ (Ohlinger <i>et al.</i> , 1998)

1.2.2 Descripción del proceso de cristalización

El proceso de cristalización está compuesto por dos etapas diferenciadas. En primer lugar está la etapa de nucleación, es el proceso de “nacimiento del cristal” y por ello condiciona el carácter de la cristalización posterior, seguido por la etapa de crecimiento, en la cual, como su propio nombre indica, los cristales aumentan de tamaño mientras la solución se encuentre sobresaturada (Mullin et al., 1993).

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. La homogénea corresponde a la formación de cristales en una solución completamente libre de otras partículas o superficies rugosas. En cambio la heterogénea ocurre cuando hay impurezas en el sistema, sustancias extrañas que disminuyen la energía libre necesaria para la formación del cristal, es decir, catalizan la nucleación para una sobresaturación dada (Mullin *et al.*, 1993; Mersmann *et al.*, 1995). 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. La velocidad de esta nucleación primaria depende de tres variables: temperatura, sobresaturación y tensión superficial.

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. Dentro de la nucleación secundaria se distinguen tres tipos:

- ✓ *Nucleación secundaria de contacto*, resultado directo del enfrentamiento entre partículas. Este tipo es generalmente depreciable en comparación con los otros tipos de nucleaciones secundarias.
- ✓ *Nucleación secundaria de superficie*, que corresponde a la formación de núcleos en la superficie de partículas ya presentes, sin necesidad de ninguna acción mecánica, aunque el cizallamiento del fluido y los impactos mecánicos pueden acelerarla.
- ✓ *Nucleación secundaria aparente*, no se trata realmente de una nucleación ya que no se crean núcleos como tal. Este tipo de nucleación aparece en soluciones que han sido sembradas previamente, cuando los cristales finos producidos por desgaste durante la preparación de la siembra se adhieren por electricidad estática a los cristales de siembra. Este último tipo de nucleación secundaria es el único que no depende ni de la sobresaturación ni de la velocidad de agitación.

El crecimiento del cristal tiene lugar una vez el núcleo, que se forma en la solución sobresaturada, ya es estable y de tamaño superior al tamaño crítico. El cristal alcanza un tamaño visible y sigue creciendo mientras la solución siga estando sobresaturada.

Los procesos de nucleación y crecimiento son procesos que ocurren simultáneamente compitiendo por el soluto disponible en la solución. No obstante la influencia de la sobresaturación sobre las velocidades de nucleación y crecimiento de los cristales es distinta. La velocidad de nucleación primaria es una función casi exponencial de la sobresaturación. En cambio, la nucleación secundaria y el crecimiento presentan funciones casi lineales. Dependiendo del grado de sobresaturación, las velocidades relativas de estos procesos pueden ser muy diferentes, influyendo así sobre el tamaño de partícula.

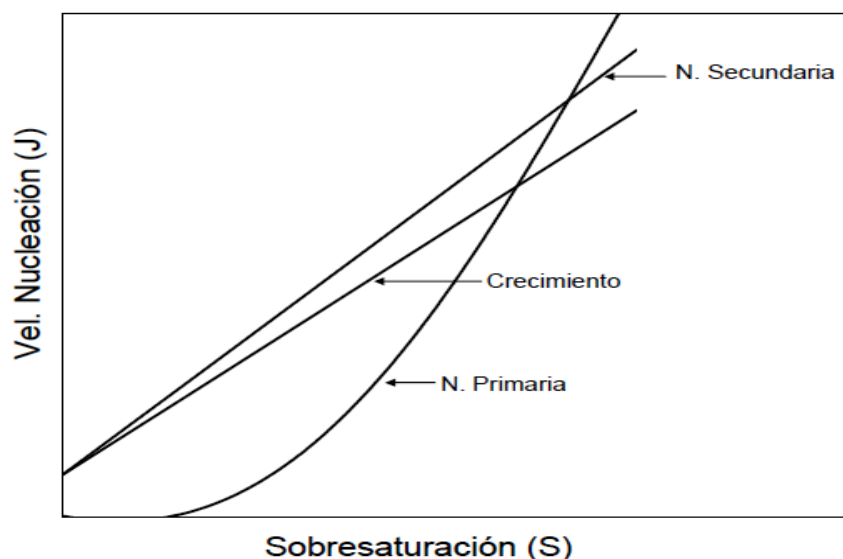


Ilustración 2. Velocidad de nucleación frente a sobresaturación

El pH es uno de los factores que más influyen en el proceso de cristalización ya que las actividades de los iones NH_4^+ y PO_4^{3-} están fuertemente influenciadas por el pH del medio. La precipitación de estruvita tiene lugar entre valores de 7 a 11 (Doyle y Parsons, 2002), con un mínimo de solubilidad a pH 9 (Münch y Barr, 2001; Nelson *et al.*, 2003) y una gran solubilidad a pH inferior a 5.5 (Doyle y Prsons, 2002). Por otro lado este parámetro influye en la morfología de los cristales. Matynia *et al.*, 2006, comprobaron que a medida que se aumentaba el pH de 8 a 11 el tamaño de los cristales de estruvita en soluciones sintéticas disminuía significativamente. Por tanto un cambio en el pH de operación puede provocar diferencias en el tamaño de cristales.

Otro parámetro que puede afectar a la cristalización de la estruvita es la temperatura. Este factor influye tanto en la constante de solubilidad como en la velocidad reacción (Durrant *et al.*, 1999; Aage *et al.*, 1997; Burns y Finlayson, 1982). Según estudios llevados a cabo por Aage *et al.* (1997) se incrementa la solubilidad con la temperatura. Este producto de solubilidad está unido al estado de saturación en la solución; a menor producto de solubilidad mayor saturación, por lo cual la precipitación de estruvita es más difícil de obtener a altas temperaturas (Le Corre *et al.*, 2006). Además este parámetro influye en el crecimiento del cristal, afectando a las dos etapas del crecimiento, la difusión y la integración en superficie (Le Corre *et al.*, 2006; Jones *et al.*, 2002).

Por otro lado se debe evitar la región de temperaturas en las cuales se ve favorecida la evaporación de amoniaco ya que se opera con corrientes con altas concentraciones de amonio.

1.3 Costes de la recuperación de P en aguas residuales.

El reciclado de fósforo (y también de otros nutrientes) presentes en el agua y fango residual requiere esfuerzos tanto en el ámbito técnico como en el económico (Dockhorn, 2009). Mientras que la viabilidad técnica de los procesos de recuperación de fósforo ha sido ampliamente estudiada (Shimamura et al. 2003; de-Bashan y Bashan 2004; Elliott y O'Connor, 2007; Pastor, 2008; Zhi-Long et al. 2010; entre otros), las contribuciones en el ámbito de la viabilidad económica son mucho más limitadas (Paul et al. 2001; Jeanmaire y Evans 2001; Shu et al. 2006; Berg et al. 2006; Dockhorn 2009).

En este sentido, se estima que los costes asociados a la recuperación del fósforo contenido en las corrientes residuales están comprendidos entre 2 €/kg P y 8 €/kg P en función de las condiciones de operación en las que se lleve a cabo el proceso (Dockhorn, 2007; Schaum, 2007). Por otra parte, el precio de venta de la roca fosfática en Estados Unidos está en torno a 35 – 50 \$/t (U.S Geological Survey Home Page) dependiendo de la pureza de la misma. Estos valores muestran que en la actualidad no existen incentivos económicos para la implementación de tecnologías para la recuperación de fósforo en el sector de las aguas residuales ya que, desde el punto de vista de los costes, para la industria de los fertilizantes continúa siendo más rentable usar como materia prima la roca fosfática.

Sin embargo, es importante recordar que la recuperación del fósforo presente en las aguas residuales genera importantes beneficios ambientales ya que previene la eutrofización en el medio receptor del efluente e incrementa la disponibilidad de un recurso no renovable. Cuando se analiza la viabilidad económica de proyectos con efectos ambientales es muy importante no considerar sólo los costes y beneficios internos sino también las externalidades ambientales derivadas (Hernández et al. 2006). Sin embargo, la realización de estudios de viabilidad económica que tengan en cuenta los impactos ambientales es una tarea muy compleja ya que la mayoría de estos beneficios y costes no tienen un precio regulado por el mercado (Hernández-Sancho et al. 2010).

En este contexto, a partir de un trabajo pionero desarrollado por Färe et al. (1993), y sucesivos desarrollos (Färe y Grosskopf, 1998; Färe et al. 2001 and Färe et al. 2006) en el marco de los estudios de eficiencia, surge una corriente de investigación que pretende aportar una metodología de valoración de los llamados outputs no deseables, carentes de mercado. Haciendo uso del concepto de función distancia direccional, se logra calcular un precio sombra para aquellos bienes derivados de actividades humanas y productivas (residuos sólidos, agua residual, etc.) para los que el mercado no otorga ningún valor y que cuentan con importantes efectos medioambientales.

Es importante destacar que los llamados outputs no deseables pueden ser considerados como externalidades ambientales negativas asociadas a un proceso de producción en el sentido de que pueden convertirse en daño ambiental en caso de que fueran gestionados de manera incorrecta (Hernández et al. 2010). El tratamiento de aguas residuales es un proceso productivo en el que junto con el agua tratada se obtienen una serie de outputs no deseables o contaminantes entre los que se incluye el fósforo. El precio sombra de este contaminante es equivalente al daño ambiental evitado.

Otra de las ventajas económicas de la recuperación de P en forma de estruvita es la reducción del coste en reactivos para precipitar ortofosfatos metálicos. Cada vez los límites de vertidos son más exigentes y ello nos lleva a ser más eficientes en cuanto al tratamiento de agua. Esto conlleva a un coste cada vez mayor para cumplir las exigencias de vertido, de modo que la recuperación se hace cada vez más necesaria al reducir por un lado el coste en reactivos y producir un subproducto con unos beneficios económicos y sociales.

1.4 Recuperación del P en una corriente de orina: Estado del arte

La recuperación de P en forma de estruvita en las EDAR se debe realizar separando el fluente en dos corrientes a la entrada de planta ya que los desechos 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).

Desde hace ya varios años se están realizando experimentos de precipitación química controlada, en reactores diseñados para ello. Hasta el momento se han realizado diversos estudios sobre la posibilidad de recuperar el fósforo presente en las aguas residuales, fundamentalmente como hidroxapatita 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.

Uno de los tipos de reactores más empleados ha sido el 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 del 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 ($\sim 80\%$ 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).

Los estudios realizados para la obtención de estruvita mediante cristalización del fósforo y el amonio contenidos en la orina se basan fundamentalmente en ensayos en discontinuo tanto con orina real como sintética (Rotentalp *et al.*, 2007a; 2007b; 2010; Wilsenach *et al.*, 2007; Tilley *et al.*, 2008; Etter *et al.*, 2011; Kemacheevakul *et al.*, 2011; Xu *et al.*, 2011). El número de estudios en reactores en continuo es menor,

habiendo sido realizados todos a escala de laboratorio en reactores de menos de 2 L (Rotentalp *et al.*, 2007b; 2010; Wilsenach *et al.*, 2007).

Para poder implantar el proceso de cristalización de fósforo a partir de las corrientes de aguas amarillas a escala industrial es necesario realizar estudios a mayor escala, teniendo en cuenta las características de dicha corriente, obtenida por la recogida selectiva de la orina producida.

Además de los reactivos y corrientes empleadas en el proceso de cristalización hay que evaluar todos los factores de operación a tener en cuenta a la hora de operar el proceso. Las principales variables a tener en cuenta son el tiempo de retención hidráulico, el pH en la zona de reacción, la velocidad de agitación y la relación molar Mg:P

En el proceso de cristalización de estruvita a partir de la orina hay que tener en cuenta la presencia de otros iones, aparte del magnesio, fosfato y amonio. Esto conlleva una posible precipitación de los iones que nos interesan en forma de otros compuestos distintos a la estruvita, reduciéndose por tanto el rendimiento del proceso. Los iones implicados en estos procesos de precipitación paralelos son magnesio, calcio, hierro, aluminio, amonio, fosfatos y carbonatos.

La presencia de iones magnesio influye en la formación de fosfatos cálcicos, de igual modo que la presencia de iones calcio influye en la formación de precipitados de magnesio (Battistoni *et al.*, 1997). La presencia de magnesio afecta a la secuencia de precipitación de los fosfatos cálcicos reduciendo la solubilidad del ACP (fosfato de calcio amorfo) e incrementando, por tanto, el periodo de inducción para la formación de HAP (hidroxiapatita) (Boskey y Posner, 1974). Arvin (1983) y Abbona (1990) también señalaron que el paso de ACP a HAP queda inhibido cuando la relación Mg/Ca es superior a 4.

Además de la formación de fosfatos de calcio, en un estudio de Pastor (2008) se comprobó el impacto de los iones de calcio en la cristalización de estruvita ya que afectaban al tamaño, forma y pureza del producto formado. Al aumentar la concentración de calcio se reducía el tamaño del cristal y se inhibía la formación de estruvita, formándose una sustancia menos cristalina, amorfa. A una relación molar

Mg:Ca igual a 1:1 o superior, la formación de estruvita quedaba inhibida por la formación del fosfato cálcico amorfo (Le Corre *et al.*, 2005).

En cuanto a precipitados con Mg, tienen lugar a distintos intervalos de pH. La estruvita como se ha comentado precipita a pH 7-11 (Doyle y Parsons, 2002). La newberita, necesita altas concentraciones de magnesio y fosfato para precipitar y un pH inferior a 6 (Musvoto *et al.*, 2000). La bobierrita tiene una velocidad de formación muy lenta, del orden de días (Mamais *et al.*, 1994) y tiene lugar en soluciones a pH 6-9 (Mustovo *et al.*, 2000).

Como se ha comentado con anterioridad la mayor parte de estudios realizados en la recuperación de P en forma de estruvita utiliza como fuente de Mg cloruro de magnesio. En el experimento a realizar se va a utilizar como fuente de Mg agua de mar. Esto conlleva un ahorro en el coste de la recuperación ya que partimos de un recurso ilimitado. Este hecho implica la necesidad de acceder a agua marina y esto es sencillo en lugares próximos al mar como la zona del litoral mediterráneo.

Otro punto importante es la corriente de orina, en los experimentos que se van a realizar utilizaremos una corriente de orina sintética (Sh. El Rafie *et al.*). Los motivos por los que se va a utilizar esta corriente sintética son varios:

- La gran cantidad de microorganismos ya sea patógenos o no que pueden afectar al proceso de precipitación y que producirían efectos no deseados en un periodo breve de tiempo.
- La gran cantidad de orina que se necesitaría, para realizar experimentos continuos de laboratorio a nivel industrial.
- Sustancias tóxicas excretadas por los humanos que podrían afectar al proceso de precipitación de estruvita.

2. ANTECEDENTES: ENSAYOS DE RECUPERACIÓN DE P EN LA ORINA UTILIZANDO MgCl₂ COMO FUENTE DE Mg

La recuperación de P en forma de estruvita se ha estudiado durante estos últimos años. Como se ha comentado en el apartado anterior es necesario una fuente de Mg para precipitar estruvita (MgNH₄PO₄·6H₂O). Las concentraciones de Mg en la orina son insuficientes para que se produzca la precipitación de estruvita, esto conlleva que la relación molar Mg/P de 1:1 no se cumpla.

Como fuente de P y N en los experimentos, se utiliza una solución preparada en laboratorio similar a la orina, en el punto 4.3 se caracterizará.

Los estudios realizados por el grupo de investigación Calagua, se resumen en la Ilustración 3. En ella se resumen todos los experimentos realizados desde Junio 2012, con variaciones en los parámetros de control, especialmente en la concentración de la solución de magnesio y el tiempo de retención hidráulico (TRH).

nº	pH	Relación molar (Mg/P)	Concentración de magnesio (mgMg/l)	TRH reacción (h)	Rpm agitación
1	Sin control	0,9	3300	2,65	300
2	8,8	1			
3	8,5	0,9			
4		0,9	1400		
5	8,8	1	900	5,8	400
6		1,1			
7		1,2			
8		1	800	4,35	
9					
10					
11					
12					
13	1300				
14					
15					

Ilustración 3. Experimentos realizados por el grupo de investigación Calagua.

Del mismo modo se han ido variando ligeramente las relaciones molares Mg/P de entre 0.9 a 1.2, al observarse una eficiencia más alta en la relación molar de 1 los últimos ensayos se realizaron con ese valor. La velocidad de agitación se mantuvo en los primeros ensayos a 300 rpm pero en los últimos cinco se ha subido a 400.

La fuente de magnesio para que tenga lugar la cristalización de estruvita se adiciona con una segunda solución, cuya concentración en Mg^{2+} se fija antes del inicio de cada experimento. El reactivo empleado para la preparación de esta solución es el $MgCl_2$ y se han realizado ensayos a diversas concentraciones, entre 3000 y 800 mg Mg^{2+}/l . Este reactivo se emplea porque permite controlar de forma independiente el pH y la relación molar Mg/P.

Los ensayos de mayor interés para compararlos con los experimentos realizados con agua de mar son los últimos cinco, pues son los mismos parámetros que utilizaremos con agua de mar. Como resumen se muestra la Tabla 5.

Tabla 5. Parámetros de operación ensayados con $MgCl_2$ como fuente de Mg.

PARAMETROS	VALORES
pH	8.8
Mg/P	1
TRH reacción (horas)	4.35
Velocidad de agitación (rpm)	400
$[Mg^{2+}]$ (mg/l)	800 a 1300

Como se observa en la Tabla 5, se ha variado mucho la concentración de Mg de la solución añadida pero apenas se ha modificado la relación Mg/P, manteniéndose constante en torno a 1, factor donde se produce el punto óptimo de precipitación.

2.1 Resultados de los experimentos realizados

Tal y como se ha comentado en el anterior apartado, para el estudio de la recuperación de fósforo de las aguas amarillas mediante la cristalización de estruvita se han llevado a cabo diferentes ensayos modificando las condiciones de operación: pH, relación molar Mg/P de la solución influente, concentración de magnesio en la solución y tiempo de retención hidráulico. Para poder comparar los resultados experimentales se calcula en cada uno de los ensayos dos tipos de eficiencias en base al fósforo precipitado y recuperado.

Los ensayos realizados por el grupo de investigación Calagua que se compararan con los realizados con agua de mar son los ensayos E11, E12, E13 y E14.

En la Tabla 6 se muestra la eficacia de precipitación, recuperación y el diámetro medio de partícula de los ensayos E10 al E14 del grupo Calagua.

Tabla 6. Eficiencias de los ensayos realizados por grupo Calagua con MgCl₂

	Eficiencia precipitación	Eficiencia recuperación	Diámetro medio D[3,4] (µm)
Ensayo 10*	87,1	86,1	471
Ensayo 11	88,8	86,2	310
Ensayo 12	86,1	83,0	302
Ensayo 13	91,8	88,3	118
Ensayo 14	89,8	87,8	108

El ensayo E10 no se va a comparar con los de agua de mar pero se conserva como referencia a TRH de 5,8 horas.

2.2 Conclusión de los resultados obtenidos utilizando $MgCl_2$ como fuente de Mg.

Como las condiciones de los experimentos E13-E15 son de las mismas características que los realizados con agua de mar, las conclusiones que se extraen de estos experimentos son comparables con las que se extraen de aquellos que utilizan agua de mar. Como la única variable es la fuente de magnesio, las diferencias entre los ensayos E1 AM, A2 AM, E3 AM y los del grupo Calagua serán atribuidas a este factor.

Las conclusiones de los ensayos con $MgCl_2$ como fuente de Mg son:

- A mayor TRH más grandes son los cristales. Entre los de igual TRH disminuye el tamaño cuando se inicia la recirculación, y depende del tiempo en el que el proceso está en marcha.
- El proceso de puesta en marcha del sistema es importante para evitar una sobresaturación inicial elevada, lo cual produce la formación de cristales muy pequeños y desfavorece la formación de cristales óptimos de estruvita.
- En los ensayos realizados se ha obtenido un rendimiento adecuado de recuperación de fósforo (aproximadamente del 90%) principalmente en forma de estruvita.

3. OBJETIVOS

El objetivo general de este trabajo de fin de máster consiste en estudiar la recuperación de P en forma de estruvita a partir de una corriente de orina sintética y utilizando agua de mar como fuente de magnesio. Hay muchos estudios de recuperación de P en forma de estruvita pero la mayoría de ellos utilizan soluciones preparadas como fuente de Mg. En este trabajo se van a evaluar los resultados obtenidos al utilizar agua de mar como fuente de Mg. En los ensayos que se van a realizar se utilizarán los mismos parámetros de control que los anteriores estudios que llevados a cabo por el grupo de investigación Calagua.

Para llevar a cabo este objetivo será necesario:

- Estudiar la precipitación de estruvita a escala piloto a partir de soluciones de orina preparadas en el laboratorio y agua de mar.
- Estudiar la influencia de las relaciones molares Mg/P de las soluciones influyente en la precipitación de estruvita.
- 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 electrónico.
- Analizar el resultado del cambio de fuente de Mg en la precipitación de estruvita, tamaño de cristales, forma etc.

4. MATERIALES Y MÉTODOS

4.1 Descripción del reactor de cristalización

Para llevar a cabo el estudio de cristalización de estruvita a partir de las corrientes de aguas amarillas se dispone de una planta demostración compuesta por un reactor de cristalización de tanque agitado equipado con dos bombas peristálticas (para la dosificación de la solución alimento y la solución magnesio) y una bomba de membrana (para la solución de hidróxido sódico usada para el control del pH).

Los reactivos se introducen en el reactor a través de tubos de acero inoxidable de longitud suficiente como para producir la descarga en la parte inferior del reactor (zona de reacción). Además dispone de dos balanzas para el registro en continuo del peso de las garrafas que contienen las soluciones de magnesio e hidróxido sódico que entran al reactor. Mediante la variación del peso con el tiempo y la densidad de las soluciones se obtiene el caudal de ambas corrientes entrada. Se emplea una balanza Ohaus Navigator, modelo N1D110, de capacidad 4100 g y una balanza A&D, modelo G32K, de 31 kg de capacidad. Ambas balanzas cuentan con una interfase bidireccional RS-232 para la comunicación con el ordenador donde se registran las pesadas. La planta dispone de un agitador de acero inoxidable tipo TT de la compañía Mixel®, de hélices de flujo axial equipado con tres álabes de 90 mm acoplado a la tapa superior.

Para el seguimiento de los ensayos el reactor está equipado con electrodos de conductividad, temperatura y pH. El electrodo de pH empleado es de la marca Fisher Bioblock Scientific, y lleva integrada una sonda de temperatura tipo Pt1000. La sonda de conductividad es de la marca Consort, modelo SK10B. Ambas sondas están conectadas a un Consort C3010, dispuesto de una conexión RS-232 para el intercambio de datos con el ordenador.

En la Ilustración 4 se muestra un esquema del reactor utilizado en los ensayos E1-E3 AM. Es un esquema donde se aprecian los elementos auxiliares necesarios como bombas, básculas, sondas, agitadores y el control llevado a cabo por el ordenador.

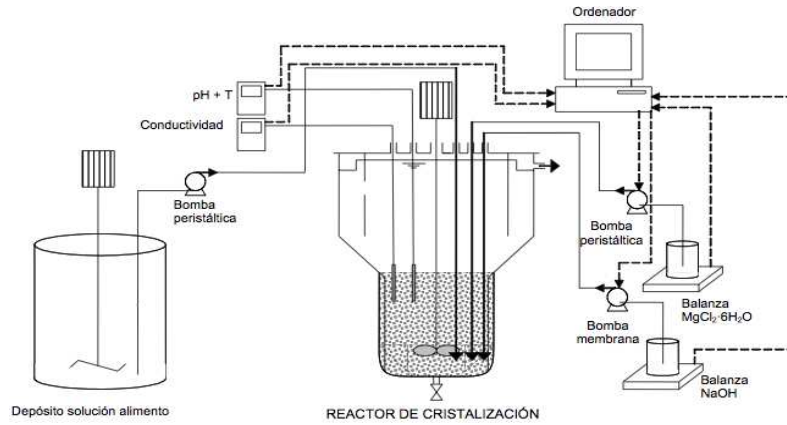


Ilustración 4. Esquema del reactor de precipitación.

La Ilustración 5 es una fotografía del reactor en continuo utilizado en los experimentos de recuperación de estruvita a partir de una corriente de orina sintética y utilizando agua de mar como fuente de Mg.



Ilustración 5. Disposición del reactor, bombas, sondas y conexión al PC.

La Ilustración 6 es una fotografía tomada del reactor de cristalización y todos los elementos auxiliares necesarios para la recuperación de estruvita. En ella se muestran los elementos de la ilustración 4.



Ilustración 6. Reactor de precipitación y elementos auxiliares necesarios.

El reactor de cristalización es de vidrio y está compuesto por dos partes, la zona inferior donde tiene lugar la reacción (4,95 L) y la superior o zona de sedimentación (17,9 L). 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. La zona de reacción tiene un diámetro de 150 mm y una altura de 280 mm. En ella hay cuatro deflectores para optimizar el mezclado y evitar la aparición de zonas muertas.

La parte inferior del reactor dispone de una válvula de salida para poder recoger el producto formado. En cuanto a las dimensiones de la zona de sedimentación, la altura de la parte cónica es de 75 mm y forma un ángulo de 45° con la zona de reacción. Y la parte recta superior tiene un diámetro de 300 mm y una altura de 210 mm.

En la parte superior se sitúa un rebosadero y un orificio de salida para el sobrenadante. La parte superior del reactor cuenta con una tapa con varios orificios donde se colocan tanto las sondas comentadas como los tubos de dosificación.

El software empleado para la adquisición de datos ha sido desarrollado por el grupo Calagua y obtiene, como se ha comentado, un registro continuo de los valores de pH, conductividad, temperatura y peso de las garrafas, así como del porcentaje de la frecuencia de impulsión de la bomba de hidróxido sódico.

4.2 Métodos analíticos

Para poder seguir la evolución del ensayo, se realizan diversas analíticas diarias tanto del alimento como de la muestra efluente. Los parámetros analizados son: pH y conductividad, alcalinidad, concentraciones de P-PO_4^{3-} , N-NH_4^+ y P_t , aparte de análisis mediante cromatografía iónica de las concentraciones de K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , N-NO_2^- , N-NO_3^- , SO_4^{2-} y medida diaria del caudal efluente. Adicionalmente también se realizan analíticas de las soluciones de magnesio para corroborar que la relación molar está en el valor deseado, así como la concentración de los iones comentados en el agua empleada para realizar la solución alimento (orina sintética). En cuanto a los sólidos formados, se recogen y se dejan secar sobre papel absorbente aproximadamente 48 horas a temperatura ambiente. Para caracterizarlos se analizan por difracción de rayos X, microscopía y distribución de tamaño de partículas.

❖ Determinación del Amonio:

La técnica utilizada para conocer la concentración de amonio está basada en el método del fenol (4500-NH₃-G) 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 577 nm.

• Determinación de Fosfatos:

La determinación de la concentración de fosfatos se realiza por el método del ácido ascórbico (4500-P F) descrito en 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 antimoniofosfomolibdato. 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

- **Determinación del fósforo total:**

La determinación del fósforo total requiere la conversión de todo el fósforo presente en ortofosfatos. Para ello se realiza una digestión previa de la muestra. Se añade peroxodisulfato potásico y ácido sulfúrico y se digiere durante dos horas a 150 °C. Una vez ya se encuentra todo el fósforo en forma de ortofosfatos se determinan por el método del ácido ascórbico (4500-P F) que se ha comentado anteriormente.

- **Determinación de la alcalinidad:**

La determinación de la alcalinidad se realiza mediante el método de valoración 2320 B del Standard Methods. Consiste en la valoración con HCl, de concentración conocida (0,1 N), de la muestra hasta valores de pH de 6,70, 5,90, 5,20 y 4,30 sucesivamente. Este proceso se realiza de forma automática mediante el equipo Titrino de Metrohm 716 DMS. La alcalinidad se obtiene mediante cálculos de equilibrio químico de las especies involucradas, teniendo en cuenta no sólo los carbonatos, sino también los fosfatos, el amonio y los sulfuros, que se presentan comúnmente como ácidos o bases débiles en el agua. El programa calcula la alcalinidad del carbonato como mg/l de CaCO₃.

- **Análisis por Difracción de rayos X:**

El análisis por difracción de rayos X se realiza en el Servicio de central de soporte a la investigación experimental de la Universidad de Valencia. El equipo empleado para la determinación es el Difractómetro de Rayos X BRUKER AXS D5005 (DRXP), el cual dispone de portamuestras automático que permite realizar análisis de rutina de hasta 40 muestras, tubo de ánodo de Cu, monocromador de haz difractado, detector de centelleo, rendijas automáticas y porta-muestras giratorio (15 - 120 rpm). Programa Diffrac plus 5.0. Con este equipo se obtienen unos difractogramas que se comparan con patrones conocidos para identificar los picos. Los patrones de estruvita que se utilizan para identificar las muestras son: 77-2303C y 15-0762.

- **Observación microscópica:**

La observación microscópica de los sólidos secos se realiza en un microscopio de campo claro con aumentos de 4x, 10x y 40x. Adicionalmente se está utilizando un microscopio electrónico de barrido de alto vacío con sistema de microanálisis EDAX, modelo XL 30 ESEM PHILIPS situado en el Servicio Central de Soporte a la Investigación Experimental de la Universitat de València.

- **Determinación de la distribución de tamaño de partículas:**

En cuanto a la determinación del tamaño de partículas de los sólidos, se realizan analíticas de los sólidos en la zona de reacción y del producto precipitado. Estos análisis se realizan en un servicio externo, IATA (Instituto de Agroquímica y tecnología de los alimentos, perteneciente al Consejo Superior de Investigaciones Científicas). El equipo empleado es el Mastersizer 2000 en vía húmeda, con un rango de trabajo entre 100 nm y 3 mm de tamaño de partícula.

- **Determinación de K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , $N-NO_2^-$, $N-NO_3^-$, SO_4^{2-} :**

Para poder determinar la concentración de estos iones en la muestra, se emplea un cromatógrafo iónico Metrohm IC 761 Compact compuesto por una columna de cationes modelo Metrosep C 4 150/4.0 y una de aniones modelo Metrosep A Supp 5 250/4.0. El análisis cromatográfico de una muestra también incluye la determinación de fosfatos, nitritos, nitratos y sulfatos, valores que sirven para corroborar los obtenidos por los métodos colorimétricos.

- ❖ **Determinación de la composición elemental: Mappingg.**

Para conocer la distribución de los elementos en las muestras se realiza un 'mappingg' o mapa de Rayos X de la misma. En todos los casos se comprueba la presencia de fósforo, magnesio, nitrógeno y calcio en los cristales formados.

4.3 Caracterización de las soluciones empleadas

La solución de orina sintética con la que se trabaja se ha establecido en base a la caracterización de aguas amarillas previamente realizada por el grupo de investigación Calagua. Con los resultados de dichas caracterizaciones se decide realizar una solución sintética cuya composición reproduce las características de la orina a los tres días de almacenamiento y con un factor de dilución de 1:4 (dilución que se alcanza en los sistemas de recogida según datos bibliográficos).

Se ha establecido este tiempo de hidrólisis, 3 días, ya que en ese momento la orina dispone de una relación molar N-NH₄/P de 4,5. La relación molar N-NH₄/P mínima necesaria para que tenga lugar la cristalización es 1:1, aunque se ha comprobado que una mayor relación mejora el proceso (Pastor *et al.*, 2008). Además el valor de pH a los tres días de hidrólisis se encuentra en torno a 9, el cual es un valor adecuado para llevar a cabo la cristalización. En la Tabla 7 se muestran las concentraciones de los diferentes iones en la orina sintética empleada:

Tabla 7. Concentraciones de orina sintética

ELEMENTO	CONCENTRACION
Ca ²⁺	26 mg Ca ²⁺ /l
Mg ²⁺	12 mg Mg ²⁺ /l
Na ⁺	742 mg Na ⁺ /l
K ⁺	295 mg K ⁺ /l
NH ₄ ⁺	327 mg N-NH ₄ ⁺ /l
PO ₄ ³⁻	180 mg P-PO ₄ ³⁻ /l
SO ₄ ²⁻	642 mg SO ₄ ²⁻ /l
Cl ⁻	837 mg Cl ⁻ /l

Como fuente de magnesio se utiliza agua de mar, por ello se ha llevado a cabo la caracterización de dos muestras de agua del Mar Mediterráneo. Para comprobar si existe una variación considerable entre diferentes áreas geográficas, la primera muestra analizada fue recogida en la Playa de la Malvarosa, en la ciudad de Valencia, y la segunda muestra fue de la Playa de Gandía.

En la Tabla 8 se muestran los resultados de la caracterización del agua de mar. Las concentraciones obtenidas en ambas muestras son similares en todos los parámetros. La concentración de mayor interés es la de magnesio

Tabla 8. Concentración de iones en agua de mar de la costa valenciana

ELEMENTO	1ª MUESTRA	2ª MUESTRA
pH	7.97 ± 0.01	7.93 ± 0.01
Conductividad (mS/cm)	53.63 ± 0.5	46.4 ± 0.7
Alcalinidad (mgCaCO ₃ /l)	106.97 ± 5.5	105.0 ± 7.2
NH ₄ ⁺ (mgN-NH ₄ ⁺ /l)	0.13 ± 0.02	< 0.02
PO ₄ ³⁻ (mgP-PO ₄ ³⁻ /l)	< 0,05	< 0.05
SO ₄ ³⁻ (mgSO ₄ ³⁻ /l)	2918 ± 204	2715 ± 127
NO ₂ ⁻ (mgN-NO ₂ ⁻ /l)	< 0.02	< 0.02
NO ₃ ⁻ (mgN-NO ₃ ⁻ /l)	< 0.04	< 0.04
Na ⁺ (mgNa ⁺ /l)	11515 ± 743	10659± 266
K ⁺ (mgK ⁺ /l)	478 ± 10	430 ± 60
Ca ²⁺ (mgCa ²⁺ /l)	482 ± 71	468 ± 9
Mg ²⁺ (mgMg ²⁺ /l)	1453± 230	1268 ± 36
Cl ⁻ (mgCl ⁻ /l)	22108 ± 629	20756± 655

Existen ciertos iones, como el calcio, que pueden dar lugar a precipitados que interferirían en el rendimiento del proceso de cristalización de la estruvita. Por ello es importante conocer su concentración en las corrientes afluentes al proceso.

Hay que destacar la alta concentración de sulfatos, sodio y cloruros que pueden dar lugar a una elevada fuerza iónica. La fuerza iónica afecta al potencial de precipitación porque las interacciones electroestáticas de los iones en la solución reducen sus actividades, o concentraciones efectivas, reduciendo por tanto el potencial de precipitación de la estruvita.

4.4 Procedimiento experimental

Los ensayos que se van a realizar con agua de mar como fuente de Mg se van a llamar AM. Al realizar tres ensayos se utilizará una E delante de cada ensayo. Los ensayos serán: E1 AM, E2 AM y E3 AM. Los parámetros de control de los tres ensayos realizados se muestran en la Tabla 9.

Tabla 9. Parámetros operacionales experimentos E1 AM, E2 AM y E3 AM.

PARAMETRO	VALORES E1 AM	VALORES E2 AM	VALORES E3 AM
pH	8.8	8.8	8.8
Mg/P	1	2	1
TRH reacción (horas)	4.35	4.35	4.35
Velocidad de agitación (rpm)	400	400	400
[Mg ²⁺] (mg/l)	128	230	125

Los ensayos que se han realizado tienen una duración diferente atendiendo al comportamiento del reactor para cada caso y a las posibles complicaciones producidas durante el transcurso del mismo.

El valor del pH de los tres ensayos realizados se ha establecido en 8.8, valor óptimo para la precipitación de la estruvita (Pastor 2008). Para ajustar el valor de pH al deseado durante los ensayos se añade al reactor una solución de NaOH 0.1M. Esta dilución se añade al reactor de manera continuada mediante una bomba de membrana controlada por lógica difusa a través del PC.

La adición de orina sintética, agua de mar e hidróxido sódico se realiza de forma continua fijando un caudal diario constante. Estas corrientes se introducen en la zona de agitación para favorecer la mezcla inmediata y evitar la sobresaturación local.

En estudios anteriores del grupo Calagua se comprobó que con una velocidad de agitación de 300 rpm, para el reactor que se utiliza en el presente estudio, se obtenían cristales de tamaño adecuado para su separación por decantación (Pastor, 2008). Por otro lado se han realizado ensayos previos tanto a 300 como a 400 rpm pero con cloruro de magnesio como fuente de Mg. En estos ensayos vamos a fijar la velocidad de agitación en 400 rpm. Con esta velocidad de agitación se favorecen los choques entre partículas y se consigue una mejor mezcla. La intención de mantener 400 rpm en la agitación es mantener cristales de mayor tamaño en suspensión y favorecer su crecimiento.

El último parámetro de operación a fijar, es el tiempo de retención hidráulico (TRH) en la zona de reacción. Se calcula en base al volumen de reacción del cristalizador, siendo Q_{inf} el caudal de entrada al sistema y V_r el volumen de reacción. Se ha elegido el valor de TRH para no sobresaturar el reactor, al añadir la orina sintética poco a poco se evita formar muchos cristales pero de pequeño tamaño. Este valor de TRH es el empleado en otros estudios previos y de este modo se pueden comparar los resultados obtenidos.

Ecuación 1. Tiempo de retención hidráulico

$$TRH \text{ de reacción} = \frac{Q_{inf}}{V_r}$$

El procedimiento experimental seguido en cada ensayo incluye tres periodos: arranque del sistema, periodo transitorio y periodo estacionario o de equilibrio, tras el cual se extraen los sólidos y se procede con un nuevo ensayo. A continuación se explica más detalladamente cada uno de los periodos.

Cuando se empieza un ensayo se debe llevar a cabo una fase de arranque o puesta en marcha. El periodo de arranque consiste en iniciar la alimentación del proceso manteniendo una sobresaturación baja las primeras 24 horas, con el fin de evitar la formación inicial de cristales muy finos. Para ello, se introduce una solución 'start-up' en la zona de reacción (3 litros) que contiene iones fosfato y magnesio pero no amonio, con la finalidad de que actúe como limitante y así evite que al entrar ambas soluciones (orina y magnesio) se produzca una sobresaturación elevada.

Además de esta solución, se introduce una cierta cantidad de cristales de estruvita para favorecer la nucleación secundaria. Adicionalmente y con el mismo objeto de evitar sobresaturaciones elevadas, durante las primeras 24 horas se mantiene una relación molar Mg/P baja, de 0.65, que posteriormente se incrementa al valor fijado para el ensayo. Para cambiar de una relación molar a otra, se cambia la solución de magnesio que se adiciona.

En cuanto al valor del pH en el periodo de arranque, inicialmente se fijaba en el valor a mantener durante todo el ensayo, se decidió realizar una rampa de pH también con el objetivo de limitar la sobresaturación inicial.

Una vez se alcanza la relación Mg/P y el pH objetivo, se inician las analíticas diarias del efluente, para poder determinar cuándo se alcanza el equilibrio termodinámico. Cuando el sistema alcanza dicho equilibrio, la concentración de fosfato en el efluente se mantiene prácticamente constante.

Tal y como se ha comentado anteriormente para el estudio de la recuperación de fósforo de las aguas amarillas mediante la cristalización de estruvita se han llevado a cabo diferentes ensayos modificando las condiciones de operación: relación molar Mg/P de la solución influente, concentración de magnesio en el reactor. Para poder comparar los resultados experimentales se calcula en cada uno de los ensayos dos tipos de eficiencias en base al fósforo precipitado y recuperado:

- La *eficiencia de precipitación*: Representa la eficiencia del proceso desde el punto de vista termodinámico, asumiendo que la sobresaturación puede ser consumida completamente, es decir, que se alcanza el equilibrio termodinámico.

Ecuación 2. Eficiencia de precipitación

$$\text{Eficiencia de precipitación} = \frac{P - PO4_{\text{influyente}} - P - PO4_{\text{efluente}}}{P - PO4_{\text{influyente}}} * 100$$

$P - PO4$ hace referencia a la concentración de fósforo soluble.

- En cuanto a la *eficiencia de recuperación*: Tiene en cuenta tanto la eficiencia de precipitación como el crecimiento del cristal, considerando la eventual pérdida de cristales finos con el efluente. Esta eficiencia representa la eficiencia global del proceso.

Ecuación 3. Eficiencia de recuperación

$$Eficiencia\ de\ recuperaci3n = \frac{P_{t\ influente} - P_{t\ efluente}}{P_{t\ influente}} * 100$$

P_t hace referencia a la concentración de f3sforo total.

Comparando ambas eficiencias se puede detectar la pérdida de cristales con el efluente, asociada a la formación de cristales finos, ya que, cuanto más grandes sean los cristales formados, menos cristales se perderán con el efluente del reactor y, por tanto, más se parecerán ambas eficiencias.

La extracción de sólidos se realizará a través de una trampa manual. El reactor dispone de un orificio inferior por donde caen los sólidos decantados en el fondo del reactor. La purga manual consiste en abrir la válvula manual que impide el paso del reactor a la trampa. Una vez esta se haya llenado de sólidos, mayor o menor altura según los sólidos a extraer del sistema, se cierra la válvula. Los sólidos se evacúan a un vaso de precipitados para posteriormente ser pesados una vez desecados en estufa. Diariamente se va a controlar la concentración de sólidos del reactor, las concentraciones de entrada y salida de amonio, f3sforo, calcio, magnesio y otros iones.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este apartado se muestran los resultados obtenidos de los diferentes ensayos realizados en el presente estudio de recuperación de P en forma de estruvita a partir de una corriente de orina y utilizando agua de mar como fuente de Mg.

Para cada uno de los ensayos se van a presentar unas tablas con los resultados obtenidos y las gráficas correspondientes. Se compararán entre sí con las modificaciones en los parámetros y con los anteriores experimentos utilizando una solución preparada en laboratorio de $MgCl_2$ como fuente de Mg.

En los ensayos realizados se tomaban muestras para analizar diariamente el efluente del reactor. La orina sintética se analiza cada dos días. En cada muestra se va a analizar amonio, fosfatos y fósforo total (Pt). Del mismo modo se va a hacer un seguimiento del pH gracias al programa desarrollado por el grupo Calagua que controla mediante lógica difusa el pH y la adición de la solución de NaOH al 0,1 M.

5.1 Ensayo E1 AM

En el primer ensayo de los tres que se han realizado con agua de mar como fuente de Mg se han utilizado los mismos parámetros de control que en los anteriores ensayos realizados con $MgCl_2$. Como la concentración de Mg en agua de mar es un poco variable y el caudal de agua de mar que se añade al reactor es constante la relación molar Mg/P está muy próxima a 1. En la Tabla 10 se muestran las condiciones que se establecieron en el primer ensayo, E1 AM.

Tabla 10. Condiciones iniciales del Ensayo E1 AM

PARAMETROS DEL ENSAYO	
pH	8.80
Mg/P	1.00
TRH Zr (horas)	4.35
Q agua de mar (l/h)	0.11
Q orina (l/h)	1.30
Tiempo hidrólisis (días)	3.00
Dilución	4.00
Velocidad agitación (rpm)	400
Días ensayo	43
Fecha de inicio	10/10/2013
Hora de inicio	12:00:00

Con el paso de los días, los cristales fueron disminuyendo el tamaño, lo que provocó la adhesión de los mismos a la pared del reactor. Este hecho ocasionó que se tuviera que interrumpir el ensayo.

La Tabla 11 se muestran las concentraciones de P, N, Ca y Mg tanto en la orina sintética como en el efluente del reactor.

Tabla 11. Concentración de P, N, Ca y Mg a la entrada y salida del reactor E1 AM.

ELEMENTO	CONCENTRACION MEDIA ENTRADA	CONCENTRACION MEDIA SALIDA
PO₄ (mg P-PO₄/l)	179.8	14.8
NH₄ (mgN-NH₄/l)	327.2	219.2
Pt (mg P-PO₄/l)	NA	20.8
Ca (mgCa/l)	24.7	35.3
Mg (mgMg/l)	11.2	15.4

NA= No analizado.

Al analizar estos datos se aprecia una disminución muy importante en la concentración de ortofosfatos (PO₄). Este descenso es debido a la recuperación de P en forma de estruvita. El descenso de la concentración de amonio es menor, posiblemente porque hay parte del ortofosfato que precipita como otro mineral distinto a la estruvita. Posiblemente el mineral formado sea fosfato cálcico amorfo.

En la Ilustración 7 se representa a la salida del reactor la concentración de fosfatos y fósforo total y la concentración de PO₄ a la entrada. La entrada de P es calculado a partir del balance de materia (balance P influente).

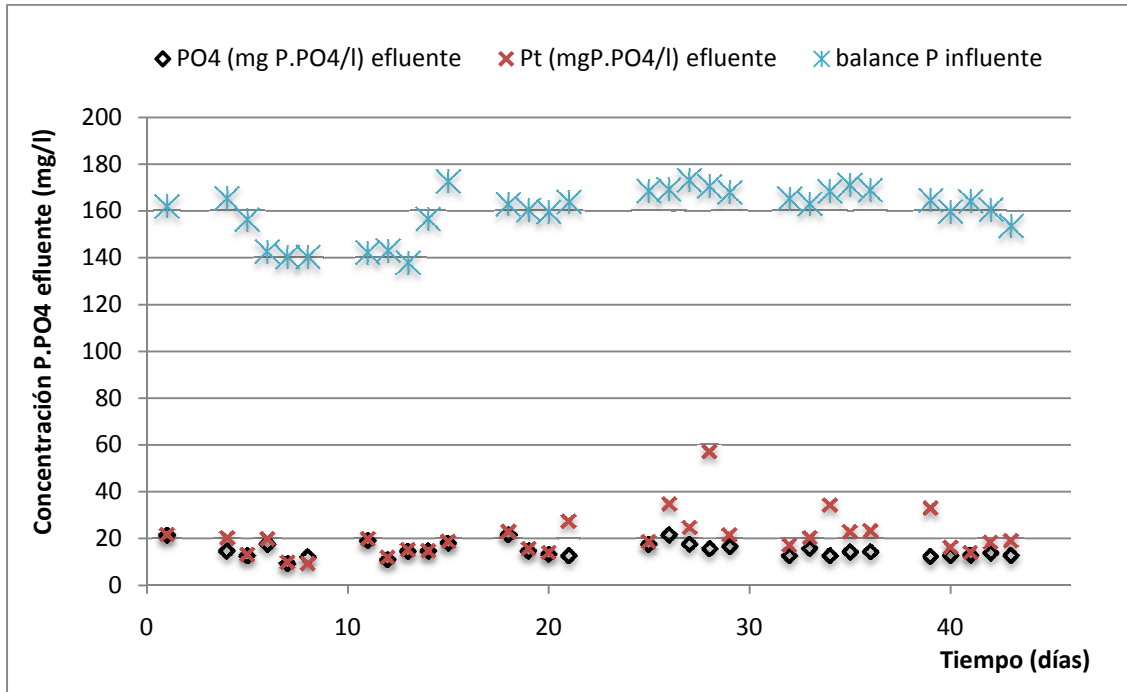


Ilustración 7. Evolución del fósforo en el ensayo E1 AM.

Se observa una correlación entre la cantidad de fósforo total y ortofosfatos en el efluente. Esto puede ser debido al rendimiento del proceso y no todo el ión ortofosfato se recupera en forma de estruvita. Esto se aprecia en la concentración de salida del amonio, explicado en la Tabla 11. Sólo en varios puntos se observa un distanciamiento entre el Pt y PO₄ en el efluente, causado casi con toda seguridad por algún arrastre de finos cristales que se pierden por el efluente.

El descenso en la concentración de P a la entrada del reactor de los días 6 al 13 pudo ser debido a una mala agitación y/o errores en la toma de muestras.

En la Ilustración 8 se aprecia la evolución en las concentraciones de Ca y Mg a la entrada (orina+ agua de mar) y a la salida del reactor (medida directa en la corriente del efluente).

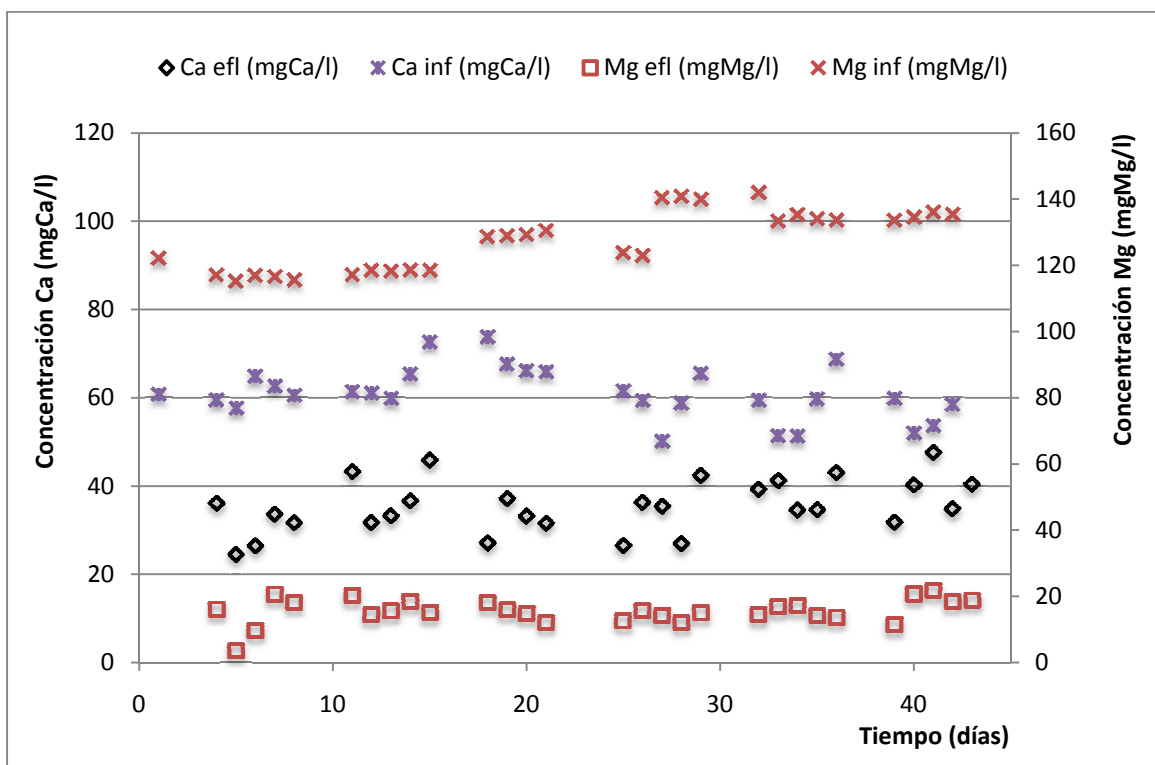


Ilustración 8. Evolución del Calcio y Magnesio en el ensayo E1 AM.

Como ya se ha comentado con anterioridad, la disminución en la concentración de Ca en el efluente puede ser debida a la formación de un precipitado distinto a la estruvita. Este precipitado puede ser fosfato cálcico amorfo que, además se adhiere a los cristales de estruvita. La disminución de la concentración de calcio es del 42.02%. Es mucho menor que la disminución de magnesio, 87.90 %.

Al margen de lo anteriormente comentado se puede observar una disminución importante en la concentración de magnesio a la salida. Esta disminución está producida por la formación de estruvita en el reactor.

La Ilustración 9 representa la eficiencia en el proceso, tanto de precipitación como de recuperación de estruvita del ensayo E1 AM.

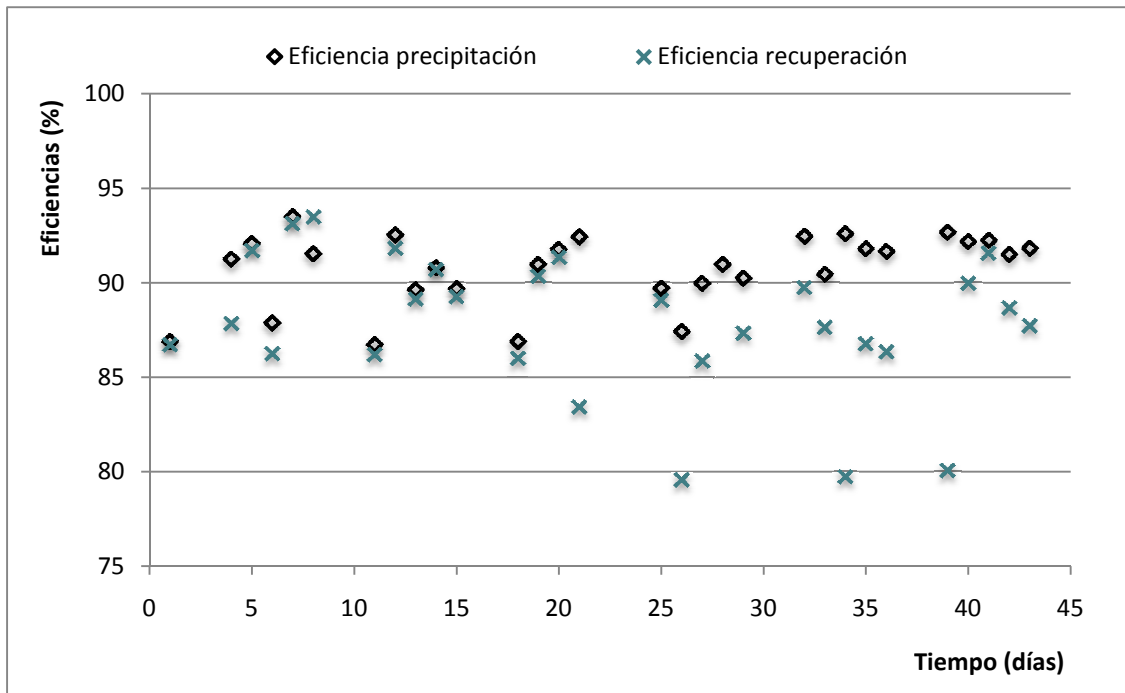


Ilustración 9. Eficiencias de precipitación y recuperación en el ensayo E1 AM.

Se puede apreciar que la eficiencia de precipitación es levemente mayor que la de recuperación. Esto puede ser explicado por la pérdida de sólidos en el efluente, hecho que disminuye la recuperación.

En la Ilustración 10 se representa la concentración de sólidos en la zona de reacción (Zr) del reactor y el diámetro medio de partículas durante la duración del ensayo E1 AM.

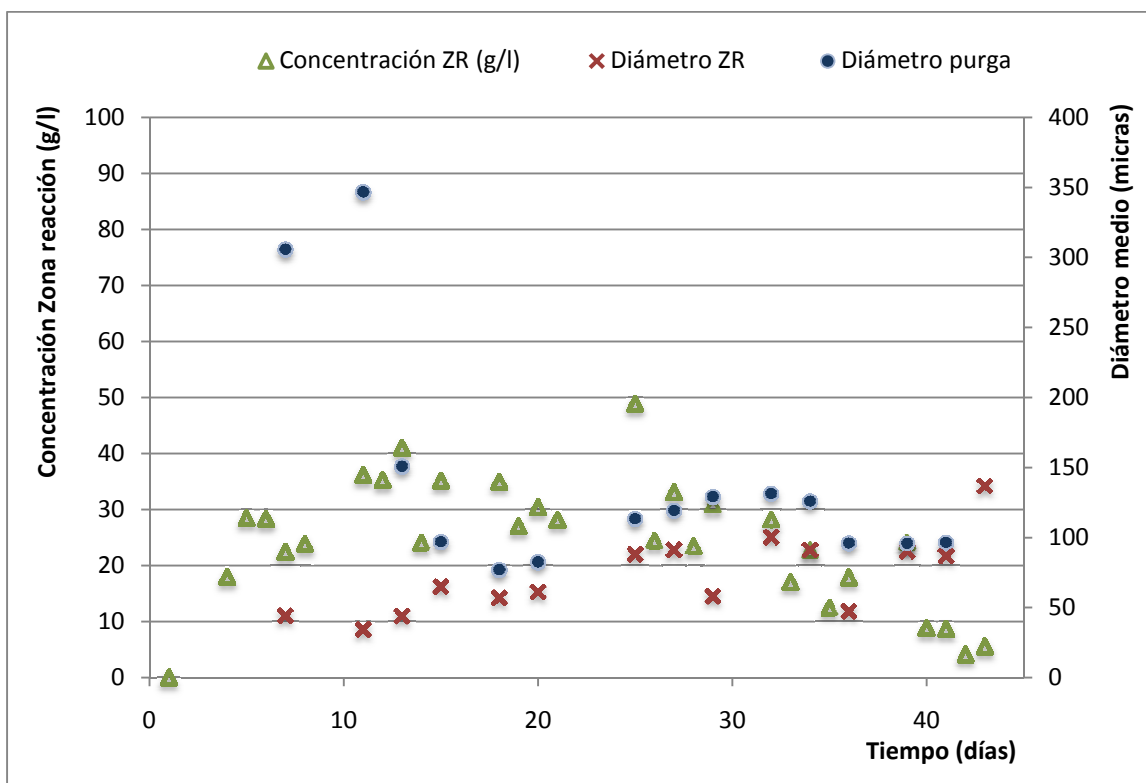


Ilustración 10. Evolución de los sólidos del reactor E1 AM.

Durante los primeros días de ensayo se observa que el diámetro de partícula en la purga es mucho mayor a los obtenidos a lo largo del mismo. Esto es debido a la siembra realizada para iniciar el ensayo. Una vez han sido purgados los cristales de la siembra, el diámetro medio se reduce y estabiliza considerablemente.

El diámetro medio medido en la zona de reacción aumenta hasta un máximo de 100,3 μm alrededor de los días 32-33, a partir del cual comienza a descender. Este descenso pudo ser debido a la adherencia de finos cristales sobre las paredes del reactor.

La concentración de sólidos en la zona de reacción se mantiene constante hasta los últimos días del ensayo, en los que tanto el tamaño de sólidos como la concentración de los mismos descendían rápidamente. Probablemente causado por la precipitación

de fosfato cálcico en los cristales ya formados de estruvita. Este hecho que impide el crecimiento secundario de los mismos y provocando un efecto visual de niebla.

En la Ilustración 11 se representa la concentración de sólidos en la zona de reacción y la acumulación de sólidos en el reactor frente al tiempo.

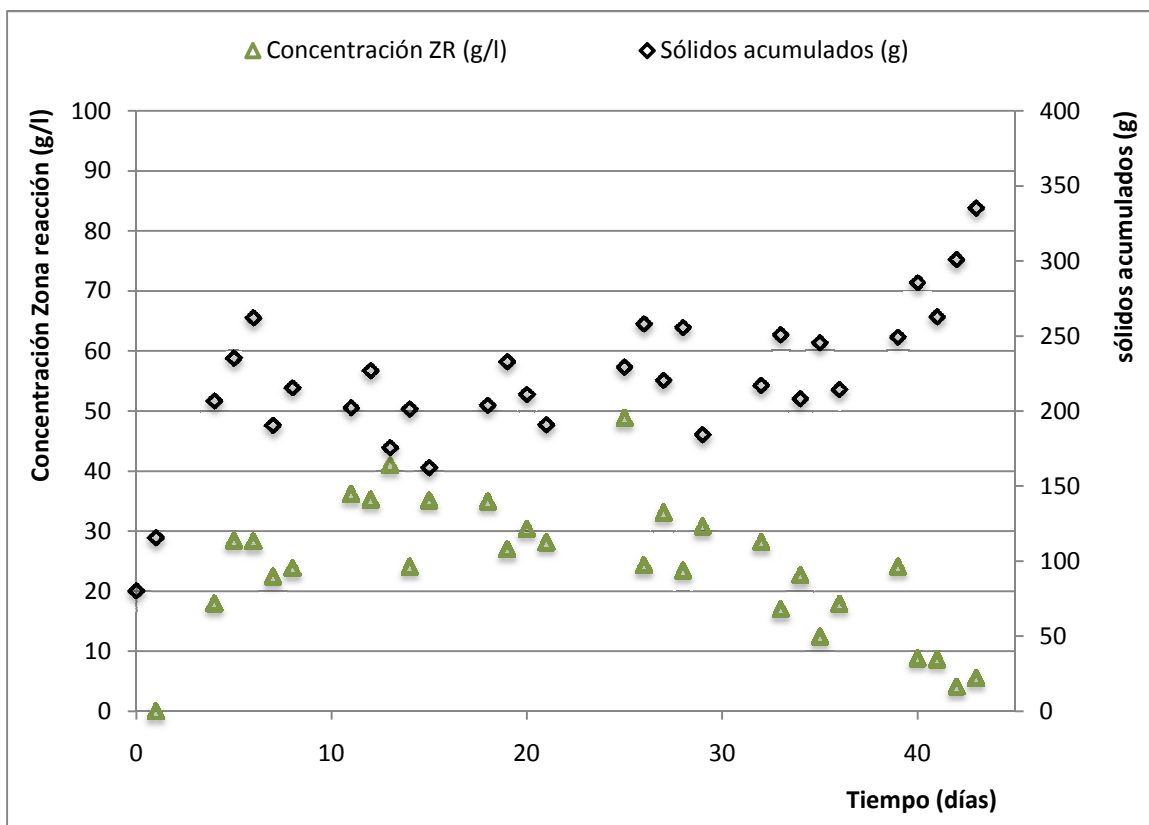


Ilustración 11. Evolución de sólidos acumulados E1 AM.

Es posible apreciar que la acumulación de sólidos se mantiene constante la mayor parte del ensayo excepto los últimos días en los que aumenta considerablemente. La retirada de estruvita mediante la purga mantiene una concentración de sólidos estable.

El aumento en la acumulación de sólidos en los últimos días de ensayo está relacionado con el descenso de la concentración de sólidos en Zr. A medida que pasan los días de ensayo los cristales van disminuyendo su tamaño, esto provoca que su extracción mediante la trampa de purga sea más costoso. Al no poder extraer todos los sólidos deseados, se van acumulando en el reactor produciendo un aumento en el sistema.

La recuperación de P en forma de estruvita se puede contabilizar teniendo en cuenta la eliminación en moles de, magnesio, fosfatos y amonio. En la Ilustración 12 se aprecia la eliminación de moles de Ca, Mg, PO₄ y NH₄ del reactor de cristalización.

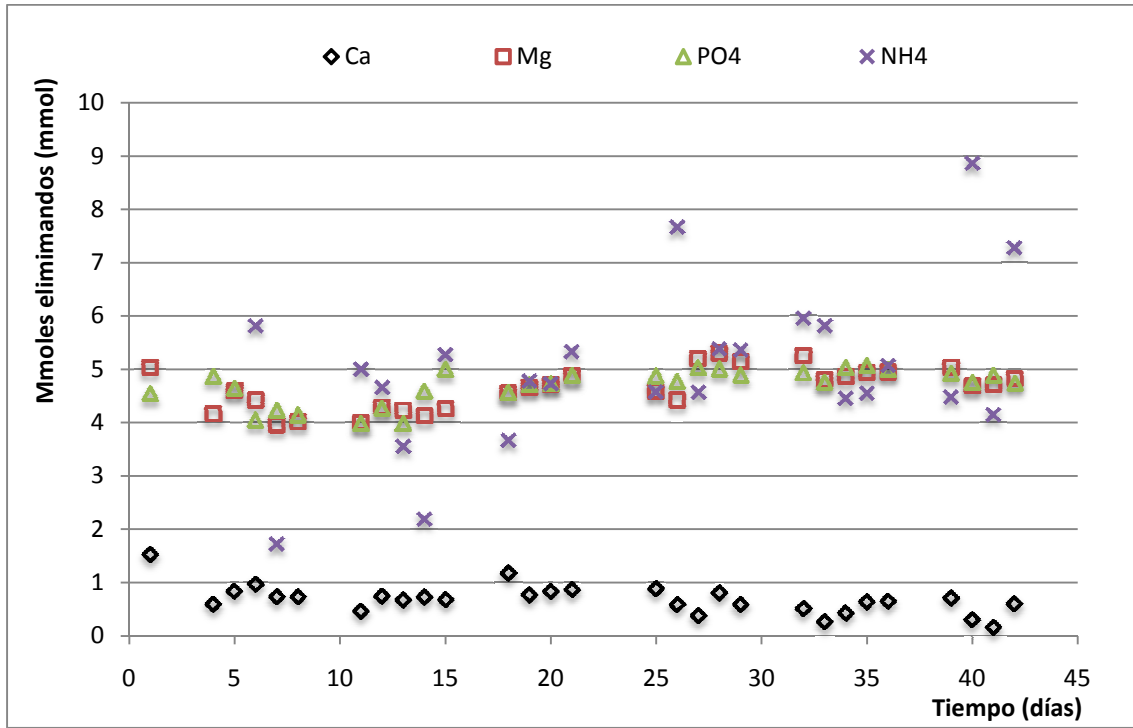


Ilustración 12. Moles eliminados por litro de orina, (mM/l), E1 AM.

La eliminación de Mg y PO₄ es prácticamente idéntica. Esto es así debido a la fórmula molecular de la estruvita ya que la relación molar Mg/P es 1. El amonio se elimina en la misma relación molar pero con una desviación típica muy elevada.

La eliminación de Ca es debida a la formación de un precipitado con fosfato. El precipitado formado es fosfato cálcico amorfo y se precipita alrededor de los cristales de estruvita. Esta formación ha sido constante e inevitable durante todo el proceso.

5.2 Ensayo E2 AM

En el segundo ensayo realizado, se mantienen las principales características de los ensayos realizados con anterioridad. El parámetro que se va a modificar es la relación molar Mg/P, se va a aumentar a 2.

Tabla 12. Condiciones del ensayo E2 AM

CONDICIONES DEL ENSAYO	
pH	8.80
Mg/P	2.11
TRH Zr (horas)	4.35
Q agua de mar (l/h)	0.22
Q orina (l/h)	1.00
Tiempo hidrólisis (días)	3.00
Dilución	4.00
Velocidad agitación (rpm)	400.00
Días ensayo	21
Fecha de inicio	25/11/2013
Hora de inicio	12:00:00

Para aumentar la relación molar Mg/P a 2 hay que aumentar el caudal de agua de mar. El aumento de esta relación molar se ha realizado para comprobar si la salinidad afecta al proceso. En el proceso de cristalización de estruvita a partir de la orina hay que tener en cuenta la presencia de otros iones, aparte del magnesio, fosfato y amonio. Esto conlleva una posible precipitación de los iones que nos interesan en forma de otros compuestos distintos a la estruvita, reduciéndose por tanto el rendimiento del proceso. Los iones implicados en estos procesos de precipitación paralelos son magnesio, calcio, amonio, fosfatos y carbonatos.

A elevadas concentraciones acuosas es posible que varios fosfatos cálcicos, puedan formarse dependiendo del pH de la solución. La formación de estos fosfatos cálcicos seguirá la Ley de Ostwald, que implica que los compuestos termodinámicamente más inestables precipitan primero y actúan de precursores para la formación de los termodinámicamente estables. Así el fosfato cálcico amorfo se forma inicialmente para

posteriormente transformarse en hidroxiapatita (forma termodinámicamente más estable) si las condiciones de operación lo permiten

Además de la formación de fosfatos de calcio, en un estudio de Pastor (2008) se comprobó el impacto de los iones de calcio en la cristalización de estruvita ya que afectaban al tamaño, forma y pureza del producto formado. Al aumentar la concentración de calcio se reducía el tamaño del cristal y se inhibía la formación de estruvita, formándose una sustancia menos cristalina, amorfa. A una relación molar Mg:Ca igual a 1:1 o superior, la formación de estruvita quedaba inhibida por la formación del fosfato cálcico amorfo (Le Corre *et al.*, 2005).

Con respecto a los precipitados de carbonato cálcico, se pueden formar tres estructuras cristalinas diferentes (calcita, aragonita y vaterita) en función de la Tª, sobresaturación y presencia de otros iones. La calcita es la termodinámicamente más estable y su velocidad de formación depende de la presencia de magnesio, hierro, fosfatos y compuestos orgánicos disueltos, los cuales disminuyen su velocidad de precipitación y aumentan su solubilidad (Meyer, 1984; Plant y House, 2002). Otros posibles precipitados a considerar son los carbonatos de calcio y magnesio dolomita (CaMg(CO₃)₂) y huntita (CaMg(CO₃)₄).

En la tabla 13 se muestran las concentraciones medias de P, N, Ca y Mg a la entrada y salida del reactor de cristalización.

Tabla 13. Concentraciones medias de P y N a la entrada y salida del reactor, E2 AM.

	CONCENTRACION MEDIA ENTRADA	CONCENTRACION MEDIA SALIDA
PO4 (mg P-PO4/l)	176.60	4.05
NH4 (mgN-NH4/l)	337.58	201.43
Pt (mg P-PO4/l)	--	6.08
Ca (mgCa/l)	34.93	66.32
Mg (mgMg/l)	11.00	83.05

Las concentraciones medias de ortofosfatos y fósforo total a la salida del reactor son menores en el ensayo E2 AM que en el ensayo E1 AM. Este descenso puede ser causado por un aumento en la formación de cristales de estruvita, un aumento de la eficiencia de precipitación y recuperación. La Ilustración 13 muestra las concentraciones de ortofosfatos y fósforo total en el efluente y la concentración de fósforo a la entrada del reactor, calculado a partir del balance influente.

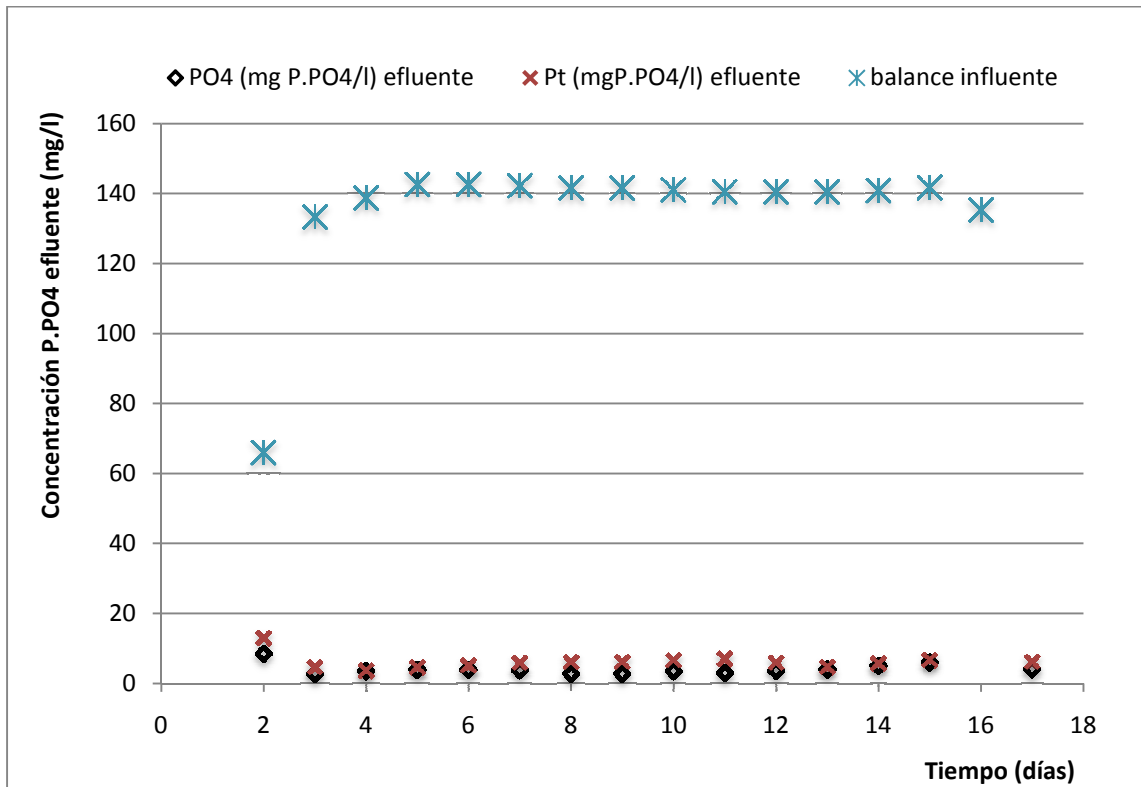


Ilustración 13. Evolución del fósforo en el ensayo E2 AM

Si comparamos los datos con el primer ensayo, E1 AM, observamos un aumento de la eficiencia del proceso, representado por la menor concentración de salida de Pt y ortofosfatos. En el E AM1 estos parámetros están situados en torno a 15 mgP-PO4/l y 20 mgP-PO4/l de Pt, mientras que en el E AM2 se sitúa en 4,05 mgP-PO4/l de ortofosfatos y 6,08 mgP-PO4/l de Pt. La concentración de fósforo a la salida en comparación con el ensayo E1 AM se reduce en un 72,6 %.

Es conveniente conocer la concentración de Mg en el influente y efluente del reactor para conocer la cantidad de estruvita formada. La disminución en la concentración de Ca a la salida del reactor es indicativa de la cantidad de precipitado incontrolado de calcio formado.

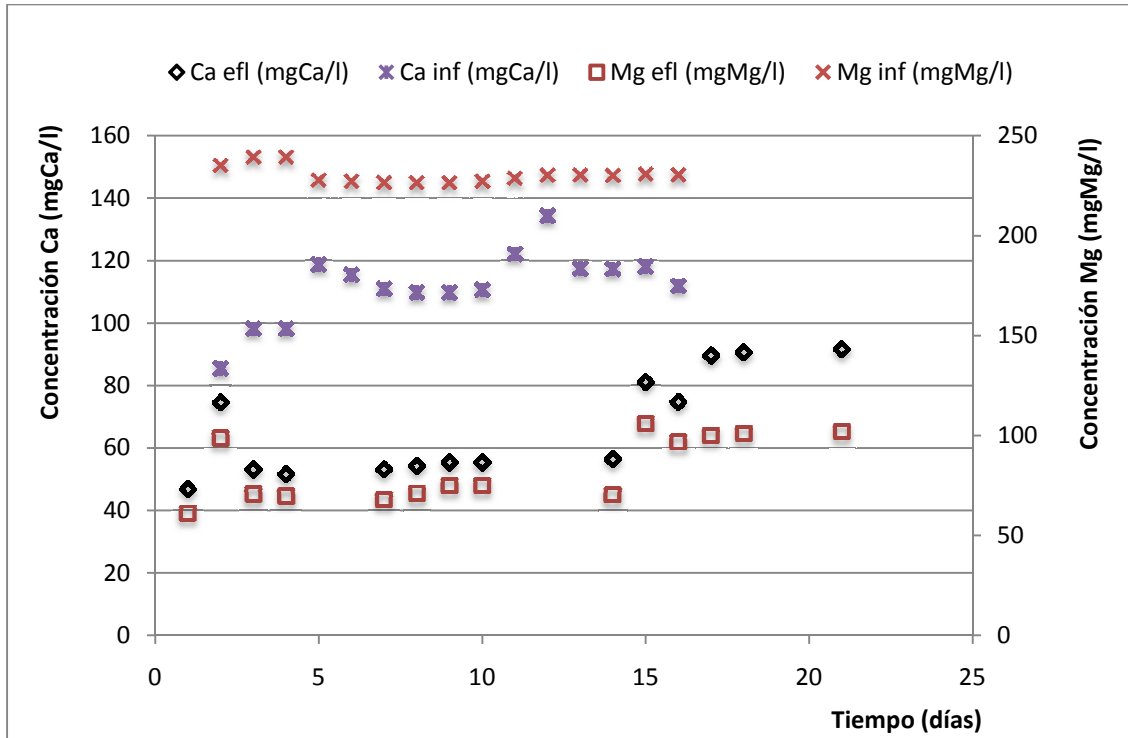


Ilustración 14. Evolución de los iones Calcio y Magnesio ensayo E2 AM

Al comparar los valores obtenidos en el ensayo E2 AM con los obtenidos en el ensayo E1 AM se aprecia un aumento de la concentración magnesio a la entrada y salida del reactor. Este incremento estará causado probablemente por el aumento del caudal de agua de mar.

La Ilustración 15 representa la eficiencia en el proceso, tanto de precipitación como de recuperación de estruvita del ensayo E2 AM.

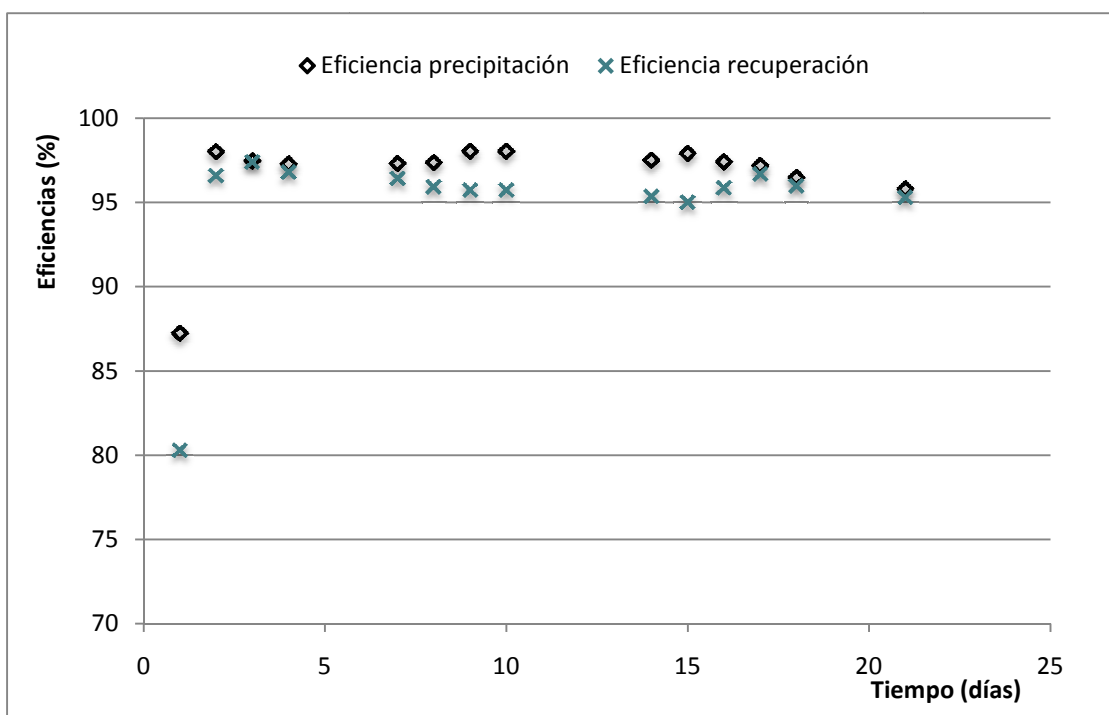


Ilustración 15. Evolución de la eficiencia de precipitación y recuperación del ensayo E2 AM

Las eficiencias del ensayo E1 AM son menores que las obtenidas en el presente ensayo. Las eficiencias medias de precipitación y recuperación del ensayo E1 AM son 90.73% y 87.12% respectivamente. Sin embargo las del E2 AM son 96.64% y 94.93%, ambas significativamente superiores. Esto indica que una relación molar Mg/P de 2 aumenta la eficiencia de precipitación y recuperación del fósforo.

En la Ilustración 16 se representa la concentración de sólidos en la zona de reacción (Zr) del reactor y el diámetro medio de partículas a lo largo del ensayo E2 AM.

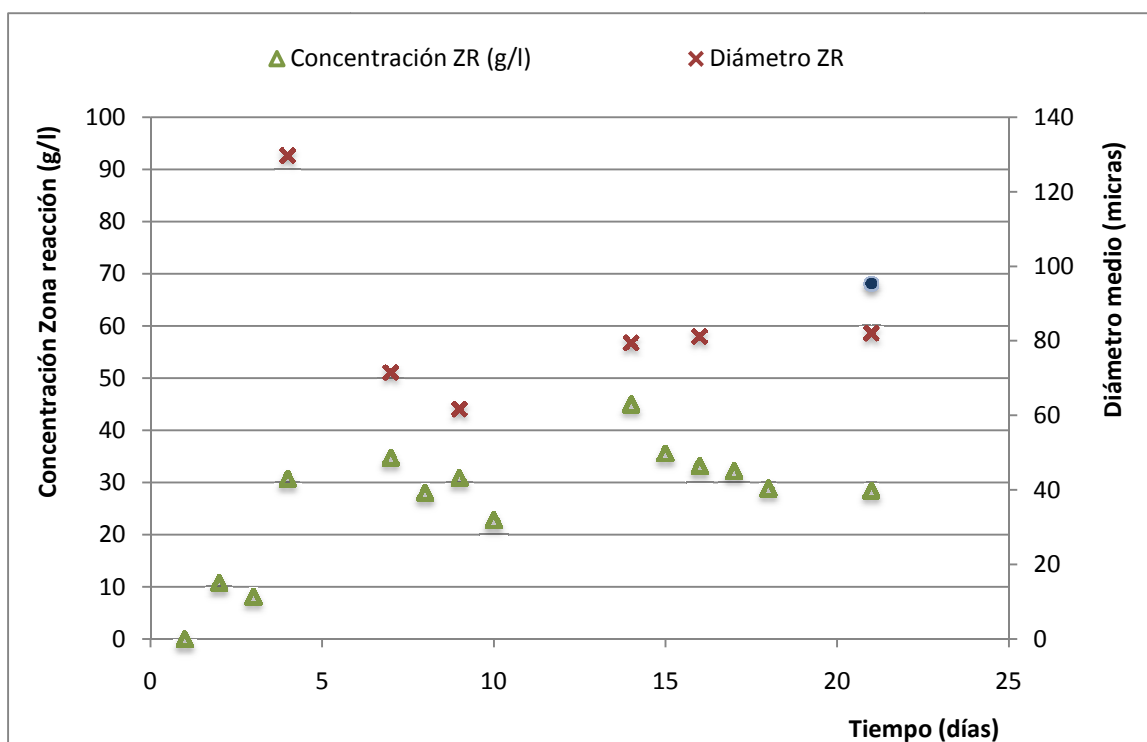


Ilustración 16. Evolución de los sólidos del reactor E2 AM.

Se aprecia un descenso acusado del tamaño de partícula en los primeros días de ensayo. Esto puede ser debido a la extracción de los sólidos que se introducen en el reactor como siembra, estos sólidos son de mayor tamaño que los formados los días posteriores del ensayo. A partir del noveno día el tamaño medio de partícula tiende a incrementarse progresivamente hasta estabilizarse en torno a 80 μm .

El punto azul de la Ilustración 16 es el valor del tamaño medio de los sólidos de la purga que se realizó el último día de ensayo, 21 de diciembre de 2013. El diámetro medio obtenido en Zr ha sido de 95,3 μm . En este ensayo sólo se ha podido obtener un dato del diámetro medio de los sólidos de la purga. Este dato es poco significativo, aunque se observa que los sólidos de la purga son mayores que los de la zona de reacción. La obtención de un tamaño de sólido tan pequeño en la zona de sedimentación nos indica que con el transcurso del ensayo los sólidos que se forman lo hacen con menores diámetros. Esto puede ocasionar un incremento en el tiempo necesario para llenar la trampa de purga, y que aún llena, la cantidad de sólidos

extraídos son menos que al inicio del ensayo. En los tres experimentos realizados la extracción de sólidos es mucho más rápida al comienzo de los ensayos y se va ralentizando con el paso de los días.

En la Ilustración 17 se representa la concentración de sólidos en Zr y los sólidos acumulados en el reactor.

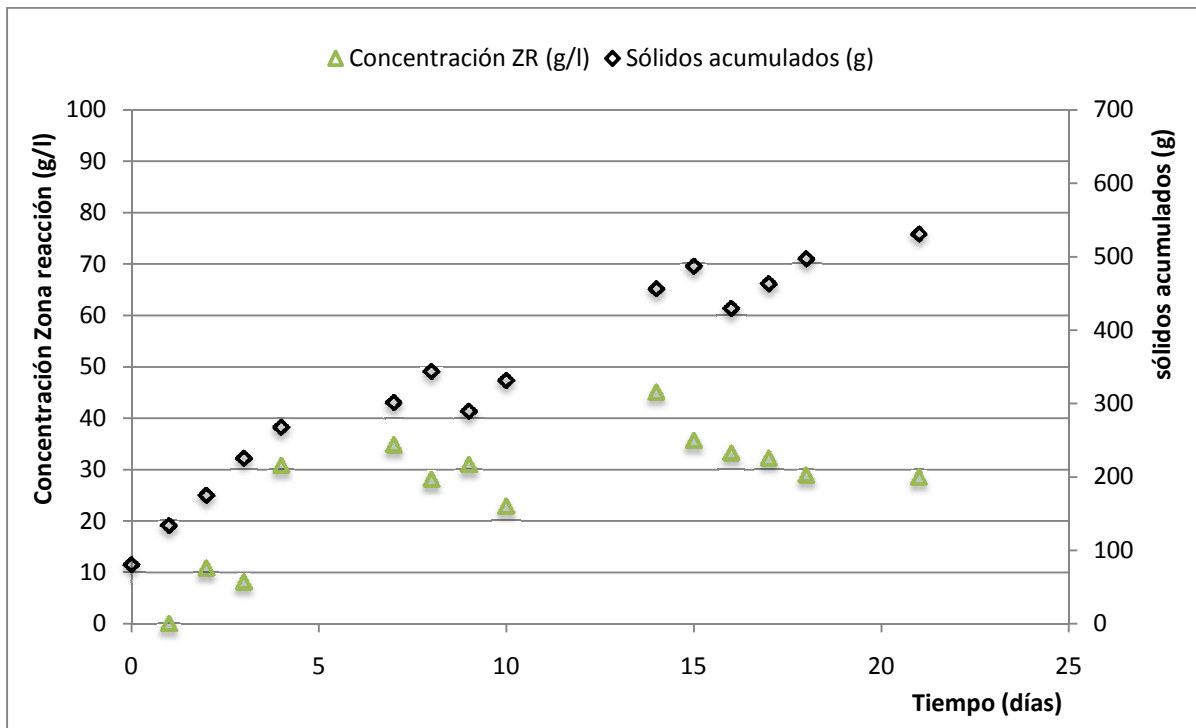


Ilustración 17. Evolución de la acumulación de sólidos en E AM2

Se observa un aumento progresivo de los sólidos acumulados en el reactor a pesar de las purgas realizadas. Se observó que con el paso de los días, purgando el mismo volumen de sólidos, las cantidades en masa de sólidos eran cada vez menores. De ello se extrae la idea de que aunque no tengamos datos del tamaño medio de partícula, con el tiempo la formación de cristales de estruvita. Esto puede ocasionar una acumulación en el sistema al no poder extraer por gravedad los sólidos formados de pequeño tamaño.

En la Ilustración 18 se representa la eliminación de Ca, Mg, PO₄, NH₄. Esta gráfica es indicadora del proceso de precipitación. La eliminación de Mg puede relacionarse directamente con la formación de estruvita, al igual que la eliminación de amonio y ortofosfatos.

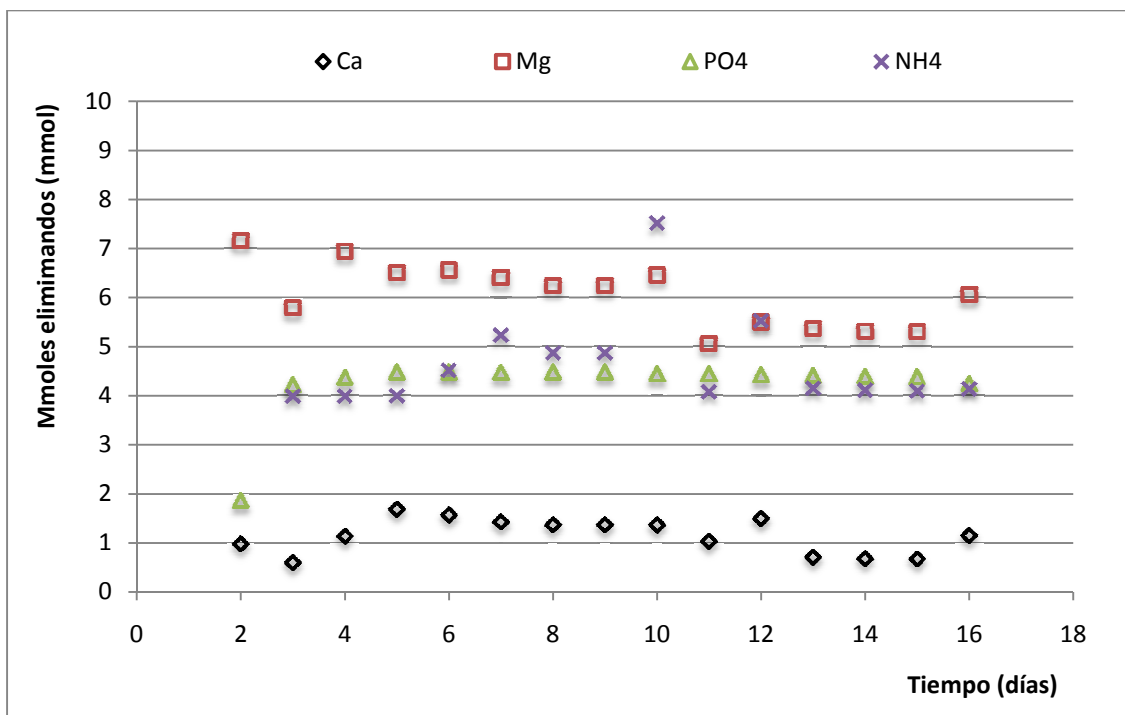


Ilustración 18. Moles eliminados por litro de orina en E2 AM, (mmol/l)

La eliminación de fosfato se mantiene constante durante todo el proceso, al igual que ocurre con el magnesio. Este último tiene una tendencia descendente, posiblemente debido al leve descenso de la eficiencia de recuperación y una posible formación de otros minerales de magnesio no identificados, como Magnesita (MgCO₃).

Al igual que ocurre en el ensayo anterior, E1 AM, la eliminación de calcio puede ser debida a la precipitación de mineral de calcita o fosfato cálcico.

Tal y como cabe esperar, la eliminación de amonio va íntimamente relacionada con la eliminación de fosfatos y la formación de estruvita.

5.3 Ensayo E3 AM

En el tercer ensayo, E3 AM, continuamos con los mismos parámetros de control que el ensayo E1 AM. Este último ensayo se volvió a llevar a cabo para comprobar que el ensayo es reproducible. La Tabla 14 muestra los parámetros de control del ensayo.

Tabla 14. Condiciones del ensayo E3 AM

CONDICIONES DEL ENSAYO	
pH	8.80
Mg/P	1.06
TRH Zr (horas)	4.35
Q agua de mar (l/h)	0.12
Q orina (l/h)	1.08
Tiempo hidrólisis (días)	3.00
Dilución	4.00
Velocidad agitación (rpm)	400.00
Días ensayo	30
Fecha de inicio	13/01/2014
Hora de inicio	17:53:00

En la Tabla 15, se muestran las concentraciones medias de PO₄, NH₄, Ca y Mg a la entrada y salida del reactor. Estos iones dan una idea general de cómo ha ido el ensayo y nos sirven para poder comparar de manera rápida los ensayos realizados.

Tabla 15. Concentraciones medias a la entrada y salida del reactor del ensayo E3 AM

	CONCENTRACION MEDIA ENTRADA	CONCENTRACION MEDIA SALIDA
PO ₄ (mg P-PO ₄ /l)	176.10	10.90
NH ₄ (mgN-NH ₄ /l)	314.35	201.92
Pt (mg P-PO ₄ /l)	--	12.83
Ca (mgCa/l)	34.05	40.30
Mg (mgMg/l)	13.15	21.76

Las concentraciones medias de ortofosfatos y fósforo total a la salida del reactor son mayores que el ensayo E2 AM y similares al ensayo E1 AM. Este aumento puede ser causado por un descenso en la formación de cristales de estruvita y un ligero descenso de la eficiencia de precipitación y recuperación. La Ilustración 19 muestra las concentraciones de ortofosfatos y fósforo total en el efluente y la concentración de fósforo a la entrada del reactor, calculado a partir del balance influente.

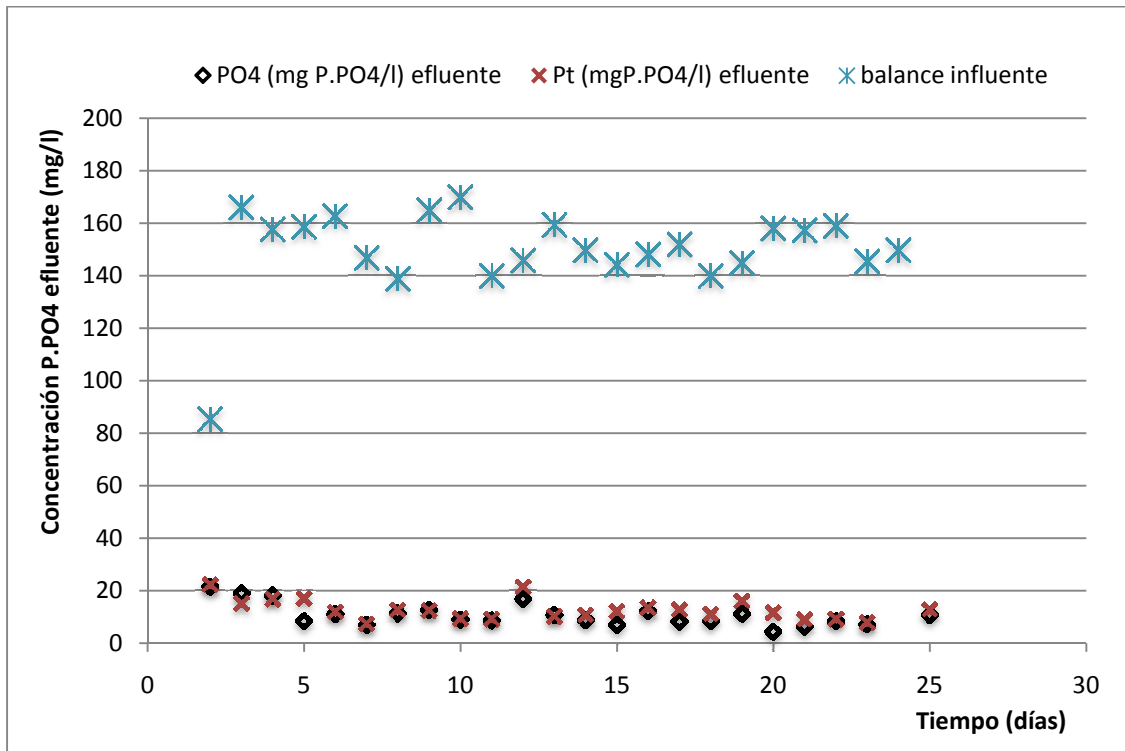


Ilustración 19. Evolución fosforo ensayo E3 AM

Durante la mayor parte de los días se observa muy poca diferencia entre fosfatos y fósforo total a la salida del reactor. Esto puede indicarnos que no hay apenas pérdida de sólidos por el efluente ya que casi la totalidad del fósforo perdido es en forma de ortofosfatos, y por tanto soluble.

Al comparar estos resultados con los obtenidos en los ensayos E1 y E2 se aprecian diferencias. En el ensayo E1 AM las concentraciones en el efluente de fosfatos y fósforo total son mayores que el E3 AM. El ensayo que presenta las menores pérdidas de P por el efluente es el E2 AM

En este ensayo se puede observar durante los dos primeros días una diferencia en la concentración de fosfatos a la entrada del reactor: Esta diferencia pudo ser causada por una mala agitación en el depósito donde se almacena la orina sintética. Este hecho puede presentar problemas de precipitación incontrolada de sustancias que alterasen levemente la composición química.

La Ilustración 20 representa la concentración de calcio y magnesio a la entrada y salida del reactor. Para el cálculo de la concentración de entrada de calcio y magnesio se ha tenido en cuenta la concentración del agua de mar y la de la orina sintética.

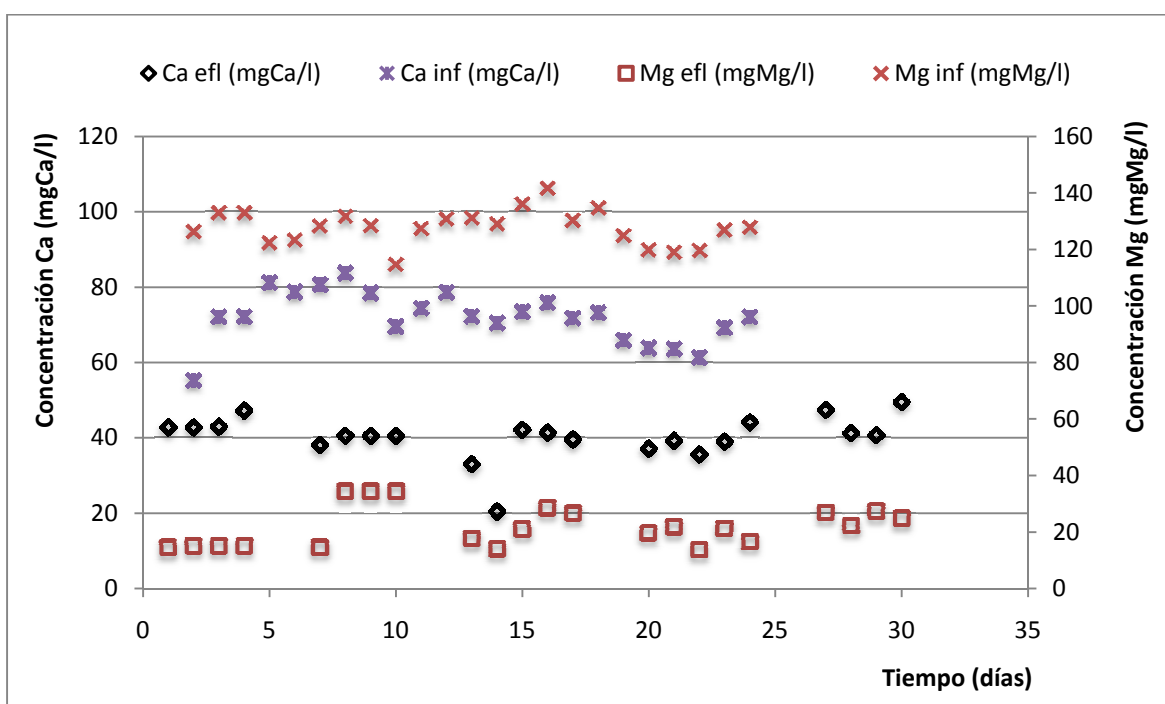


Ilustración 20. Evolución de los iones Calcio y Magnesio en el ensayo E3 AM

Del mismo modo que ocurre en los dos ensayos anteriores, E1 AM y E2 AM, los valores de estos elementos se mantienen relativamente constantes a lo largo de los días del ensayo. Como ya se ha comentado en los ensayos anteriores, la disminución en la concentración de Mg va ligada a la precipitación de estruvita. El descenso en la concentración de calcio puede ser debido a la precipitación de fosfato cálcico sobre los cristales de estruvita formados.

La Ilustración 21 representa la eficiencia en el proceso de cristalización medida en la precipitación como en la recuperación de estruvita.

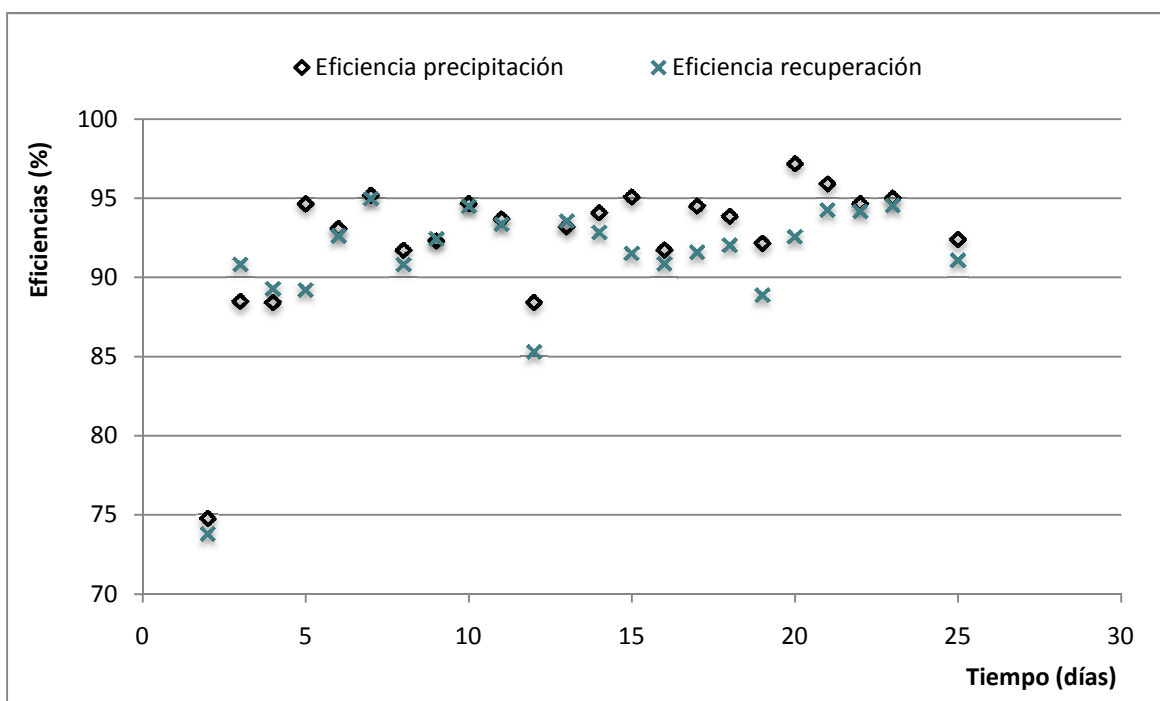


Ilustración 21. Evolución de las eficiencias de precipitación y recuperación del ensayo E3 AM

Comparando las eficacias obtenidas en este ensayo con las del ensayo E1 AM se aprecia un leve incremento. Si la comparativa se realiza con respecto al ensayo E2 AM, se reducen ambas eficacias. Por tanto el ensayo con la mayor eficacia de precipitación y recuperación es el E2 AM.

Las eficacias medias de precipitación y recuperación del ensayo E1 AM son 90.73% y 87.12% respectivamente. Las del E2 AM son 96.64% y 94.93%. Las eficacias medias de este ensayo son 92.37% y 91.06%, ambas son similares a las del AM1.

Esto indica que mantener una relación molar Mg/P de 2 aumenta la eficacia de precipitación y recuperación del fósforo.

En esta tabla se representa la concentración de sólidos en la zona de reacción, el diámetro medio de partícula en la zona de reacción y sedimentación.

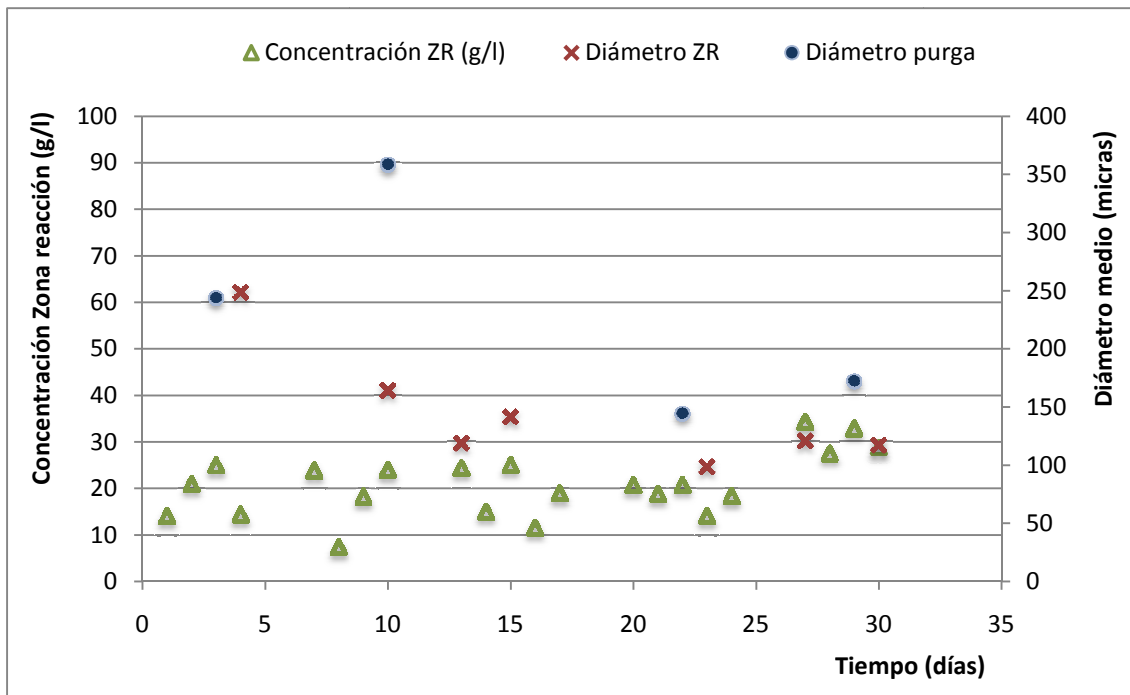


Ilustración 22. Evolución de los sólidos del reactor del ensayo E3 AM

Al comparar los valores obtenidos del ensayo E3 AM con los obtenidos en los ensayos anteriores observamos una disminución de la concentración media de sólidos. La concentración media de sólidos en la zona de reacción del ensayo E1 AM es de 24.95 g/l obteniéndose una bajada importante en los últimos días de hasta valores de 5.5 g/l. En el ensayo E2 AM la concentración media en la zona de reacción es de 28.43 g/l, sin los descensos finales tan acusados. La concentración media del ensayo E3 AM es de 20.93 g/l.

Comparando los valores medios medidos de concentración en la zona de reacción con los del ensayo E2 AM, se puede apreciar un aumento significativo en la concentración de sólidos de la zona de reacción. Este aumento puede estar producido por un incremento en la cantidad de estruvita formada.

El tamaño medio de partícula en la zona de reacción del ensayo E1 AM es de 65.1 μm , el del E2 AM de 84,3 μm , ha aumentado en un 22%. Hay que decir que el ensayo E2 AM es de menor duración que el AM1. El primer ensayo consta de 43 días y el E2 AM de a 21 días. Se aprecia una leve tendencia a la disminución del tamaño de partícula con el tiempo. A pesar que la relación molar Mg/P del ensayo E2 AM es 2 y de mejorar la eficiencia de precipitación y recuperación no se puede asegurar que dicho aumento

en la relación molar aumente en el tamaño medio de partícula. El tamaño medio de partícula de la zona de reacción de este ensayo es de 144.6 μm ,

Una salida comercial que se debe tener en cuenta a la hora de evaluar los beneficios de la recuperación de fósforo en forma de estruvita es la posterior venta del mineral como fertilizante. Un tamaño medio de cristal de 150 μm favorece la venta.

Los sólidos que se han ido extrayendo en las purgas del ensayo E1 AM tienen un tamaño medio de partícula de 152,3 μm . Este es el tamaño mínimo ideal para su posterior comercialización. El tamaño medio de partícula en Zs del ensayo E3 AM es de 229,8. El del ensayo E2 AM no está disponible por falta de datos

En la Ilustración 23 se representa la concentración de sólidos en Zr y los sólidos acumulados en el reactor.

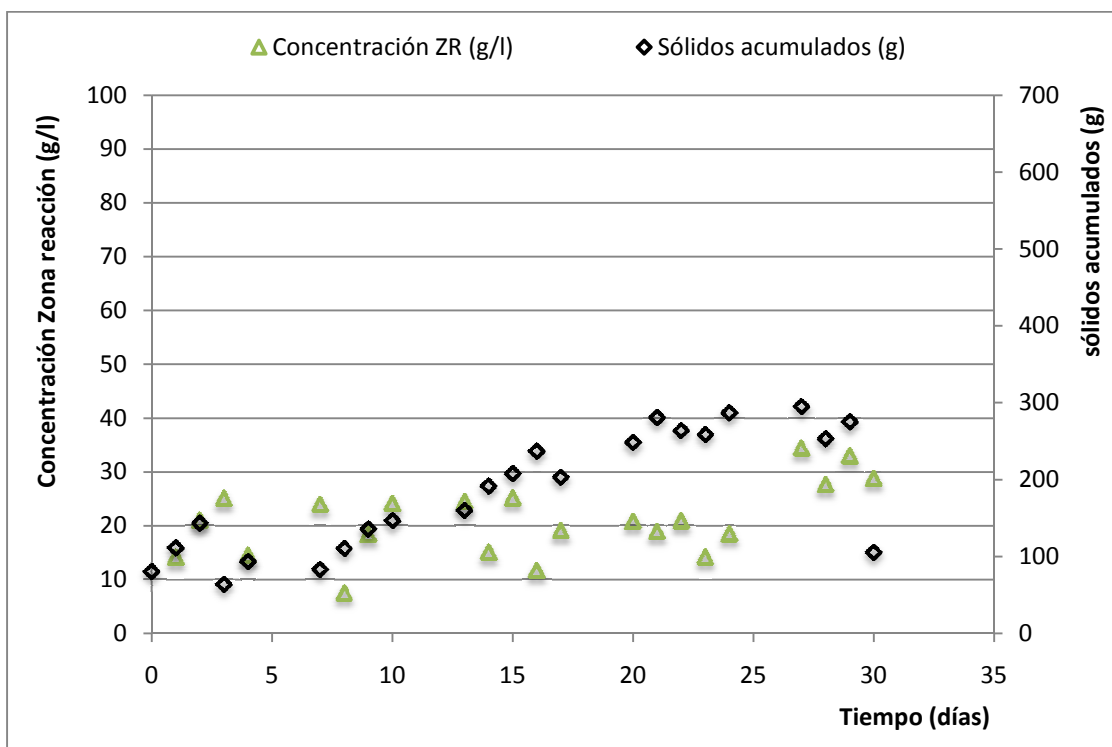


Ilustración 23. Evolución de la acumulación de sólidos en E3 AM

Se observa un aumento progresivo de los sólidos acumulados en el reactor a pesar de las purgas realizadas. Se observó que con el paso de los días purgando el mismo

volumen de sólidos las cantidades en masa de sólidos eran cada vez menores. De ello se determina que, igual que ocurre con los ensayos anteriores, con el tiempo los cristales que se forman son cada vez de menor tamaño y se produce la acumulación en el sistema.

El número de purgas y la cantidad media de sólidos purgados por puga del ensayo AM1 es de 15 purgas y 74.8 g/purga de promedio. En el AM2 estos datos son 4 purgas con 87.5 g/purga. En el AM3 es de 12 purgas y 84.1 g/purga.

Comparando los tres ensayos realizados E1, E2 y E3 la acumulación máxima de sólidos en el reactor se ha producido en el E2 AM. El valor máximo al final del ensayo es de 530 g. Tras el E2 AM se sitúa el ensayo E1 AM con 335 g, el ensayo E3 AM ha tenido un máximo de 294 g.

En la Ilustración 24 se muestra la representación en la eliminación de los iones Ca, Mg, PO₄ y NH₄. Esta gráfica nos indica que el proceso de precipitación ha estado funcionando correctamente en cuanto a formación de estruvita.

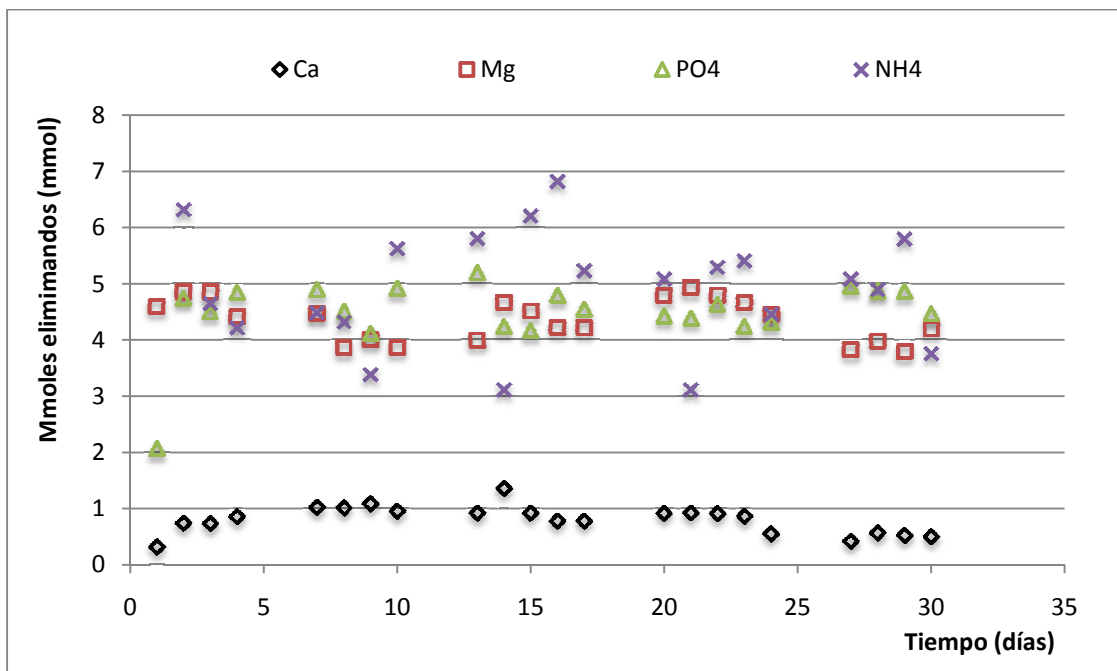


Ilustración 24. Moles eliminados por litro de orina E3 AM, (mmol/l)

La eliminación de fosfato en los tres ensayos realizados se mantiene constante durante todo el proceso. Del mismo modo que ocurre con el magnesio. La eliminación de amonio es muy irregular y pueden ser debidas a errores de medida u otros procesos no contemplados. Esto ocurre en los tres ensayos realizados.

Otro factor importante del proceso de precipitación es el control del pH. Un aumento del pH durante tiempos altos (mayores a 6 horas) produce una disminución considerable del tamaño de partícula por redisolución de los precipitados formados.

La Tabla 16 muestra un resumen de los datos más importantes en los ensayos realizados con agua de mar.

Tabla 16. Resumen ensayos AM

PARAMETROS	ENSAYOS		
	E1 AM	E2 AM	E3 AM
Eficiencia de precipitación (%)	90.73	96.6	92.37
Eficiencia de recuperación (%)	87.12	94.9	91.06
Tamaño medio de partícula, Zr (µm)	65.1	95.3	144.6
Tamaño medio de partícula, Zs (µm)	152.95	--	229.8
Estruvita total formada (g)	1077.8	636.7	711.3
Concentración media en reactor (g/l)	24.95	28.43	20.93
Eliminación de Mg (mg/l)	112.2	147.1	106
Eliminación de Ca (mg/l)	26.8	45.6	31.8
Eliminación de P (mg/l)	144.8	131.2	139.0
Eliminación de N (mg/l)	86.4	57.8	63.5
Duración del ensayo (Días)	43	21	30

El nuevo dato de estruvita total formada se extrae al sumar la producción diaria de estruvita, en el se incluyen las purgas realizadas, las extracciones del sistema para guardar muestra o realizar las analíticas y las pérdidas por el efluente. Este valor se ha

calculado a partir de la eliminación de Mg, asumiendo que todo el Mg que se elimina del sistema lo hace en forma de estruvita.

Se han resaltado los valores más elevados para cada parámetro de todos los ensayos, así se favorece la comparativa.

Al comparar estos valores con los obtenidos en los estudios previos del grupo Calagua con $MgCl_2$ como fuente de Mg, se extraen las siguientes ideas (ver Ilustración 3 y Tablas 5-6):

- Los estudios que utilizan agua de mar obtienen unas eficiencias de precipitación y recuperación mayores.
- El tamaño de partícula medio en Zs de los ensayos en los que se ha utilizado agua de mar es mayor.

5.5 Imágenes de microscopía electrónica

A continuación se muestran algunas de las imágenes tomadas de microscopía electrónica donde identificaremos los cristales de estruvita, otras formaciones minerales (fosfato cálcico) y la composición química de ellas utilizando la técnica llamada Mapping. Esta técnica nos indica la cantidad de átomos de un determinado elemento al pasar por el objeto señalado un haz de electrones.

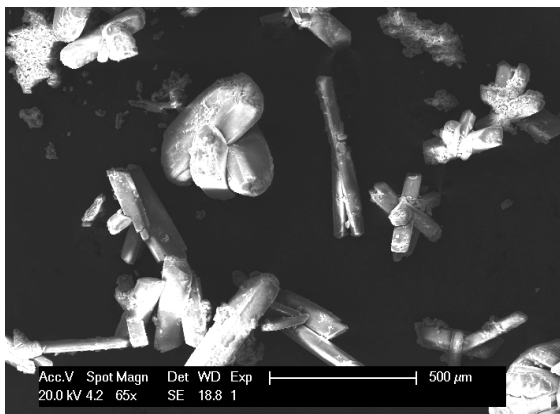


Ilustración 25. Cristales estruvita del ensayo E1 AM.

En la imagen se observan los cristales de estruvita que fueron retirados en la purga del octavo día de ensayo. Durante los primeros días del ensayo E1 AM los cristales retirados son de gran tamaño, tal y como se aprecia en la imagen. Esta imagen fue tomada el 18.10.13.

En esta imagen se aprecian los cristales de estruvita formados en la zona de reacción, el día 30.10.13 con veinte días de ensayo transcurrido. Los cristales tienen un tamaño medio más pequeño, 61 μm . Tienen la estructura cristalina longitudinal típica de la estruvita.

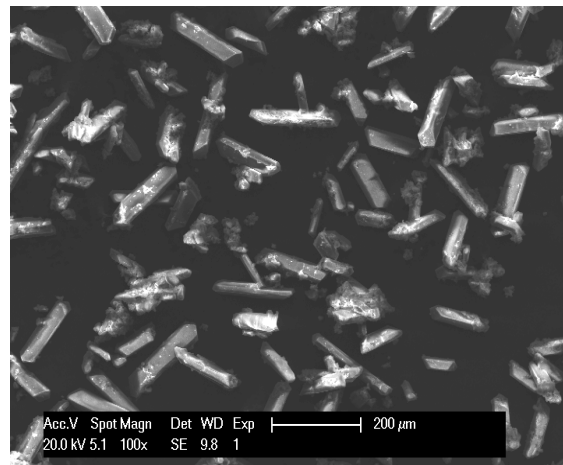
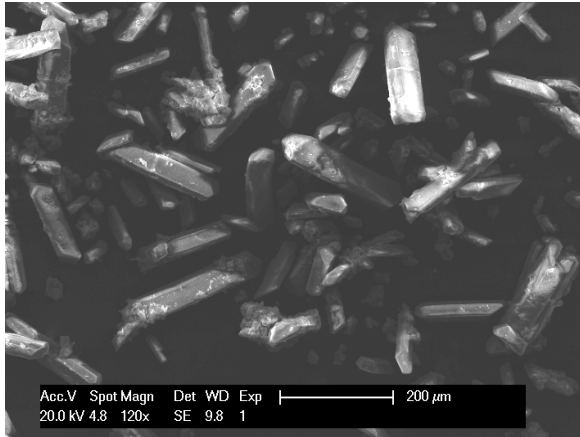


Ilustración 26. Cristales estruvita E1 AM en la zona de reacción.



En esta imagen se observan los cristales de estruvita en la zona de sedimentación o purga. La muestra es de día 30.10.13, a veinte días del inicio. Se aprecia mayor cantidad de cristales y de mayor tamaño. El tamaño medio según el análisis es de 82μm, a pesar de dar la impresión en la imagen de

tener mayor tamaño medio.

Ilustración 27. Cristales de estruvita en Zs AM1

En la Ilustración 28 se ve en detalle los cristales de estruvita con crecimiento de fosfato cálcico amorfo. Imagen tomada de la zona de reacción del ensayo AM1 el día 20 de su inicio. Este crecimiento es el que impide al cristal crecer en tamaño una vez formado.

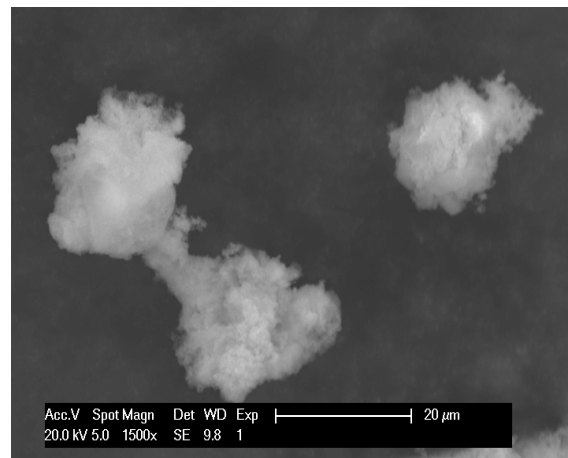
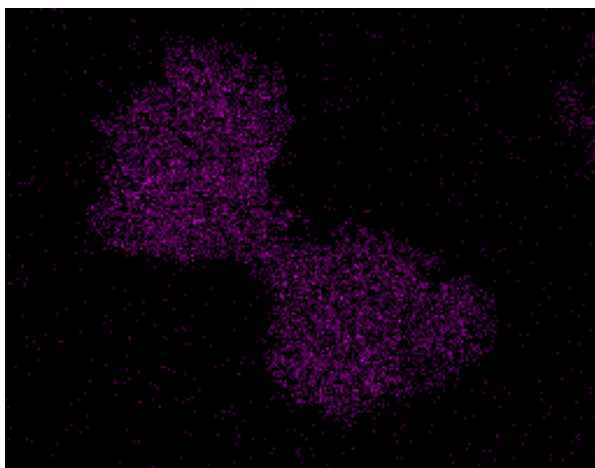
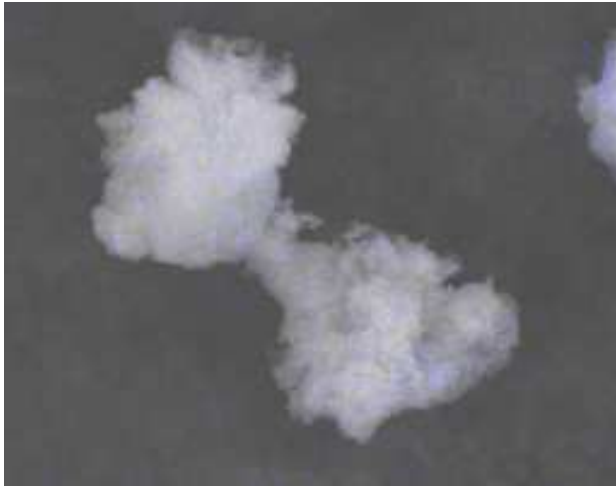


Ilustración 28. Crecimiento amorfo AM1 Zr.



Mapping del cristal imagen 32. El color violeta representa los átomos de calcio, Se aprecia notablemente una densa presencia de calcio en la estructura formada. Esto nos indica que existe la precipitación de precipitados con Ca.

Ilustración 29. Mapping calcio AM1 Zr.



Mapping del cristal amorfo anterior, determinación de átomos de magnesio. No se aprecia la presencia de átomos de magnesio en este precipitado.

Ilustración 30. Mapping magnesio AM1 Zr.

En la Ilustración 31 se observa el Mapping de fósforo. Se aprecia una importante cantidad de fósforo en el precipitado amorfo. Por la presencia de calcio y fósforo se cree que este cristal se trata de un precipitado de fósforo con calcio, por su estructura amorfa seguramente sea fosfato cálcico

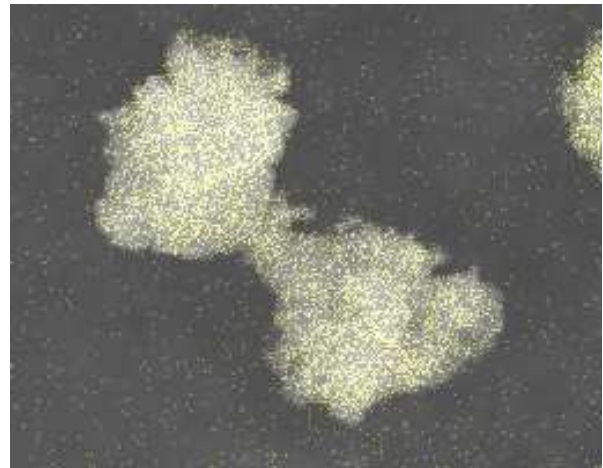
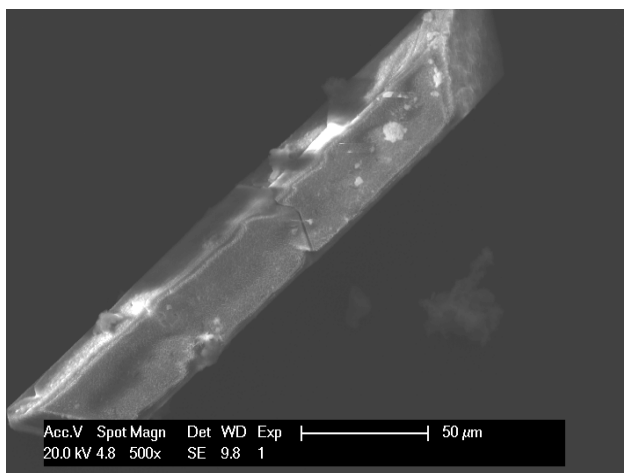
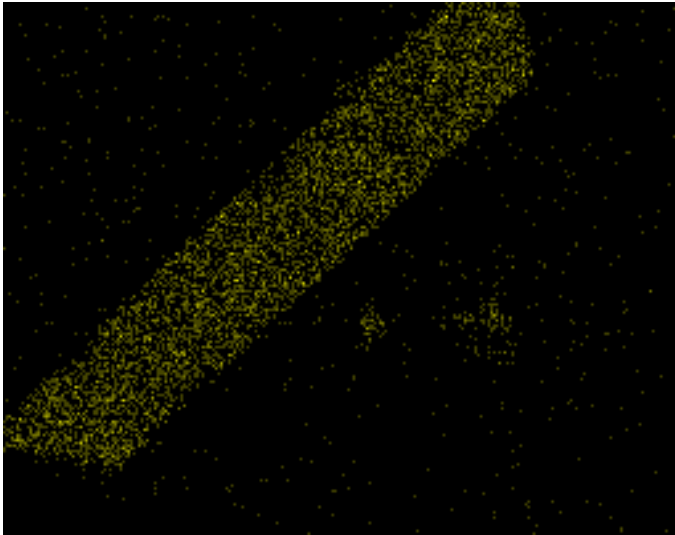


Ilustración 31. Mapping fósforo amorfo AM1 Zr.



En esta Ilustración se aprecia un cristal de estruvita en buen estado y de gran tamaño. Pertenece al Ensayo E1 AM. Imagen tomada el día 04.11.13. Esta es la estructura cristalina de la estruvita, en esta imagen no se aprecia mucha presencia de fosfato cálcico ni otro precipitado indeseado.

Ilustración 32. Estructura cristalina de la estruvita



En la Ilustración 33 se aprecia, gracias a la técnica de Mapping, el magnesio del cristal de estruvita mostrado en imagen 31.

Ilustración 33. Mapping magnesio E1 AM

En la Ilustración 34 se observan los átomos de P en el cristal de estruvita mostrado en la imagen 36. Si se tiene en cuenta la imagen 33 y 34, puede deducirse que este cristal contiene Mg y P. Además de contener estos elementos atendemos a la estructura mostrada en la imagen 32, hay muestra inequívoca de tratarse de estruvita

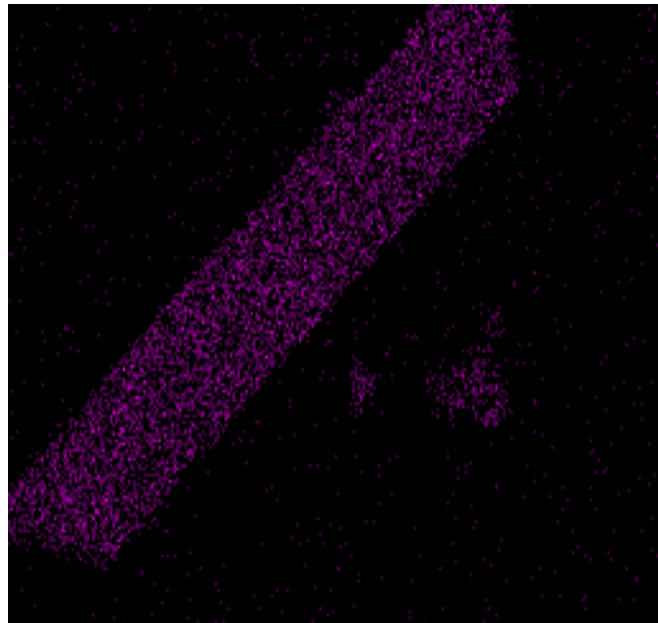


Ilustración 34. Mapping de P en AM1

6. CONCLUSIONES

Como conclusión más relevante se destaca que utilizar agua de mar como fuente de magnesio para recuperar fósforo en forma de estruvita es totalmente viable y reproducible.

Al considerar el agua de mar como recurso renovable e ilimitado. Se reduce un coste importante en reactivo químico.

Las eficiencias de precipitación de los tres ensayos son muy elevadas, mayores al 90% y superando el 96% en el E2 AM. Esto indica que una relación molar Mg/P de 2 aumenta la eficiencia de precipitación.

La eficiencia de recuperación de fósforo es muy elevada. La eficiencia de recuperación mínima es la del ensayo AM1 con 87% y la mayor la del ensayo AM2 con 95%. Se concluye que una relación molar Mg/P de 2 aumenta la eficiencia de recuperación.

Al utilizar agua de mar se produce una precipitación incontrolada de fosfato cálcico alrededor de los cristales de estruvita que afecta al tamaño de partícula e impide su crecimiento secundario.

Se ha observado que con el paso de los días existe una disminución del tamaño de partícula en los ensayos realizados con agua de mar como fuente de magnesio, probablemente causada por la interacción con otros iones presentes en el reactor.

7. BIBLIOGRAFÍA

Aeage, H.K, Anderse, B.L., Blom, A., Jensen, I., 1997. The solubility of struvite. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry 223(1), 2213-2215.

Abbona, F., Boistelle, R., 1979. Growth morphology and crystal habit of struvite crystals. Journal of Crystal Growth, 46, 339-354.

Abbona, F., Boistelle, R., 1985. Nucleation of struvite: single crystals and agglomerates. Crystal Research and Technology 20(2) 133-140.

Adnan, A., Dastur, M., 2004. Preliminary investigation into factors affecting controlled struvite crystallization at the bench scale. Journal of Environmental Engineering and Science 3(3), 195-202.

Ali, M., Schneider, P.A., 2008. An approach of estimating struvite growth kinetic incorporating thermodynamic and solution chemistry, kinetic and process description. Chemical Engineering Science 63(13), 3514-3525).

Almela Ana Luisa, Miren Arrate Celaya, Maria Puy Elizade, José Ignacio Lombraña, Federico Mijangos, Fernando Varona. 2009. Producción de estruvita en unidad piloto. Estudios de aplicación como fertilizante. UNESCO.

Arvin, E., 1983. Observations supporting phosphate removal by biologically mediated chemical precipitation: A review. Water Science and Technology, 15, 43-63.

Battistoni, P., Fava, G., Pavan, P., Musacco, A., Cecchi, F., 1997. Phosphate Removal in Anaerobic Liquors by Struvite Crystallisation without addition of Chemicals: Preliminary results. Water Research 31(11), 2925-2929.

Cordell Dana, 2010. The Story of Phosphorus, sustainability implications of global phosphorus scarcity for food security. Department of water and Environmental Studies. University of Technology Sidney.

David R., Klein, J.P., 2001. Reaction Crystallization. In: Crystallization technology handbook, 11, 513-561. Second Edition. Marcel Dekker, New York.

Durrant, A.E., Scrimshaw, M.D., Stratful, I., Lester, J.N., 1999. Review of the feasibility of recovering phosphate from wastewater for use as a raw material by the phosphate industry. Environmental Technology 20(7), 749-758.

Gantenbein Basil, Raju Khadka, 2009. Struvite Recovery from Urine at Community Scale in Nepal. Swiss Federal Institute of Aquatic Science and Technology, Switzerland.

Hug Alexandra, Kai M. Udert, 2012. Struvite Precipitation from urine with Electrochemical Magnesium Dosage. Eawag, Swiss Federal Institute of aquatic Science and Technology, Switzerland. PII S0043-1354(12)00679-3.

Martínez Gutiérrez Iván, 2013. Yacimientos de fosfatos: Origen, ubicaciones, aplicaciones de los derivados de fosfatos y diseño de una planta de tratamiento. Escuela politécnica de ingeniería de minas y energía. Universidad de Cantabria.

Molinos Senante María, Ramón Sala Garrido, Francesc Hernandez Sancho, 2010. Estudio de viabilidad del proceso de recuperación del fósforo contenido en las aguas residuales: Una aproximación económica. Departamento de economía aplicada. Universidad de Valencia.

Sh. El Rafie, M.S. Mohamed, S. Hawash, 2012. Human urine as alternative natural slow release fertilizer, National Research center, Department of chemical Engineering, Cairo, Egypt. ISSN 0976-8505.

Pastor Alcañiz Laura, 2008. Estudio de la precipitación y recuperación del fósforo presente en las aguas residuales en forma de estruvita. Departamento de ingeniería hidráulica y medio ambiente. Universidad Politécnica de Valencia.

Zapata F., R.N. Roy, 2007.Utilización de las rocas fosfóricas para una agricultura sostenible. Boletín FAO fertilizantes y nutrición vegetal, 13. ISBN 978-92-5-305030-7.