

## Trabajo Fin de Grado

Estudio de recuperación de fósforo del agua de retorno de la deshidratación de fangos en la estación depuradora de aguas residuales de Tudela

Study of phosphorus recovery of the returned water from sludge dehydration in the urban wastewater treatment plant of Tudela

*Autor/es*

**Daniel León Osta**

*Director/es*

**Natividad Miguel Salcedo**

**Jairo Gómez Muñoz**

ESCUELA POLITÉCNICA SUPERIOR

2018

## **Agradecimientos**

Una vez terminado todo el trabajo, me encuentro con este agradable capítulo, en el que puedo dedicar ciertas palabras de agradecimiento a aquellas personas que han aportado su granito de arena en este trabajo.

En primer lugar, me gustaría agradecer a Jairo y Nati, directores de este trabajo, por toda la ayuda que me han dado a lo largo de estos meses y por haber podido contar con ellos en todo momento. Un placer haber podido trabajar con ellos ya que son un claro ejemplo de que la profesionalidad y el buen rollo pueden ir de la mano.

También agradezco al “equipo” del laboratorio de la EDAR de Tudela (Guille, Nico y Guillermo) con los que he pasado el mayor tiempo, entre analíticas y risas, y los que me han echado una mano siempre que han podido.

Expresar de forma muy especial mi agradecimiento a toda la plantilla de mantenimiento de la EDAR de Tudela, que desde el primer día nos acogieron de la mejor manera posible y han amenizado todos los almuerzos con sus historias y anécdotas, en especial a Félix, que siempre me ha ayudado en los temas de mantenimiento de la planta piloto y avisado cada vez que se encendía la “centri”.

Finalmente, a todos mis compañeros del Grado de Ciencias Ambientales por su apoyo, que los voy a echar mucho de menos, sobre todo a los “liaos” y los momentos compartidos con ellos.

A todos los mencionados, muchas gracias.

## **Resumen**

La gran demanda de fertilizantes ha supuesto un aumento en la explotación de las reservas de roca fosfórica, sin embargo, éstas son limitadas y no renovables, por lo que es necesario buscar alternativas como puede ser la recuperación de fósforo de las aguas residuales en forma de fosfato. Las sales inorgánicas formadas pueden ser principalmente fosfatos de magnesio, fosfatos de calcio o hidroxapatita (Ciešlik & Konieczka, 2017), siendo la estruvita la más interesante de todas ellas, por su posible uso como fertilizante. El objetivo de esta investigación es realizar un estudio sobre la recuperación de fósforo del agua procedente de la deshidratación de fangos de la EDAR de Tudela mediante su precipitación en forma de fosfato. Para ello se determinan las condiciones óptimas de operación, se realiza un trabajo experimental a escala piloto y se estima la influencia del método a escala real. Los resultados obtenidos en el laboratorio muestran rendimientos de recuperación de fósforo en torno al 90%, operando con las condiciones óptimas (pH 8.5, sin magnesio añadido, temperatura ambiente (20°C), agitación en jar test, 1 hora de reacción). A escala piloto se obtiene aproximadamente un 80% de recuperación con estas mismas condiciones y un tiempo de reacción adecuado. Finalmente, se estima que la concentración de fósforo en el efluente de la EDAR de Tudela puede reducirse 0,6 mg P/l con este método, lo que permite mitigar la eutrofización de los cauces receptores de las aguas depuradas.

## **Palabras clave**

Fósforo, agua residual, precipitación química, estruvita, fango

## **Abstract**

The high demand of fertilizers has induced an increase in the mining of phosphate rocks reserves, however, these reserves are limited and non-renewable, so it is necessary to look for alternatives such as the recovery of phosphorus from wastewater as phosphate. The inorganic salts formed can be magnesium phosphates, calcium phosphates or hydroxyapatite (Cieřlik & Konieczka, 2017), being struvite the most interesting of all of them, due to its possible use as a fertilizer. The aim of this research is to develop a study on the recovery of phosphorus content in the water coming from the sludge dehydration of Tudela's WWTP through its precipitation as phosphate. To do this, the optimal operating conditions are determined, an experimental work is carried out at pilot scale and the influence of this method in full-scale is estimated. The results obtained in the laboratory show efficiency around 90% on phosphorus recovery operating at optimum conditions (pH 8.5, without adding magnesium, ambient temperature (20°C), agitation in jar test, 1 hour reaction). On pilot scale, approximately 80% recovery is obtained with these same conditions and an adequate reaction time. Finally, it is estimated that the concentration of phosphorus in Tudela's WWTP effluent can be reduced by 0,6 mg P/l with this method, what allows to mitigate the eutrophication of water courses where treated water is poured.

## **Keywords**

Phosphorus, wastewater, chemical precipitation, struvite, sludge

# Índice

1. Introducción y objetivos .....	1
2. Marco teórico y antecedentes .....	2
2.1. Depuración de aguas residuales urbanas .....	2
2.1.1. Tratamiento de aguas residuales .....	2
2.1.2. Legislación en materia de aguas .....	4
2.2. Fósforo .....	6
2.2.1. Ciclo biogeoquímico del fósforo.....	6
2.2.2. Producción y principales reservas .....	8
2.2.3. Problemática asociada al fósforo.....	11
2.2.4. Recuperación de fósforo en aguas residuales.....	13
2.2.5. Ventajas de la recuperación de fósforo en forma de estruvita .....	14
2.2.6. Propiedades físico-químicas de la estruvita .....	15
2.2.7. Fundamentos y condiciones para la formación de estruvita .....	16
2.2.8. Estudios previos.....	18
3. Descripción de la EDAR de Tudela .....	20
3.1. Localización y características .....	20
3.2. Línea de tratamiento de aguas .....	22
3.3. Línea de tratamiento de fangos.....	25
4. Material y métodos .....	28
4.1. Metodología analítica.....	28
4.1.1. Fósforo total ( $P_t$ ).....	28
4.1.2. Nitrógeno amoniacal ( $N-NH_4^+$ ).....	29
4.1.3. Demanda Química de Oxígeno (DQO).....	29
4.1.4. pH .....	30
4.1.5. Sólidos Suspendidos Totales (SST) .....	30
4.1.6. Sólidos totales (ST) y Sólidos Volátiles (SV) .....	30
4.1.7. Humedad .....	31
4.1.8. Fracción volátil (FV) .....	31

4.2. Trabajo experimental de laboratorio.....	31
4.2.1. Muestras .....	32
4.2.2. Procedimiento experimental .....	33
4.2.2.1. Caracterización inicial.....	33
4.2.2.2. Experimentos llevados a cabo .....	34
4.2.2.3. Cálculo del porcentaje de recuperación .....	37
4.3. Trabajo experimental en la planta piloto.....	37
4.3.1. Muestras .....	37
4.3.2. Procedimiento experimental .....	38
4.3.2.1. Descripción de la planta piloto .....	38
4.3.2.2. Trabajo experimental con las condiciones óptimas .....	39
4.3.2.3. Trabajo experimental con diferentes tiempos de reacción .....	40
4.3.2.4. Cálculo del porcentaje de recuperación .....	40
4.4. Estimación de aplicación a escala real.....	41
5. Resultados y discusión.....	42
5.1. Variación diaria de la concentración de fósforo en el agua de estudio. ....	42
5.2. Caracterización inicial del agua de estudio .....	43
5.3. Trabajo experimental de laboratorio.....	44
5.4. Trabajo experimental a escala piloto.....	54
5.4.1. Trabajo experimental con las condiciones óptimas.....	54
5.4.2. Trabajo experimental con diferentes tiempos de reacción .....	55
5.5. Estimación de aplicación a escala real.....	59
6. Conclusiones.....	60
7. Trabajos futuros .....	61
8. Bibliografía .....	63
Anexos .....	69
Anexo I: Planos de la planta piloto .....	70
Anexo II: Resultados de los estudios experimentales del laboratorio. ....	74
Anexo III: Resultados del trabajo experimental en la planta piloto.....	79

## 1. Introducción y objetivos

Las actividades humanas (domésticas, industriales, ganaderas, agrícolas...) transforman la naturaleza del agua y se forman así las llamadas aguas residuales, que son aquellas que no pueden ser utilizadas posteriormente debido a su contaminación. Es en este contexto donde se desarrollan las estaciones depuradoras de aguas residuales (EDAR) cuyo objetivo es depurar estas aguas residuales y así mitigar el impacto que tiene el vertido directo de éstas a las masas de agua. Dentro de los contaminantes de estas aguas residuales se encuentra el fósforo, debido a que un exceso de éste en las masas de agua puede provocar un fenómeno denominado como eutrofización, con el que se produce una proliferación de algas en la superficie del agua que actúa como pantalla disminuyendo la radiación solar que penetra a las partes profundas del agua (Elser & Bennett, 2011).

Sin embargo, el fósforo aunque pueda parecer un elemento peligroso, es esencial para todas las formas de vida, ya que éste por ejemplo forma parte de moléculas muy importantes como el ADN o interviene en procesos como la fotosíntesis. Es por ello, que el crecimiento de plantas y cultivos se ve favorecido al añadir fósforo al suelo, aumentando así la demanda en agricultura de fertilizantes ricos en fósforo. Esta gran demanda produjo un aumento en la explotación de las reservas de roca fosfórica ya que ésta es la fuente más barata para obtener fósforo (Van Kauwenbergh, 2010), lo que produjo una alarma social debido a que estas reservas son limitadas y no renovables, por lo que comenzaron a estimarse los años en los que éstas se agotarán, y estas estimaciones señalan fechas no muy lejanas (Tan & Lagerkvist, 2011). De aquí nace la necesidad de buscar alternativas a estas reservas de roca fosfórica, y como se ha dicho, las aguas residuales presentan en su composición fósforo que debe ser eliminado, por lo que se plantea que en vez de eliminarlo pueda ser recuperado y ser utilizado como alternativa a estas rocas fosfóricas.

De todas las alternativas de recuperación existentes la cristalización en forma de fosfato, especialmente en forma de estruvita, parece actualmente la mejor alternativa ya que es viable técnica y económicamente (Kim et al., 2017).

Por todo lo mencionado, el objetivo general de este trabajo es realizar un estudio sobre la recuperación de fósforo del agua de retorno de la deshidratación de fangos de la EDAR de Tudela mediante su precipitación en forma de fosfato.

Para conseguir este objetivo principal se llevan a cabo una serie de objetivos específicos:

-Caracterizar el agua de estudio (agua de retorno de la deshidratación de fangos) mediante la medición de distintos parámetros físico-químicos.

-Determinar las condiciones óptimas de operación para el proceso de recuperación de fósforo estudiado.

-Aplicar, a escala piloto, el método de recuperación de fósforo en una planta que trabaje en continuo y que esté conectada directamente al agua de retorno de la deshidratación de fangos de la EDAR de Tudela.

-Estimar el efecto que tendría la aplicación de este método a escala real, en la reducción de fósforo del efluente de salida de la EDAR de Tudela.

## **2. Marco teórico y antecedentes**

En este capítulo se detallan los fundamentos teóricos más importantes para llevar a cabo el estudio de recuperación de fósforo y una recopilación de algunos estudios similares que se han realizado anteriormente.

### **2.1. Depuración de aguas residuales urbanas**

#### **2.1.1. Tratamiento de aguas residuales**

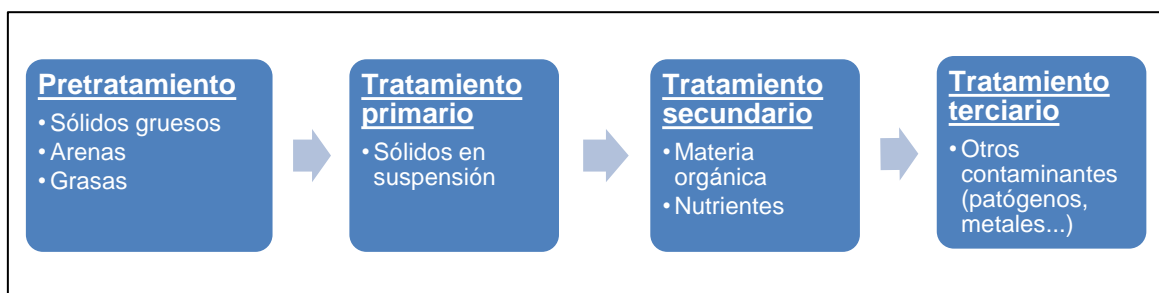
Las aguas residuales se definen según la FAO como el “agua que no tiene valor inmediato para el fin para el que se utilizó ni para el propósito para el que se produjo debido a su calidad, cantidad o al momento en que se dispone de ella. No obstante, las aguas residuales de un usuario pueden servir de suministro para otro usuario en otro lugar. Las aguas de refrigeración no se consideran aguas residuales.” Así pues, se corresponde con aquellas aguas que por alguna razón no pueden ser empleadas para su finalidad, normalmente porque la calidad de éstas se ha visto afectada por las actividades antropogénicas. Así pues, como aguas residuales se incluyen las aguas usadas, domésticas, urbanas, industriales, mineras y aguas pluviales o naturales mezcladas con las anteriores.

Para mitigar el impacto que tiene el vertido directo de estas aguas sobre las masas de agua naturales, se hace necesaria la presencia de EDAR que tienen como objetivo reducir el grado de contaminación de estas aguas y así mitigar el impacto ambiental generado. Tal como indica Pastor (2008) algunos de los principales contaminantes presentes en estas aguas residuales son: sólidos en suspensión, sólidos



inorgánicos disueltos, materia orgánica, patógenos, nutrientes, metales pesados y contaminantes prioritarios (cancerígenos, mutagénicos, tóxicos...)

Estos contaminantes son parcialmente eliminados a lo largo del proceso de una EDAR a través de operaciones físicas, químicas o biológicas. Existen diferentes alternativas para llevar a cabo la depuración o tratamiento del agua residual en las EDAR, sin embargo, los procesos pueden agruparse y diferenciarse tal como indica Pastor (2008) en cuatro etapas: pretratamiento, tratamiento primario, secundario y terciario. En la Figura 1 se refleja el esquema general de funcionamiento de la línea de tratamiento de aguas de una EDAR, con estas cuatro etapas y los contaminantes eliminados en cada una.



**Figura 1.** Esquema general de la línea de tratamiento de aguas de una EDAR. (Elaboración propia).

El pretratamiento es la primera etapa con la que se busca la eliminación de los sólidos de mayor tamaño con el objetivo de acondicionar el agua a tratar y evitar posibles problemas de mantenimiento u operación en las posteriores etapas. Esta etapa incluye equipos como rejillas y tamices para eliminar los sólidos de mayor tamaño, desarenadores para eliminar las partículas de arena del agua y desengrasadores para eliminar las posibles grasas y aceites presentes en el agua.

La siguiente etapa es el tratamiento primario cuya finalidad es eliminar los sólidos en suspensión del agua, así como la materia orgánica y los nutrientes asociados a ellos. Los procesos con los que se puede llevar a cabo esta etapa son la sedimentación, flotación, coagulación-floculación y filtración.

A continuación, tiene lugar el tratamiento secundario en el cual se emplean microorganismos para llevar a cabo la eliminación de materia orgánica biodegradable y de nutrientes. Generalmente, los microorganismos toman la materia orgánica como fuente de energía y de carbono y los nutrientes (principalmente nitrógeno y fósforo) como nutrientes esenciales para su crecimiento. Existen diferentes procesos basados en este funcionamiento pero los más habituales son los fangos activos y los filtros percoladores.

Finalmente, se puede llevar a cabo el tratamiento terciario que es un tratamiento que no siempre está presente en las EDAR, ya que se emplea cuando se quiere obtener

un efluente de máxima calidad, eliminando por ejemplo la carga orgánica residual, patógenos u otros contaminantes no eliminados con el tratamiento secundario. Para ello se pueden emplear diversos procesos como por ejemplo la desinfección, resinas de intercambio iónico, adsorción en carbón activo, ultrafiltración, ósmosis inversa, etc.

Por lo tanto, se puede observar como el trabajo global de todas las etapas y procesos de una EDAR puede suponer un gran descenso de los contaminantes presentes en el agua residual. Ahora bien, el nivel de contaminación del efluente de salida de una EDAR va a estar limitado por la legislación, en función del lugar donde se vaya a producir el vertido.

### 2.1.2. Legislación en materia de aguas

La legislación es una herramienta que juega un papel muy importante a la hora de controlar y reducir la contaminación de las diferentes masas de aguas. Existen diferentes normativas centradas en materia de agua, tanto a nivel europeo como a nivel nacional, como puede verse en la Tabla 1. Además pueden existir diferentes normativas de ámbito regional en cada Comunidad Autónoma (Ver BOE (2018a)).

**Tabla 1.** Principal legislación europea y nacional aplicable en materia de aguas.

<b>Legislación Europea</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Directiva 2000/60/CE que regula el marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas.</li> <li>• Directiva 98/83/CE relativa a la calidad de las aguas destinadas al consumo humano.</li> <li>• Directiva 91/676/CEE para la protección de las aguas contra la contaminación producida por nitratos utilizados en la agricultura.</li> <li>• Directiva 91/271/CEE sobre el tratamiento de las aguas residuales urbanas.</li> <li>• Directiva 2007/60/CE relativa a la evaluación y gestión de los riesgos de inundación.</li> </ul>
<b>Legislación Española</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Real Decreto Legislativo 1/2001 por el que se aprueba el Texto Refundido de la Ley de Aguas.</li> <li>• Real Decreto 9/2008 por el que se modifica el Real Decreto 849/1986 de 11 abril, que aprueba el Reglamento del Dominio Público Hidráulico.</li> <li>• Real Decreto 927/1988 por el que se aprueba el Reglamento de la Administración Pública del Agua y Planificación Hidrológica.</li> <li>• Ley 10/2001 del Plan Hidrológico Nacional.</li> <li>• Ley 2/2013 de protección y uso sostenible del litoral y de modificación de la Ley 22/1988 de Costas.</li> <li>• Real Decreto 903/2010 de evaluación y gestión de riesgos de inundación.</li> <li>• Real Decreto 140/2003 por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano.</li> <li>• Real Decreto 261/1996 de protección aguas contra contaminación por nitratos de fuentes agrarias.</li> <li>• Real Decreto 509/1996 de desarrollo del Real Decreto Ley 11/1995, por el que se establecen las normas aplicables al tratamiento de las aguas residuales urbanas.</li> </ul>

Fuente: (BOE, 2018b)

De todas estas normativas, el pilar básico para el tratamiento de aguas residuales urbanas es la Directiva Europea 91/271/CEE (Consejo de las Comunidades Europeas, 1991), que como se indica en la propia ley, “establece las medidas necesarias que los Estados miembros han de adoptar para garantizar que las aguas residuales urbanas reciben un tratamiento adecuado antes de su vertido”. Esta Directiva establece dos claras obligaciones:

- Las “aglomeraciones urbanas” deberán disponer, según los casos, de sistemas de colectores para la recogida y conducción de las aguas residuales
- Se informa de distintos tratamientos a los que deberán someterse las aguas residuales antes de su vertido.

Además en esta Directiva se establece que los tratamientos a los que son sometidas las aguas residuales antes de su vertido van a depender del emplazamiento donde se produzca dicho vertido, diferenciando así entre zonas “normales”, “sensibles” y “menos sensibles” y estableciendo diferentes requisitos para los vertidos según se den en una zona u otra, tal como se puede observar en la Tabla 2 y Tabla 3.

**Tabla 2.** Requisitos para los vertidos procedentes de plantas de tratamiento de aguas residuales urbanas.

Parámetro		Concentración	Porcentaje mínimo de reducción (%)
Demanda bioquímica de oxígeno (DBO <sub>5</sub> a 20°C) sin nitrificación		25 mg/l O <sub>2</sub>	70-90
Demanda química de oxígeno (DQO)		125 mg/l O <sub>2</sub>	75
Total de sólidos en suspensión	2.000-10.000 h-e.	60 mg/l	70
	>10.000 h-e	35 mg/l	90

Fuente: (Consejo de las Comunidades Europeas, 1991)

**Tabla 3.** Requisitos para los vertidos procedentes de plantas de tratamiento de aguas residuales urbanas realizados en zonas sensibles a la eutrofización.

Parámetro	Concentración		Porcentaje mínimo de reducción (%)
	10.000-100.000 h-e	> 100.000 h-e	
Fósforo total	2 mg/l P	1 mg/l P	80
Nitrógeno total	15 mg/l N	10 mg/l N	70-80

Fuente: (Consejo de las Comunidades Europeas, 1991)

En el Manual de la Dirección General del Agua (n.d) pueden encontrarse las zonas sensibles actualmente declaradas y que por tanto deben cumplir los requisitos de la Tabla 3.

## 2.2. Fósforo

El fósforo es uno de los elementos más importantes para la vida ya que es un elemento imprescindible en numerosas moléculas de los organismos, como por ejemplo, la membrana celular, las moléculas encargadas de los procesos celulares energéticos (ATP, ADP, AMP), los ácidos nucleicos que contienen información genética (ADN, ARN) y los huesos (Elser, 2012). Además, es un nutriente esencial para las plantas ya que es empleado durante la fotosíntesis para el crecimiento vegetal, por lo que es un componente fundamental de los fertilizantes actualmente demandados (Peng et al., 2018; Vasenko & Qu, 2017).

### 2.2.1. Ciclo biogeoquímico del fósforo

Un ciclo biogeoquímico se define como el flujo que sufre un nutriente a lo largo de la biosfera considerando las interacciones que se producen entre los organismos biológicos y el ambiente geológico, así como las reacciones químicas que sufre el nutriente. Estos ciclos tienen una gran importancia ya que en función de la dinámica de cada uno, se van a determinar los principales reservorios de cada elemento y la disponibilidad de éstos para las diferentes formas de vida.

Como indica Ruttenberg (2003) el ciclo biogeoquímico del fósforo se puede dividir en dos fases, el ciclo terrestre (Figura 3) y el ciclo marino, tal como se puede observar en la Figura 2.

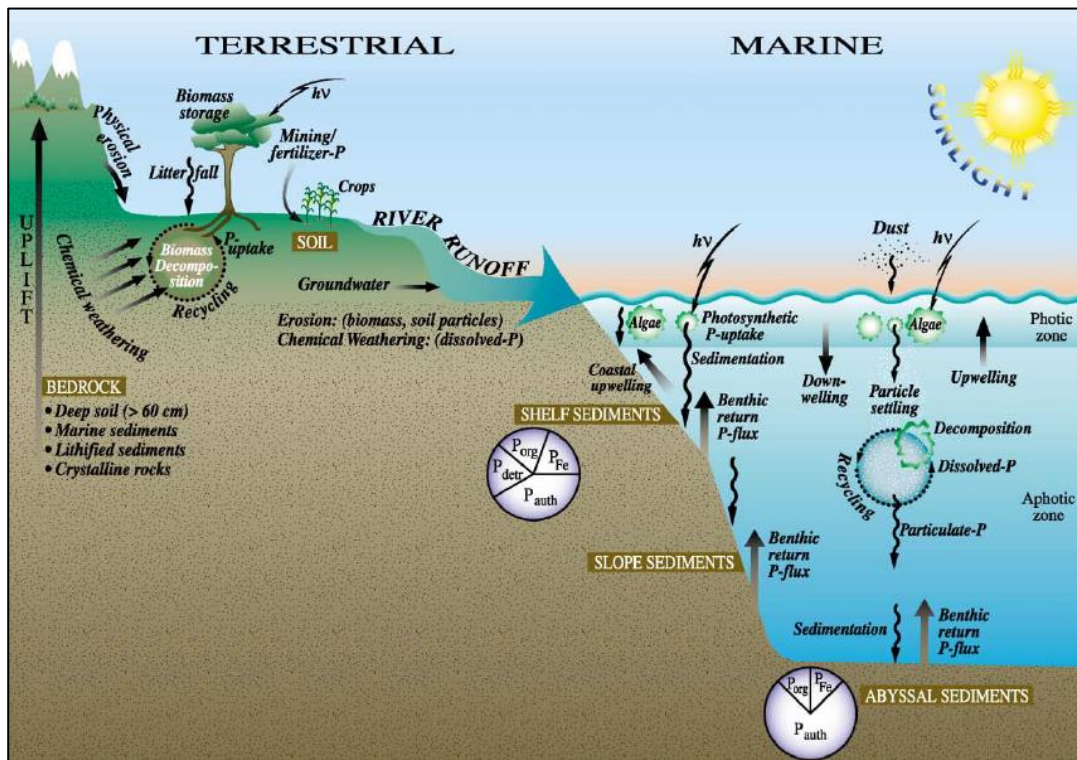
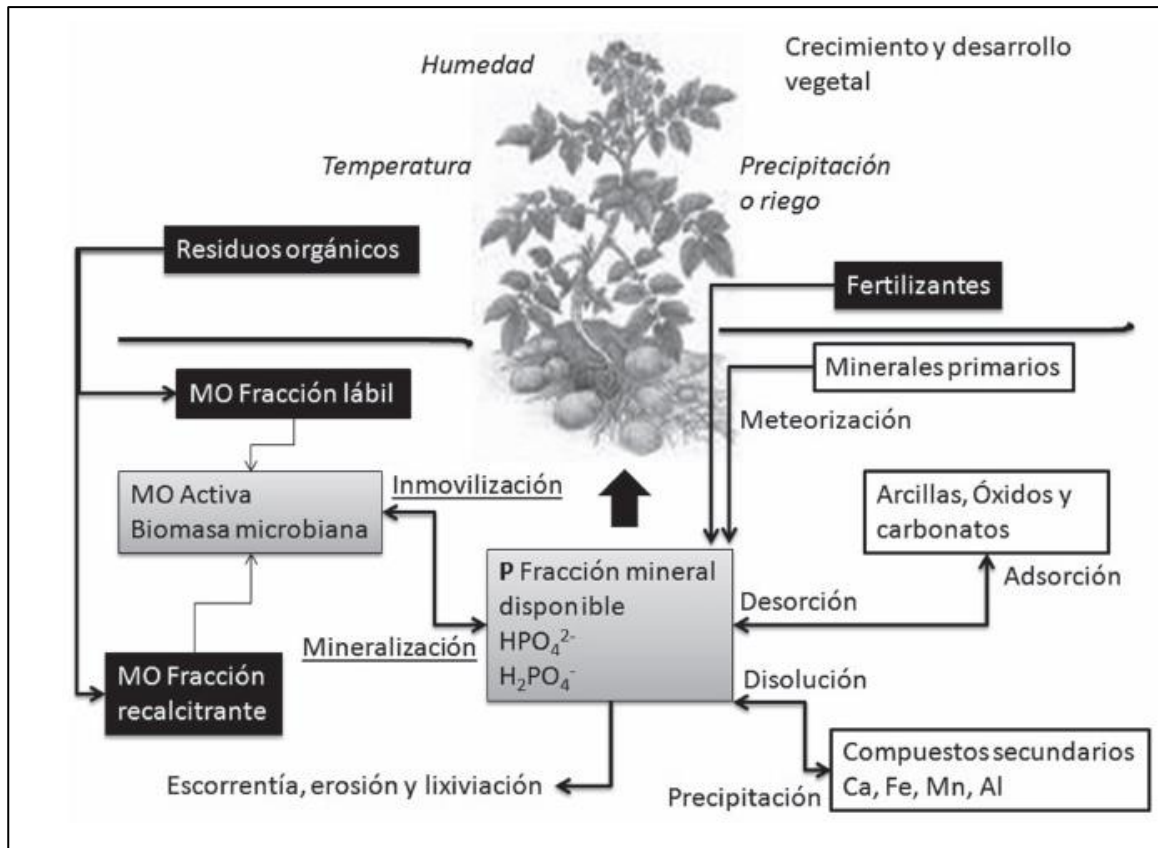


Figura 2. Ciclo del fósforo. Fuente: (Ruttenberg, 2003)

Como indica este autor, en los sistemas terrestres el fósforo se puede encontrar en los depósitos de roca fosfórica (generalmente apatitas), en los suelos y en los organismos vivos (biomasa). La meteorización de los depósitos fosfatados a través de procesos físico-químicos (erosión, lixiviación, hidrólisis...) y la actividad humana (minería, uso de fertilizantes) es la principal fuente de fósforo para los suelos que abastecen la vegetación continental, sobre todo por esta segunda ya que desde mitades del siglo XX, la actividad humana a cuádruplicado el flujo de fósforo en el medioambiente (Falkowski, 2000). Sin embargo, gran parte del fósforo que llega al suelo no puede ser utilizado por los organismos, ya que éste queda fuertemente adsorbido en componentes del suelo como arcillas del grupo de las caolinitas, ocluido en óxidos de hierro/aluminio o precipitado en fosfatos de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  (Cerón & Ancizar, 2012). Para que pueda ser utilizado es necesario que el fósforo fijado pase a ortofosfato disuelto, que puede ser directamente asimilado por los organismos. Este cambio ocurre a través de reacciones geoquímicas y bioquímicas en varias etapas del ciclo (Ruttenberg, 2003).

El fósforo disponible es absorbido por las plantas para su crecimiento, pasando después a los diferentes niveles de la cadena trófica, y volviendo al suelo en forma orgánica a través de los residuos y desechos de plantas y animales. Según las estimaciones, en el año 2000 más de 7 millones de toneladas de fósforo se liberaron al medioambiente a través de los desechos de los animales (Cordell et al., 2009). La mineralización, por parte de los microorganismos descomponedores, de este fósforo orgánico, permite que se retorne a fosfatos inorgánicos, facilitando así el reciclaje del elemento para que regrese a la biota.

Cabe destacar que debido a esta limitación de fósforo en los suelos, las plantas han desarrollado varias estrategias para maximizar la adquisición de fósforo que incluyen modificaciones morfológicas de la raíz, adaptaciones fisiológicas o alteraciones bioquímicas que promueven asociaciones con microorganismos micorrízicos que pueden excretar ácidos orgánicos que incrementa las solubilidad del fósforo del suelo (Cerón & Ancizar, 2012). También se debe señalar que a diferencia de otros ciclos biogeoquímicos, el fósforo no puede ser extraído de la atmósfera (Elser & Bennett, 2011).



**Figura 3.** Ciclo del fósforo en sistemas terrestres. Fuente:(Cerón & Ancizar, 2012)

Como indica Ruttenberg (2003) el fósforo es transportado desde los sistemas terrestres hasta los océanos principalmente a través de los ríos, y este fósforo que transportan proviene de la erosión de las rocas y suelos continentales, además se estima que el 90% se encuentra asociado a material particulado. Una vez en los sistemas oceánicos, el fósforo en forma de ortofosfato disuelto es tomado por los organismos fotosintéticos (fitoplancton y plantas marinas) que se encuentran en la base de la cadena trófica marina, pasando después a los diferentes niveles tróficos. Por otro lado, el fósforo particulado es recirculado a lo largo del océano por los flujos ascendentes y descendentes de agua, hasta que es sedimentado en los fondos del océano, donde se produce el enterramiento de este elemento, siendo este fondo oceánico uno de los mayores reservorios de fósforo de toda la biosfera.

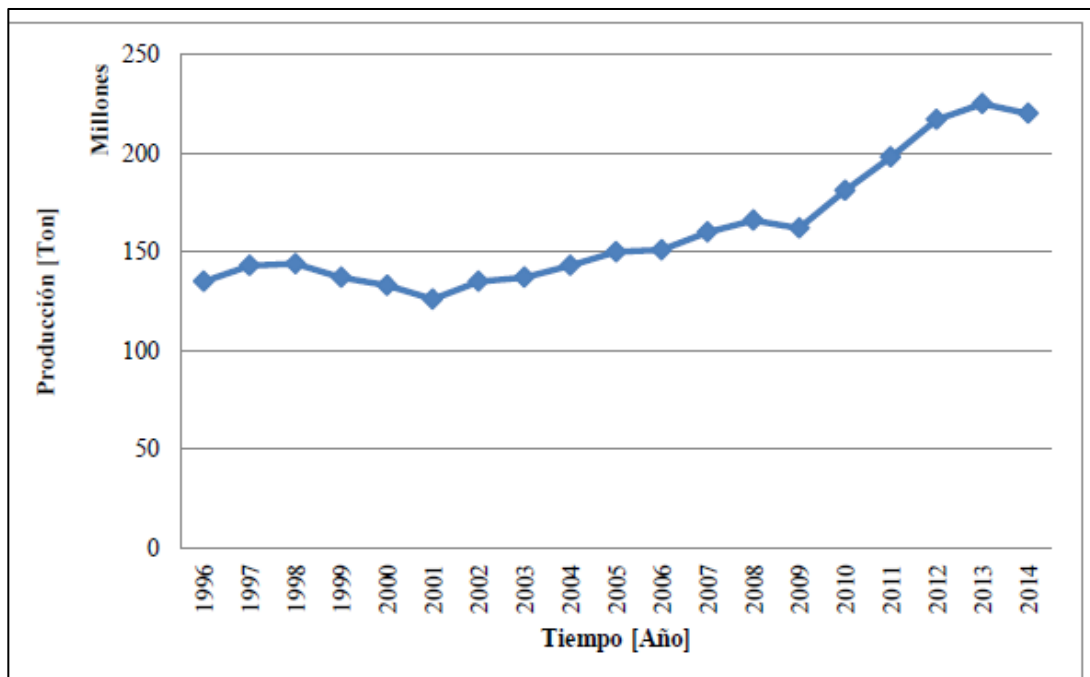
### 2.2.2. Producción y principales reservas

Las necesidades actuales de fósforo son saciadas principalmente con la explotación de las reservas existentes de roca fosfórica, debido a que es más económico que utilizar otras fuentes como pueden ser el guano o harina de hueso (Van Kauwenbergh, 2010).

Existen principalmente dos tipos de depósitos de roca fosfórica; por un lado, los depósitos sedimentarios, de los cuales, los más grandes están situados en el norte de

África, China, Oriente Medio y Estados Unidos; y por otro lado, los depósitos ígneos, estando los más importantes en Brasil, Canadá, Finlandia, Rusia y Sudáfrica (USGS, 2018). Sin embargo, prácticamente toda la producción de fertilizantes se basan en rocas fosfóricas que contengan alguna forma del mineral apatita (Van Kauwenbergh, 2010).

En cuanto a la producción mundial de roca fosfórica, en la Figura 4 se puede observar la evolución de la producción total mundial de roca fosfórica en los últimos años. Se observa como entre 1996 y 2014 la producción total ha aumentado más de 70 millones de toneladas.



**Figura 4.** Evolución de la producción total de roca fosfórica en el mundo entre 1996-2014.

Fuente: (Constanza Contreras, 2016)

Por otro lado, en la Tabla 4 se pueden observar los diez países que lideran la producción mundial de roca fosfórica en 2017, liderados por China con unas 140.000 mil toneladas de roca fosfórica explotada, según indica U.S. Geological Survey (2018).

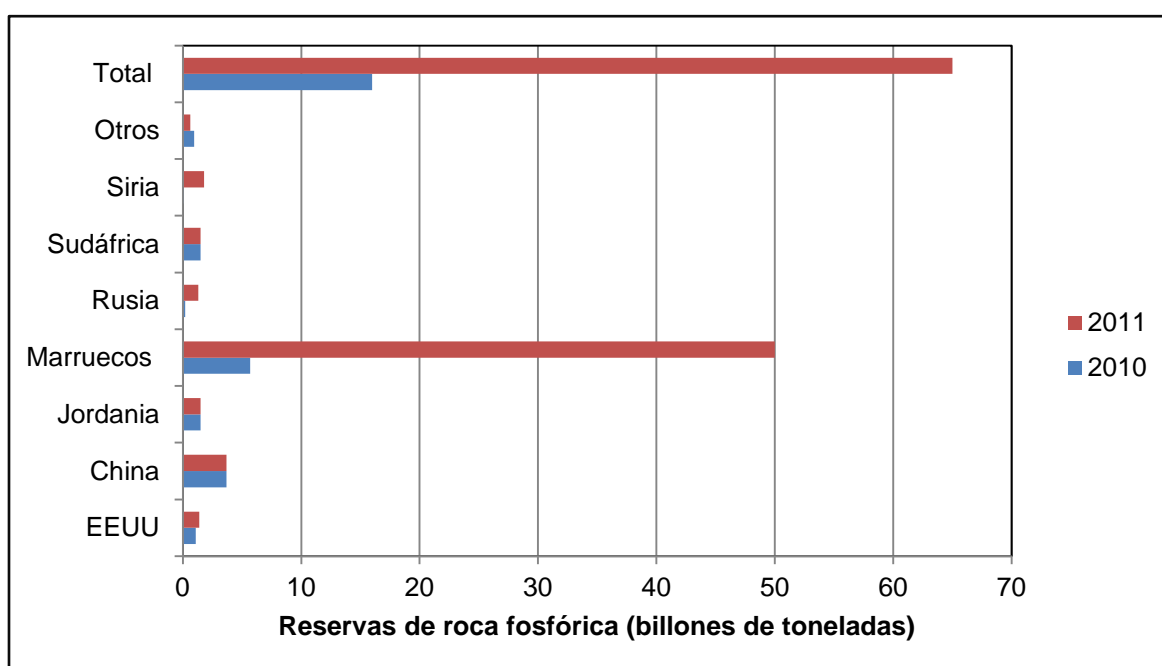
**Tabla 4.** Países líderes en la producción mundial de roca fosfórica en 2017.

País	Producción minera de roca fosfórica (mil toneladas)
China	140.000
Estados Unidos	27.700
Marruecos	27.000
Rusia	12.500
Jordania	8.200
Brasil	5.500
Egipto	5.000
Arabia Saudí	4.500
Israel	4.000
Perú	3.900

Fuente: (USGS, 2018). Elaboración propia.

Por lo tanto, se puede observar como la producción mundial total de roca fosfórica aumenta con el paso de los años, probablemente debido al aumento de la demanda de fertilizantes, y como China lidera el mercado de producción de roca fosfórica.

En cuanto a las reservas de roca fosfórica, existe una gran incertidumbre sobre las que existen en el mundo (Elser & Bennett, 2011), ya que las previsiones de las reservas pueden cambiar, como ocurrió en 2010 cuando tras la publicación de la evaluación de reservas de Steven Van Kauwenbergh (Van Kauwenbergh, 2010) los Servicios Geológicos de los Estados Unidos modificaron sus estimaciones sobre las reservas de roca fosfórica en el mundo, pasando de 16 billones de toneladas a 65 billones de toneladas (USGS, 2010;USGS, 2011) como se puede observar en la Figura 5.



**Figura 5.** Principales países con sus reservas de roca fosfórica disponibles según las estimaciones de USGS de 2010 y 2011 (medidas en billones de toneladas). Fuente: (USGS, 2010 y USGS, 2011). Elaboración propia

De la Figura 5, aparte de destacar el gran cambio que se produjo en las estimaciones de roca fosfórica en un solo año, también se puede apreciar el predominio de Marruecos en la posesión de reservas de roca fosfórica, ya que de los 65 billones de toneladas estimados en 2011 el 77% (50 billones de toneladas) se encuentran en este país. Actualmente este predominio sigue presente ya que en 2018 se estima que hay 70 billones de toneladas, de las cuales Marruecos posee el 50% (USGS, 2018). Este predominio puede suponer que los fabricantes de fertilizantes sean dependientes de Marruecos para conseguir sus materias primas.

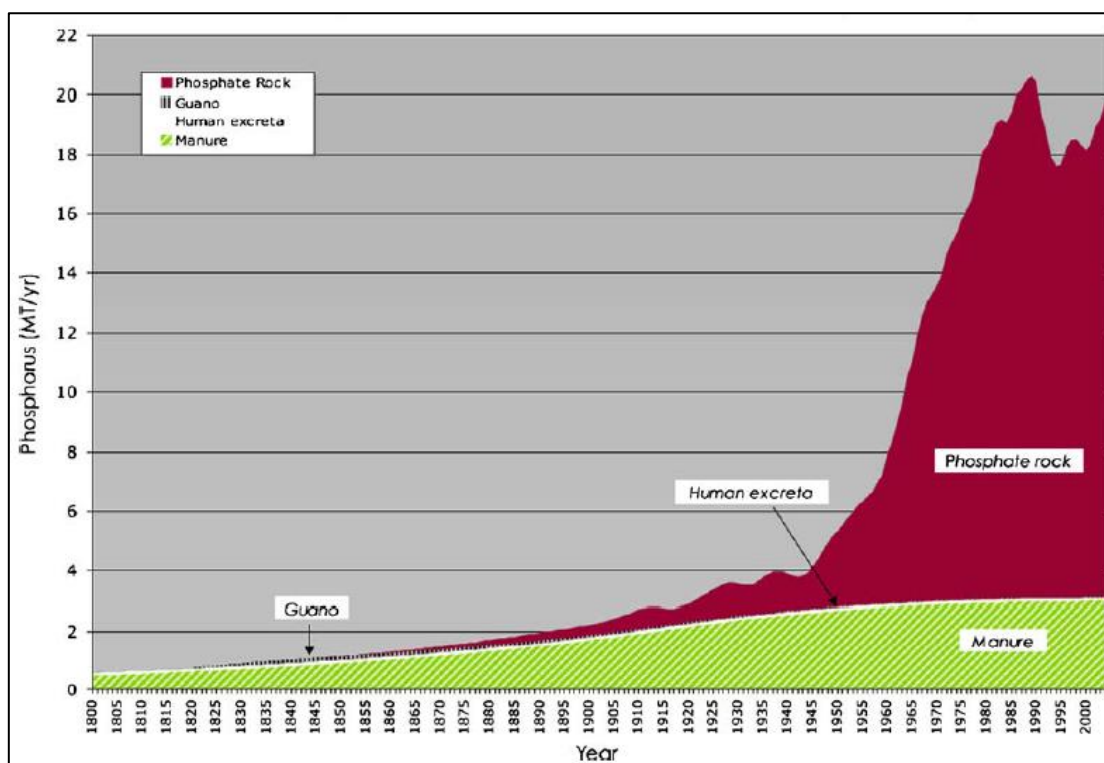
También hay que destacar que las mayores regiones del mundo están disminuyendo sus reservas (EEUU), tienen muy pocas (India) o no tienen ninguna (Norte de Europa) (Elser & Bennett, 2011).



### 2.2.3. Problemática asociada al fósforo

Los problemas asociados al fósforo nacen de la sobreexplotación de las reservas de roca fosfórica, ya que esto produce un exceso de liberación de fósforo en el medioambiente aumentando los niveles de contaminación y además la disminución gradual de las reservas disponibles.

Esta sobreexplotación comenzó a mediados del siglo XX cuando se produjo la llamada “Revolución Verde” (Elser & Bennett, 2011), que es la denominación empleada para describir el importante incremento mundial de la productividad agrícola y por tanto de alimentos surgido aproximadamente en el año 1950, como consecuencia del aumento de la demanda de alimentos debido al crecimiento de la población mundial. Ésto puede verse reflejado en la Figura 6 donde se ve como la roca fosfórica empleada para la fabricación de fertilizantes ha aumentado exponencialmente en los últimos años. Como se ha dicho anteriormente, la roca fosfórica es la principal fuente de fósforo empleada debido a su rentabilidad económica frente a otras fuentes de fósforo como el guano o la harina de hueso (Van Kauwenbergh, 2010).



**Figura 6.** Evolución histórica global de las fuentes empleadas para la fabricación de fertilizantes (MT de P/año) entre 1800-2000. Fuente: (Cordell et al., 2009).

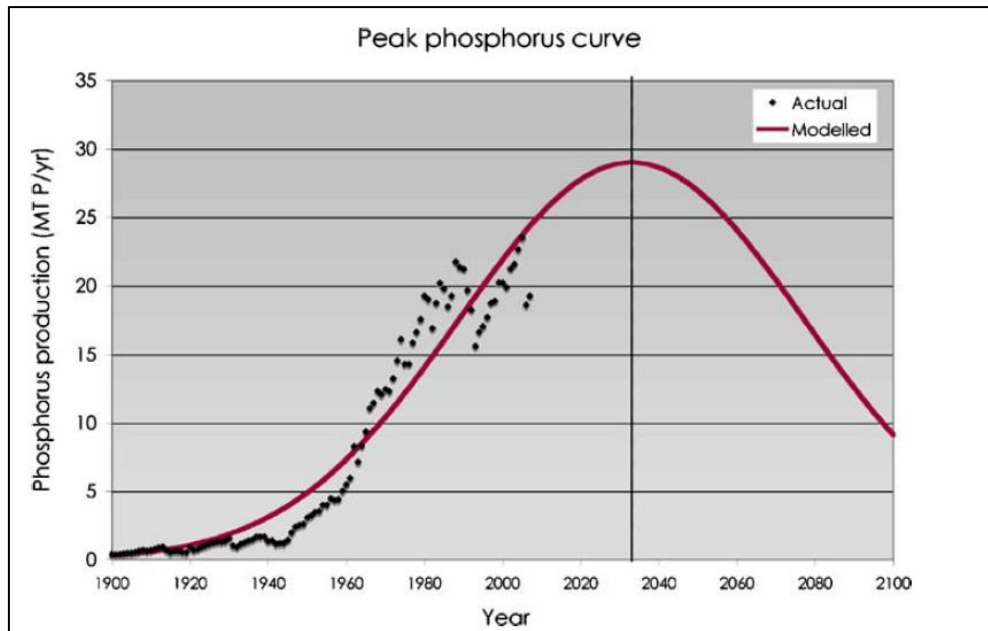
Así pues, este aumento exponencial de la explotación de depósitos de roca fosfórica ha comenzado a tener sus primeras consecuencias, las más importantes a escala medioambiental, y es que por un lado se ha aumentado la contaminación ambiental debida al fósforo, sobre todo en las masas de agua, donde al existir un exceso

de este nutriente se produce un fenómeno conocido como eutrofización, basado en una proliferación incontrolada de algas que forma una capa superficial, impidiendo así que la luz solar penetre a las zonas inferiores, por lo que en las zonas profundas resulta imposible la fotosíntesis y el agotamiento de oxígeno se ve favorecido (Elser & Bennett, 2011).

Por otro lado, esta sobreexplotación ha creado un alarmante descenso de las reservas disponibles ya que los depósitos mineros de roca fosfórica son limitados (Elser & Bennett, 2011) y el fósforo es un elemento esencial para todas las formas de vida que no puede ser reemplazado por otro elemento o compuesto (Elser, 2012). Además parece que la tendencia no va a cambiar ya que según las estimaciones, a mitad del siglo XXI la población mundial sobrepasará los 9 billones, lo que significa que la producción alimentaria deberá crecer un 30% (Cieřlik & Konieczka, 2017; Sorensen et al., 2015). Ésto significa que habrá un aumento de la demanda de fósforo, ya que actualmente el 82% del fósforo extraído de las minas es utilizado como fertilizante (Cieřlik & Konieczka, 2017).

Sin embargo, existe controversia sobre cuándo se agotarán las reservas de fósforo del mundo. Las estimaciones más optimistas indican que ésto no ocurrirá hasta dentro de 200 años (Tan & Lagerkvist, 2011) mientras que otras fuentes indican que para el año 2200 la calidad de las reservas de fósforo será insatisfactoria y no será posible su explotación (Cieřlik & Konieczka, 2017). Pero a parte de estos pronósticos, hay que considerar que con el tiempo el grado de impurezas presente en las reservas aumenta, ya que las reservas de mayor calidad se van agotando, lo que hace que cada vez los costes de explotación sean mayores (Pastor, 2008). Ésto ya ha ocurrido entre 1950-2000, donde el precio del fósforo útil para preparar fertilizantes se ha multiplicado por diez, debido a factores como la calidad de las reservas naturales de fósforo, su disponibilidad o la situación geopolítica (Cieřlik & Konieczka, 2017).

Así pues, siguiendo esta tendencia, se considera que la producción global de roca fosfórica va a sufrir un proceso denominado “peak del fósforo” que consiste en que la producción va a aumentar hasta un máximo, que se alcanza cuando las reservas de mayor calidad y accesibilidad se agotan, y a partir de éste, se produce un descenso gradual de producción debido a que los depósitos son de peor calidad y accesibilidad, por lo que su explotación no es rentable económicamente. Este proceso puede verse en la Figura 7, y está calculado en función de los datos de la US Geological Survey (Cordell et al., 2009). Se puede observar cómo según este modelo el máximo de producción se produciría en el año 2033.



**Figura 7.** Proceso del “peak del fósforo” modelado en función de los datos del US Geological Survey.  
Fuente: (Cordell et al., 2009)

Así pues, para intentar frenar este proceso y evitar que las reservas de roca fosfórica se terminen acabando, hay que buscar alguna alternativa como fuente de fósforo que sea económicamente rentable. Según, Elser & Bennett (2011) la solución a estos problemas reside en recapturar y reciclar el fósforo, ya que además la recuperación de fósforo puede prevenir la pérdida de nutrientes y minimizar el impacto causado en las aguas (Dai et al., 2016).

#### 2.2.4. Recuperación de fósforo en aguas residuales

Como se ha visto, existe una urgente necesidad de encontrar una fuente renovable de fósforo como alternativa a las reservas de roca fosfórica, y las aguas residuales ricas en fósforo son una de las fuentes disponibles con mayor potencial (Peng et al., 2018).

Actualmente existen más de 30 tipos de tecnologías de recuperación de fósforo para las aguas residuales (Cordell et al., 2011) basadas en la precipitación química, cristalización, adsorción e intercambio iónico, procesos de membrana, procesos electroquímicos y procesos biológicos (Peng et al., 2018)

Las técnicas más prometedoras, al menos para la industria del fósforo, son aquellas que emplean procesos de cristalización dando lugar a sales inorgánicas, ya que estas materias primas necesitarían de la mínima adaptación de los procesos existentes en la industria (Morse et al., 1998). Las sales inorgánicas formadas pueden ser principalmente fosfatos de magnesio, fosfatos de calcio o hidroxiapatita (Ciešlik & Konieczka, 2017).

De todas estas sales, la cristalización de fosfato de amonio y magnesio (conocido como estruvita) se considera como la técnica más acertada ya que el proceso es económicamente viable y el producto obtenido puede ser empleado como fertilizante de lenta liberación (Kim et al., 2017). Otros usos para el fósforo recuperado pueden ser la industria alimentaria y la industria de cosméticos, pero para emplearlo en estas industrias las limitaciones no son técnicas sino de una percepción negativa de la sociedad por emplear para estos usos un nutriente recuperado de aguas residuales (Pastor, 2008).

### **2.2.5. Ventajas de la recuperación de fósforo en forma de estruvita**

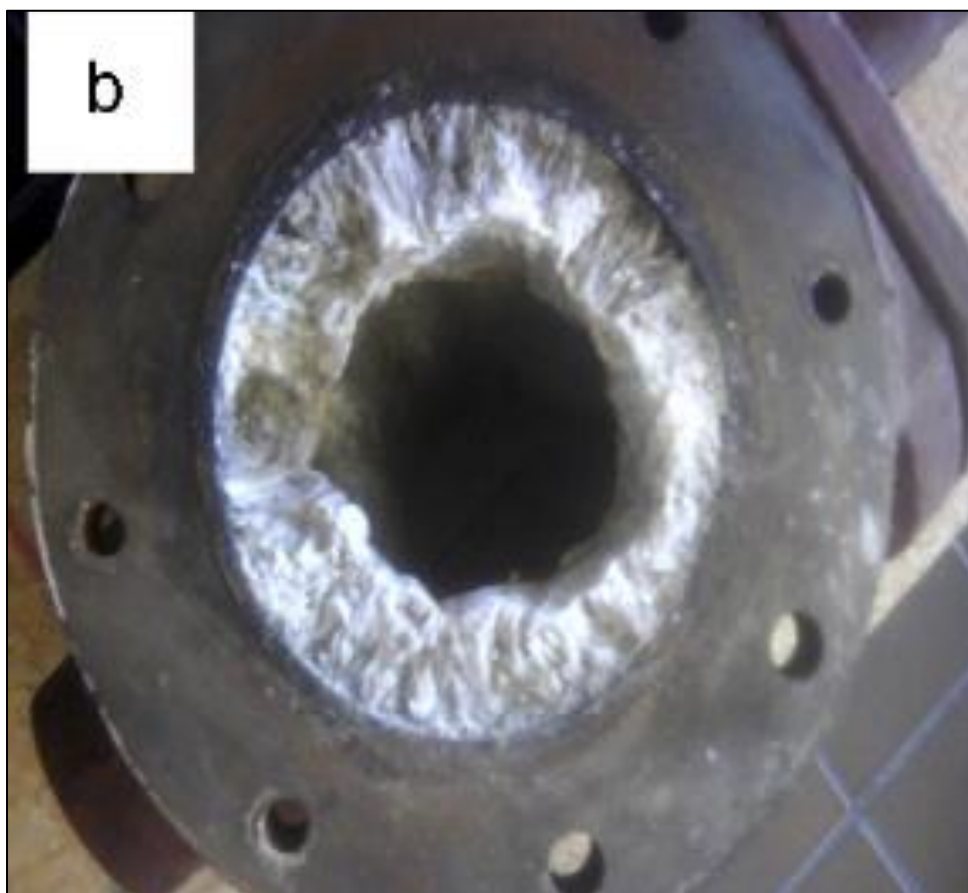
La recuperación de fósforo en forma de estruvita nos permite solventar los dos principales problemas causados por el fósforo, la eutrofización y las reservas de fósforo limitadas, es decir, mediante su cristalización en las EDAR nos permite reducir la concentración de fósforo de las masas de agua y de esta manera reducir la eutrofización, y al ser un producto que puede ser empleado directamente como fertilizante y como materia prima de la industria del fósforo, puede ser usada como sustituto de la roca fosfórica.

La razón por la que la estruvita puede ser usada como un fertilizante es que presenta niveles óptimos de fósforo y magnesio, además de que gracias a su solubilidad es un fertilizante de liberación lenta por lo que puede ser usada en una dosis directa sin peligro para el crecimiento de las plantas y sin suponer un riesgo de contaminación de aguas subterráneas por percolación. Además, se ha realizado algún estudio práctico que demuestra que la estruvita es un fertilizante comparable a los fertilizantes comerciales existentes, como el que llevó a cabo Ahmed et al. (2006), en el cual se comparó la eficiencia de la estruvita y del fosfato di-cálcico como fertilizantes fosfatados en cultivos de trigo, y como resultado se obtuvo una mayor eficiencia de la estruvita.

Una de las ventajas es que es un producto con un bajo contenido en metales pesados por lo que esto supone una ventaja ya sea para su uso como fertilizante o como su uso como materia prima en la industria del fósforo, ya que se ha demostrado que el contenido en metales pesados de la estruvita recuperada es dos o tres veces inferior a la cantidad presente en las rocas fosfáticas comerciales (Morse et al., 1998; Pastor, 2008)

Otra de las ventajas que tiene una cristalización controlada de estruvita es que se minimiza la cristalización que ocurre de manera incontrolada en las EDAR, ya que de manera espontánea como indica Pastor (2008) en las tuberías, bombas, codos y aquellos lugares donde se producen cambios de presión se producen precipitaciones incontroladas de estruvita que pueden obstruir y dañar estas instalaciones (ver Figura 8), causando la disminución de la eficiencia de los procesos y daños económicos por su

mantenimiento o reparación. Estas precipitaciones incontroladas se producen debido a que si existe una reducción en la presión parcial del dióxido de carbono se produce la liberación del CO<sub>2</sub> a la fase acuosa con el consiguiente aumento del pH, lo que hace que la solución esté sobresaturada con respecto a la estruvita, pudiendo así precipitar el mineral. Por lo tanto, llevando a cabo una precipitación controlada y reduciendo así la concentración de fósforo, se dificulta que ocurra este molesto proceso.



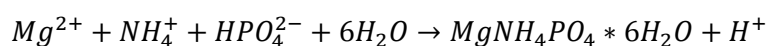
**Figura 8.** Incrustaciones de estruvita en una tubería de la línea de fangos de una EDAR.

Fuente: (Mudragada et al., 2014)

### 2.2.6. Propiedades físico-químicas de la estruvita

La estruvita es el nombre que se le da al fosfato de magnesio y amonio hexahidratado, que corresponde a un compuesto cristalino formado por iones de magnesio, amonio y fosfato en concentraciones molares iguales.

La reacción química para la formación de la estruvita es la siguiente:



A continuación en la Tabla 5 se muestran algunas de las principales propiedades físico-químicas de la estruvita.

**Tabla 5** Propiedades físico-químicas de la estruvita.

<b>Fórmula</b>	(NH <sub>4</sub> )Mg(PO <sub>4</sub> ) * 6H <sub>2</sub> O
<b>Color</b>	Incoloro, amarillo o marrón por impurezas o bien blanco por deshidratación.
<b>Transparencia</b>	Transparente, translúcido
<b>Peso molecular</b>	245.404 g/mol
<b>Densidad</b>	1.706-1.711 g/ml
<b>Sistema cristalino</b>	Ortorrómbico
<b>Dureza</b>	2 (Escala Mohs)
<b>Lustre</b>	Vítreo
<b>Tenacidad</b>	Frágil
<b>Fractura</b>	Subconcoidea-irregular
<b>Solubilidad</b>	Poco soluble en agua Muy soluble en ácidos

Fuente: (Anthony et al., 2003)

### 2.2.7. Fundamentos y condiciones para la formación de estruvita

La precipitación de estruvita en aguas residuales se ve influenciada por diferentes parámetros como por ejemplo pH de la disolución, ratio molar de los iones participantes, intensidad de mezcla, tipo de reactivos añadidos, tipo de reactor usado, interferencia con otros iones y temperatura (Kim et al., 2017). A continuación se exponen algunos de los parámetros más importantes para la precipitación de estruvita.

#### **-pH:**

El pH es uno de los parámetros más importantes para la formación de estruvita, ya que influye en la solubilidad y supersaturación de la solución (Peng et al., 2018) y afecta tanto a la cantidad de estruvita formada como a la pureza de ésta (Kim et al., 2017)

La estruvita puede precipitar en un rango de pH muy amplio (desde 7 hasta 11.5) pero el rango más óptimo para su precipitación es entre 8 y 9.5 (Kim et al., 2017).

Para ajustar el pH pueden emplearse diferentes reactivos como por ejemplo NaOH (Bi et al., 2014) o Mg(OH)<sub>2</sub> (Münch & Barr, 2001) o bien se puede ajustar mediante aireación por “stripping” de CO<sub>2</sub> (Suzuki et al., 2005).

### **-Ratio molar de los iones participantes:**

El ratio molar tiene importancia en la formación de estruvita ya que tiene un efecto en el nivel de supersaturación de la solución (Peng et al., 2018).

La mayoría de estudios indican que el ratio molar óptimo de  $Mg^{2+}:NH_4^+:PO_4^{3-}$  para la precipitación de estruvita es entre 1:1:1 y 1.6:1:1 (Rahman et al., 2011) por lo que el ion que conviene que esté en exceso es el ion magnesio. Además el ratio Ca/P y la concentración de iones  $Ca^{2+}$  influye en la composición y pureza de los cristales formados (Wang & Nancollas, 2008), debido a que estos iones compiten con los de magnesio por la precipitación de fosfatos, por lo que los iones de calcio también deben tenerse en cuenta.

Al trabajar con aguas residuales, es común que el magnesio se encuentre por debajo de la concentración estequiométrica necesaria para llevar a cabo la precipitación de estruvita, por lo que en ocasiones es necesario añadir una fuente de magnesio a la hora de precipitar dicho material (Pastor, 2008). Normalmente se suele usar  $MgCl_2$  (Britton et al., 2005) o  $Mg(OH)_2$  (Münch & Barr, 2001), aunque existen autores que han empleado agua de mar para ello (Lapeña Muñoz, 2014).

### **-Intensidad de mezcla**

La intensidad de mezcla influye en el número de cristales formados y en el tamaño, morfología y composición de dichos cristales (Peng et al., 2018). Ésto es debido a que en las zonas de mayor turbulencia, el  $CO_2$  liberado puede aumentar el pH, lo que favorece la aparición de cristales.

Sin embargo, aunque las altas intensidades de mezcla pueden acelerar la tasa de nucleación primaria (aparición de nuevos cristales) éstas también pueden limitar la nucleación secundaria (crecimiento del cristal), y aumentar la rotura de los cristales existentes.

La intensidad de mezcla óptima para la recuperación de estruvita en aguas residuales sintéticas es de 45-90 rpm (Capdevielle et al., 2013), mientras que Zhang et al. (2012) indican que para aguas residuales reales todavía debe determinarse una intensidad óptima de mezcla.

### **-Temperatura**

La temperatura es un parámetro que no tiene tanta repercusión, pero sin embargo ésta puede afectar a la solubilidad de la estruvita y a la morfología de los cristales formados (Le Corre, 2006), por lo que la precipitación es más difícil que ocurra a altas temperaturas.

Es por ello que la mayoría de estudios sobre la precipitación y recuperación de estruvita se realizan en un rango de temperatura de 25-35 °C (Le Corre, 2006).

#### **-Tipo de reactor**

Para la cristalización de estruvita se han utilizado diferentes reactores entre los que destacan los tanques completamente agitados, reactores de aireación continua y reactores de lecho fluidizado. Cada uno tiene un funcionamiento, una eficiencia de recuperación y una calidad de producto diferente (Peng et al., 2018)

Los reactores de tanque agitado son los más sencillos, con una gran eficiencia de recuperación, por lo que son uno de los tipos de reactores más empleados en los estudios de recuperación de estruvita.

#### **2.2.8. Estudios previos**

Hasta el momento se han realizado diversos estudios sobre la recuperación del fósforo presente en las aguas residuales en forma de estruvita. Estos estudios se basan en procesos de intercambio iónico o en procesos de precipitación en tanque agitado, lecho fluidizado o columnas aireadas. La solución de fósforo empelada, las condiciones de trabajo, la fuente de magnesio o la forma de ajustar el pH son las principales diferencias entre dichos estudios.

A continuación en la Tabla 6 se hace una recopilación de algunos de los estudios que se han llevado a cabo en 2017 y 2018 sobre la recuperación de fósforo de diferentes aguas residuales en forma de estruvita. En esta tabla se indica el tipo de agua residual empleada para el estudio, la escala de aplicación y el reactor/agitador que se emplea para la cristalización de estruvita y las condiciones óptimas de operación resultantes de cada estudio.



**Tabla 6.** Estudios sobre la recuperación de fósforo de aguas residuales en forma de estruvita en 2017-2018.

Escala	Solución empleada	Tipo de Reactor/Agitador	Tiempo de retención hidráulico (minutos)	pH	Ratio molar $Mg^{2+}:NH_4^+:PO_4^-$	Recuperación de $PO_4-P$ (%)	Fosfato precipitado	Referencia
Laboratorio	Agua sobrenadante de digestión de lodos + Orina humana	Agitación en jar test (130 RPM)	15	10	1.2:1.05:1	90.8	Estruvita	(Zeng et al., 2018)
Piloto	Agua residual de industria porcina	Tanque agitado + Decantador	60	9.5	1.2:1:1	95	Estruvita	(Xiao et al., 2018)
Piloto	Agua sobrenadante de digestión de purín de cerdo	Reactor de electrólisis	120	8.6	No especificado	93	Estruvita	(Lin et al., 2018)
Laboratorio	Agua sobrenadante del tratamiento alcalino de lodos	Agitador en placa magnética (200 RPM)	5	9.5	1.5:1.5:1	84.6	Estruvita	(Xu et al., 2018)
Laboratorio	Agua residual de la depuración de gases de combustión	Agitador en placa magnética	30	9	1:1:1	100	Estruvita	(Thapa et al., 2018)
Laboratorio	Agua sobrenadante de digestión de purín de cerdo	Agitación con aireación	180	Rango: 8-9	1.2:1:1.1	95 aprox.	Estruvita $KMgPO_4$	(Kim et al., 2017)
Laboratorio	Agua residual del tratamiento biológico de una EDAR	Agitador en placa magnética (100 RPM)	20	8.3	1.5:10:1	97	Estruvita	(Buchynska, 2017)
Laboratorio	Agua residual sintética	Reactor de lecho fluidizado	720	9	1.25:7.5:1	>90 %	Estruvita	(Lu et al., 2017)

Elaboración propia

### 3. Descripción de la EDAR de Tudela

Todas las partes del estudio de recuperación de fósforo se han realizado en la EDAR de Tudela, por lo que para contextualizar este trabajo se va a explicar de manera resumida las características de esta instalación.

#### 3.1. Localización y características

La EDAR de Tudela se encuentra en la carretera NA-134 Km 2 del municipio de Tudela (Navarra) y pertenece a la entidad de Navarra de Infraestructuras Locales S.A. (NILSA). Esta EDAR está compuesta por dos líneas de tratamiento: la línea de tratamiento de agua y la línea de tratamiento de fango.

El objetivo de la línea de tratamiento de agua es reducir los contaminantes presentes en el agua residual, cumpliendo lo establecido en la normativa vigente (ver Apartado 2.1.2. Legislación en materia de aguas) y así mitigar el impacto ambiental de los vertidos urbanos. Mientras, el objetivo de la línea de tratamiento de fango es la obtención de un fango tratado, con un grado de estabilización e higienización adecuado según las diferentes normativas.

En la Tabla 7 se pueden ver las principales características de esta EDAR y en la Figura 9 se puede observar una fotografía aérea de la planta.

Tabla 7. Principales características de la EDAR de Tudela.

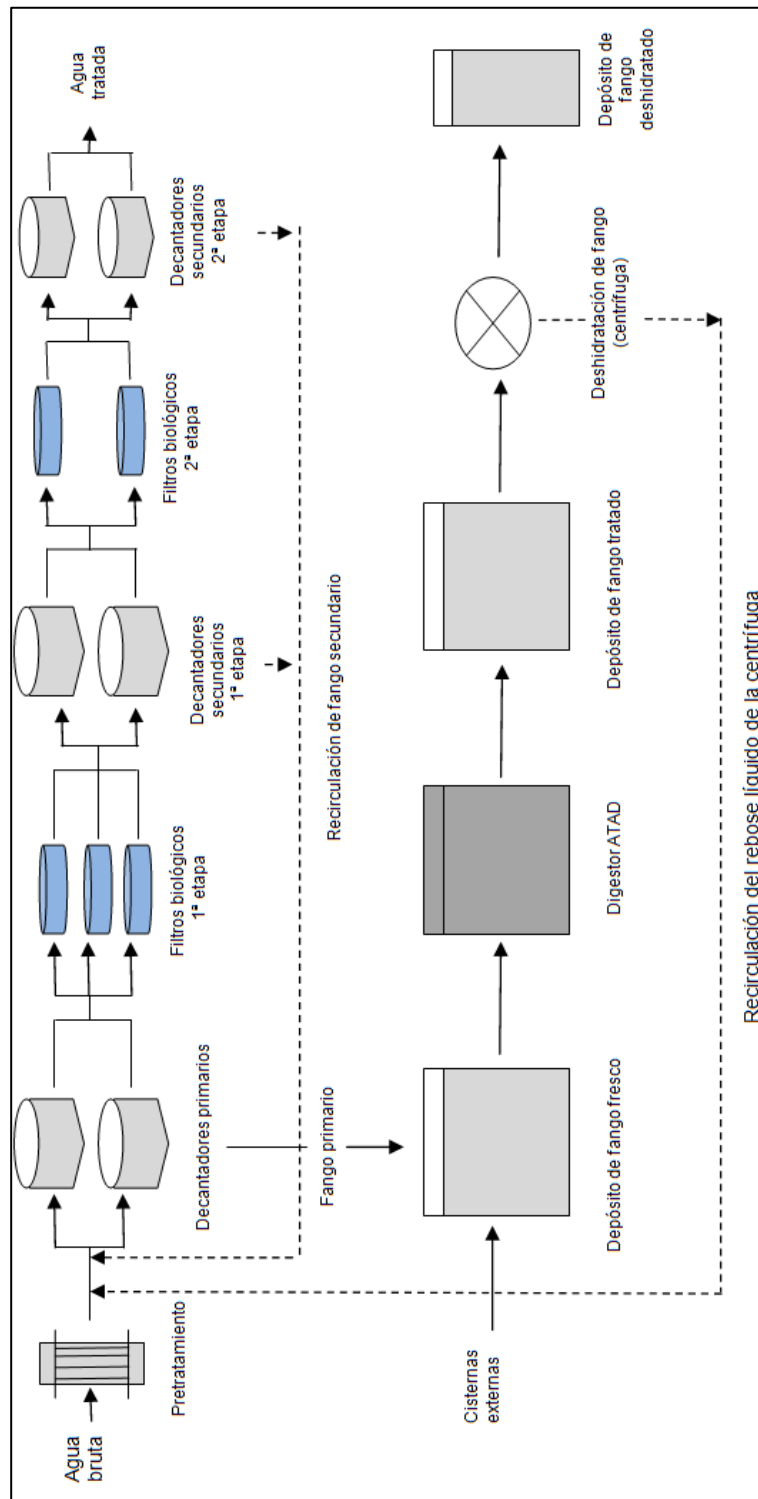
<b>Habitantes equivalentes</b>		100.000
<b>Cauce receptor</b>		Río Ebro
<b>Vertiente</b>		Mediterránea
<b>Caudal (m<sup>3</sup>/día)</b>	Diseño	22150
	Tratamiento	20400

Fuente: (NILSA, 2017)



Figura 9. Vista aérea de la EDAR de Tudela (Navarra)

A continuación en la Figura 10 puede verse un esquema del funcionamiento de la EDAR, que incluye la línea de tratamiento de aguas (parte superior del esquema), la línea de tratamiento de fangos (parte inferior del esquema) y sus interconexiones. Sin embargo, ambas líneas de tratamiento serán descritas con más detalle en los apartados 3.2. y 3.3.



**Figura 10.** Esquema del funcionamiento de la EDAR de Tudela.  
Elaboración propia

### 3.2. Línea de tratamiento de aguas

La línea de tratamiento del agua se compone de un sistema de bombeo del agua a tratar (agua bruta), pretratamiento, tratamiento primario y tratamiento secundario.

El caudal medio de esta línea de tratamiento es de 850 m<sup>3</sup>/h.

#### **Sistema de bombeo**

El agua residual llega por el colector hasta la EDAR, y en su llegada se dispone de una reja de gruesos que evita que lleguen al bombeo las partículas de más de 20 mm de grosor.

El sistema está dotado de 4 bombas de impulsión de agua (de 217 l/s cada una) y otras dos bombas de alivio para evitar posibles inundaciones.

#### **Pretratamiento**

En esta primera etapa (Figura 11) se eliminan las partículas con un tamaño superior a 3 mm y las arenas. Para ello, el sistema incluye los siguientes procesos:

- Tamizado: El agua se distribuye a través de tres canales hasta tres tamices con tornillos compactadores en continuo.
- Desarenado: Para eliminar las arenas se dispone de dos desarenadores de flujo horizontal, de forma cuadrada, con pendiente de tracción central y sus correspondientes tornillos de descarga.



Figura 11. Etapa de pretratamiento de la EDAR de Tudela.

## **Tratamiento primario**

El tratamiento primario consiste en dos decantadores circulares (Figura 12) de 2.440 m<sup>3</sup> cada uno (denominados decantadores primarios), diseñados para trabajar a un caudal medio de 425 m<sup>3</sup>/h y con una capacidad máxima de tratamiento de 1.531 m<sup>3</sup>/h cada uno.



**Figura 12.** Decantador primario de la EDAR de Tudela.

En estos decantadores se lleva a cabo la eliminación de los sólidos en suspensión, grasas y otros sólidos flotantes. Para ello los decantadores están dotados de rascadores superficiales y de fondo que extraen estos sólidos. Los sólidos flotantes (grasas y otros sólidos) son bombeados hasta el desengrasador y los sólidos decantados (denominados fangos primarios) a la línea de tratamiento de fangos.

Además la decantación primaria cumple la función de espesamiento de fangos, ya que los sólidos sedimentados en los decantadores secundarios (fangos secundarios) son recirculados hasta esta decantación primaria.

## **Tratamiento secundario**

El tratamiento secundario se lleva a cabo en filtros biológicos percoladores en dos etapas.

Este sistema consiste en un cilindro relleno de filtros de plástico (Figura 13), en el cual el agua es distribuida por la superficie superior mediante 4 brazos distribuidores rotativos dotados de un motor eléctrico para su giro. Estos filtros están diseñados para que conforme descende el agua a través del relleno, ésta entre en contacto con aire a contracorriente que entra de forma natural por unas aberturas existentes en la parte inferior del filtro. El relleno del filtro está fabricado en polipropileno homopolímero por inyección y tiene una superficie específica de 100 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>.



**Figura 13.** Interior del cilindro de tratamiento secundario de la EDAR de Tudela.

La degradación se lleva a cabo gracias a la biopelícula que se genera adherida al material de relleno durante la degradación de la materia orgánica existente en el agua residual. Esta biopelícula, a su vez, se desprende continuamente por el arrastre del agua residual produciendo un lavado continuo que regula el grosor de la biopelícula.

El efluente tratado es recogido en un canal perimetral situado en el exterior de la parte inferior del sistema que desemboca en una arqueta.

### **1º etapa:**

Esta primera etapa del tratamiento secundario tiene la capacidad de tratar 2.450 m<sup>3</sup>/h de agua residual. Se compone de:

- Bombeo de agua residual a los filtros biológicos.
- Filtros biológicos de primera etapa: 3 filtros percoladores circulares de 3.534 m<sup>3</sup> de volumen de relleno útil, 30 m de diámetro y 5 m de altura.
- Decantación intermedia: Se compone de dos decantadores circulares de 1.677 m<sup>3</sup> de volumen, diseñados para tratar un caudal medio de 425 m<sup>3</sup>/h cada uno y con una capacidad máxima de tratamiento de 1.225 m<sup>3</sup>/h cada uno. Los sólidos flotantes recogidos en esta decantación son bombeados hasta el desengrasado para su tratamiento. Los sólidos decantados (fangos secundarios) se bombean hasta decantación primaria donde son mezclados con el fango primario y se produce su espesamiento antes de ser introducidos a la línea de tratamiento de fango.

## **2º etapa:**

La segunda etapa tiene la capacidad de tratar 1700 m<sup>3</sup>/h de agua residual. Se compone de:

- Bombeo de agua residual a los filtros secundarios.
- Filtros biológicos de segunda etapa: 2 filtros percoladores circulares de 1.571 m<sup>3</sup> de volumen de relleno útil, 20 m de diámetro y 5 m de altura.
- Decantación final: Se compone de dos decantadores circulares iguales que los de la decantación intermedia. Los sólidos decantados en esta etapa son recirculados también a los decantadores primarios de la misma manera que se hacía en los decantadores intermedios.

El agua de salida de esta etapa de decantación final es el efluente tratado de la línea de agua de la E.D.A.R.

### **3.3. Línea de tratamiento de fangos**

La línea de fango se compone de un bombeo de fango hasta un depósito de almacenamiento (fango fresco), dos digestores aerobios termófilos autosostenidos (ATAD), un depósito de almacenamiento del fango tratado con aprovechamiento energético para el precalentamiento del fango fresco y un sistema de deshidratación mecánica.

#### **Depósito de fango fresco**

Se trata de un depósito de forma circular con un volumen útil de 165 m<sup>3</sup>. Se encuentra dotado de un agitador para garantizar una buena homogenización del fango, así como de un serpentín que permite su precalentamiento gracias al efluente caliente de los digestores ATAD.

#### **Digestores ATAD**

La digestión de fango se realiza en dos digestores ATAD (Figura 14), que corresponden a unos tanques completamente agitados, fabricados en hormigón, cuyo volumen interior útil es 350 m<sup>3</sup>. La geometría de este reactor es cilíndrica, con una altura interior de 6,50 m y un diámetro interior de 9,25 m. De dicha altura es necesario dejar sin llenar al menos 1,50 m para la capa de espumas. En este digestor se alcanzan temperaturas elevadas (75 °C) por lo que están reforzados con una capa de material aislante y con tela asfáltica.



**Figura 14.** Exterior del digester ATAD de la EDAR de Tudela

### **Depósito de fango tratado**

Una vez estabilizado biológicamente e higienizado, el fango se almacena en un tanque cilíndrico de 395 m<sup>3</sup> de volumen, dotado de un agitador que garantiza la homogenización necesaria para su posterior deshidratación mecánica.

### **Sistema de deshidratación mecánica**

Finalmente, se somete al fango a una fase de acondicionamiento y posterior deshidratación mecánica.

El acondicionamiento se realiza en continuo mediante la adición de un polielectrolito catiónico que compacta el fango y facilita así su deshidratación. El polielectrolito se prepara automáticamente y se dosifica mediante un sistema de bombeo que lo inyecta en la tubería que lleva el fango del depósito de fango digerido hasta la centrífuga.

La deshidratación se lleva a cabo en una centrífuga (figura 15) capaz de tratar un caudal de fango de 35 m<sup>3</sup>/h. El caudal de agua residual es de 360 m<sup>3</sup>/día y es recirculada hasta cabecera de la línea de tratamiento de agua mientras que el fango deshidratado se almacena en un contenedor (figura 16) para después ser transportado hasta su destino final, donde se realiza una valorización en forma de compostaje.





**Figura 15.** Sistema de centrifuga del fango de la EDAR de Tudela.



**Figura 16.** Contenedor de fango deshidratado de la EDAR de Tudela.

## 4. Material y métodos

Para alcanzar los objetivos propuestos en este trabajo, el estudio se ha dividido en tres partes diferenciadas:

- Trabajo experimental en el laboratorio: El objetivo de esta parte es determinar las condiciones óptimas de operación para el método de recuperación de fósforo estudiado.
- Trabajo experimental en una planta piloto: El objetivo de esta parte es comprobar el rendimiento del método estudiado en una planta que trabaje en continuo y que esté conectada directamente al agua de retorno de la deshidratación de fangos de la EDAR de Tudela.
- Estimar la influencia del método a escala real: El objetivo de esta parte es estimar el efecto que tendría la aplicación de este método a escala real, en la reducción de fósforo del efluente de salida de la EDAR de Tudela.

### 4.1. Metodología analítica

Los parámetros empleados para el análisis de las muestras de este estudio son los siguientes: Fósforo total ( $P_t$ ), Nitrógeno amoniacal ( $N-NH_4^+$ ), Demanda Química de Oxígeno (DQO), pH, Sólidos suspendidos totales (SST), Sólidos totales (ST), Sólidos volátiles (SV), Humedad, Fracción volátil (FV)

Los materiales y métodos empleados para analizar estos parámetros se detallan a continuación.

#### 4.1.1. Fósforo total ( $P_t$ )

Este parámetro se mide a través del fotómetro multiparamétrico de sobremesa HI 83224 de *Hanna Instruments*, y el método analítico empleado es una adaptación del método 4500-P C de *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, (APHA, AWWA, & WEF, 2012), método por ácido vanadomolibdofosfórico. En la tabla 8 aparecen las principales especificaciones de este método analítico.

Una digestión de persulfato convierte las formas orgánicas e inorgánicas condensadas de fosfatos a ortofosfatos. A continuación, la reacción entre ortofosfato y los reactivos origina una coloración amarilla en la muestra, que es la que permite medir la absorbancia de la muestra y por consecuencia determinar la concentración de fósforo total.

Por tanto, el método detecta formas libres (ortofosfatos), inorgánicas condensadas (meta-, pyro- y otros polifosfatos) y orgánicas de los fosfatos presentes en la muestra.

**Tabla 8.** Especificaciones del método analítico del fotómetro HI 83224 para el análisis de  $P_t$ 

<b>Rango (mg P/l)</b>	0-32.6
<b>Resolución (mg/l)</b>	0.1
<b>Precisión (mg/l)</b>	±1
<b>Desviación (mg/l)</b>	±0.1
<b>Fuente de luz</b>	Lámpara de tungsteno con filtro de interferencias de banda estrecha. 420 nm

#### 4.1.2. Nitrógeno amoniacal ( $N-NH_4^+$ )

Este parámetro se mide a través del fotómetro multiparamétrico de sobremesa HI 83224 de *Hanna Instruments*, y el método analítico empleado es una adaptación del método Nessler, D1426-92, del *Annual Book of ASTM Standards* (ASTM, 2018). En la tabla 9 aparecen las principales especificaciones de este método analítico.

La reacción entre el amoníaco y los reactivos origina una coloración amarilla en la muestra que es la que permite medir la absorbancia de la muestra y por consecuencia determinar la concentración de amonio.

**Tabla 9.** Especificaciones del método analítico del fotómetro HI 83224 para el análisis de  $N-NH_4^+$ 

<b>Rango (mg N-NH<sub>3</sub>/l)</b>	0-100
<b>Resolución (mg/l)</b>	1
<b>Precisión (mg/l)</b>	±3
<b>Desviación (mg/l)</b>	±1
<b>Fuente de luz</b>	Lámpara de tungsteno con filtro de interferencias de banda estrecha. 420 nm

#### 4.1.3. Demanda Química de Oxígeno (DQO)

Este parámetro se mide a través del fotómetro multiparamétrico de sobremesa HI 83224 de *Hanna Instruments*, y el método analítico empleado es una adaptación del método 410.4 aprobado por la EPA (EPA, 1993) para la determinación de DQO en aguas superficiales y aguas residuales. En la tabla 10 aparecen las principales especificaciones de este método analítico.

Los compuestos orgánicos oxidables reducen el ion dicromato (naranja) al ion crómico (verde), y se determina mediante colorimetría la cantidad de ion crómico formado y por consecuencia la concentración de oxígeno necesario para esta reducción.

**Tabla 10.** Especificaciones del método analítico del fotómetro HI 83224 para el análisis de DQO

<b>Rango (mg O<sub>2</sub>/l)</b>	0-1500
<b>Resolución (mg/l)</b>	1
<b>Precisión (mg/l)</b>	±22
<b>Desviación (mg/l)</b>	±1
<b>Fuente de luz</b>	Lámpara de tungsteno con filtro de interferencias de banda estrecha. 610 nm

#### 4.1.4. pH

Para el análisis del pH se toma como referencia el método 4500-H<sup>+</sup> de *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA et al., 2012) que consiste en medir la concentración de iones hidronio presentes en el agua directamente a través de un pH-metro, que es un aparato que contiene un electrodo de vidrio que genera una corriente eléctrica proporcional a la concentración de protones hidronio de la solución. Esta corriente se puede transformar en unidades de pH por diferentes procedimientos de calibrado, por lo que el pH-metro dará directamente la medida de pH en unidades de pH (0-14).

El pH-metro empleado es un pH-metro CRISON modelo Basic 20.

#### 4.1.5. Sólidos Suspendedos Totales (SST)

Para la determinación de los sólidos suspendidos totales (SST) se sigue el método 2540 D, de *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA et al., 2012) basado en el incremento de peso que experimenta un filtro de fibra de vidrio (previamente pesado) tras la filtración al vacío de un volumen conocido de muestra, y su posterior secado en estufa a 105 °C. Por tanto, el incremento del peso con ese volumen filtrado, representa la concentración de sólidos totales en suspensión, tal como indica la Ecuación 1:

$$SST (mg/l) = \frac{P_{105} - P_f}{V} * 1000 \quad \text{Ecuación 1}$$

Dónde:

$P_{105}$ = peso del filtro + residuo seco a 105 °C (en mg)

$P_f$ = peso del filtro (en mg)

$V$ = volumen de muestra filtrada (en ml)

La filtración se realiza con una bomba de vacío Millipore (modelo Ez-Stream) y con filtros Millipore, con unos poros de 1.5 µm de diámetro. La estufa empleada es de la marca P Selecta (modelo DIGITHEAT 52 l) y la balanza analítica de la marca SCALTEC (modelo SBA 31).

#### 4.1.6. Sólidos totales (ST) y Sólidos Volátiles (SV)

La determinación de Sólidos Totales (ST) se realiza mediante pesado en crisoles de porcelana y secado a 105 °C en estufa durante 24 horas, hasta pesada constante (Método 2540B). Su posterior volatilización en mufla a 550 °C durante 2 horas, da como

resultado Sólidos Volátiles (SV) (Método 2540E). Ambos métodos procedentes de *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA et al., 2012).

Una vez obtenidas las pesadas de los crisoles, se aplica la Ecuación 2 y 3 que permiten obtener el porcentaje de ST y de SV respectivamente.

$$ST (\%) = \frac{P_{105} - P_c}{P_h - P_c} * 100 \quad \text{Ecuación 2}$$

$$SV (\%) = \frac{P_{550} - P_c}{P_h - P_c} * 100 \quad \text{Ecuación 3}$$

Dónde:

$P_{105}$  = peso crisol + residuo seco a 105°C                       $P_h$  = peso del crisol + muestra húmeda

$P_{550}$  = peso del crisol + residuo calcinado a 550 °C                       $P_c$  = peso del crisol

La estufa empleada es de la marca P Selecta (modelo DIGITHEAT 52 I), la mufla es marca HOBERSAL (modelo HD-150) y la balanza analítica es de la marca SCALTEC (modelo SBA 31)

#### 4.1.7. Humedad

La humedad se calcula en función de los Sólidos Totales (ST), ya que hace referencia a la cantidad de agua presente en la muestra que es eliminada durante el secado de la muestra en estufa a 105°C, por lo tanto se calcula según indica la Ecuación 4:

$$\text{Humedad} (\%) = 100 - ST(\%) \quad \text{Ecuación 4}$$

#### 4.1.8. Fracción volátil (FV)

La fracción volátil (FV) corresponde a la proporción de sólidos volátiles que hay respecto a los sólidos totales presentes en la muestra, por tanto es un índice que nos indica la naturaleza de los sólidos presentes en la muestra. Se calcula según la Ecuación 5:

$$FV = \frac{SV}{ST} \quad \text{Ecuación 5}$$

## 4.2. Trabajo experimental de laboratorio

El trabajo experimental en el laboratorio tiene como objetivo caracterizar el agua de estudio y determinar las condiciones de operación óptimas para desarrollar el método de recuperación de fósforo seleccionado.

El método elegido es la precipitación en medio básico del fósforo en forma de fosfato, a ser posible en forma de estruvita. Este método ha sido elegido porque como se

ha explicado en el Apartado 2. Marco teórico y antecedentes, es un método de recuperación que aporta beneficios tanto económicos como ambientales. Como indica la bibliografía científica (ver apartado 2.2.7. Fundamentos y condiciones para la formación de estruvita) para que ocurra la precipitación de estruvita en las aguas residuales, las condiciones mínimas necesarias son un pH básico y mantener una relación molar de los iones  $Mg^{2+}$ :  $PO_4^{-}$ :  $NH_4^{+}$  de 1:1:1.

#### 4.2.1. Muestras

El agua de estudio es el agua de retorno procedente de la deshidratación de fangos de la EDAR de Tudela, es decir, el efluente de la centrífuga que contiene la parte acuosa, extraída a los fangos en la última etapa de la línea de tratamiento de fangos, que es recirculada a la línea de tratamiento de aguas. Se estudia este agua en concreto debido a que es un agua rica en fósforo y nitrógeno, por lo que es una de las principales fuentes para recuperar el fósforo en forma de estruvita en una EDAR. Por tanto, las muestras para el trabajo experimental de laboratorio se toman en el efluente de la centrífuga de fangos.

Para definir el procedimiento de toma de muestra se proponen dos alternativas:

- Colocar un toma-muestras Teledyne ISCO 3700 Portable Samplers de continuo en la salida del efluente de la centrífuga, para recoger una muestra compleja cada hora, formada por 4 tomas de 50 ml cada 15 minutos, obteniendo un total de 24 muestras por día.

- Recoger directamente, cuando sea necesario, el volumen requerido de agua del efluente de la centrífuga.

Como se puede apreciar la primera alternativa es más completa y permite obtener una muestra más representativa de la composición diaria del agua de estudio, sin embargo es un procedimiento más tedioso y requiere que se le dedique más tiempo que a la segunda alternativa.

Por lo tanto, antes de comenzar con el trabajo experimental de este estudio, se decide determinar qué alternativa de muestreo emplear. Para ello se pretende comprobar si la composición del agua procedente de la centrífuga es homogénea o por el contrario varía a lo largo del día. De esta manera si la composición es homogénea a lo largo del día, se puede utilizar la segunda alternativa ya que la muestra se puede considerar como representativa de ese día y de esta manera reducir el tiempo y el trabajo dedicado al muestreo.

Para comprobar ésto se coloca el toma-muestras en continuo y después se analiza el fósforo (ya que es el parámetro que más interesa en este estudio) de las muestras tomadas cada hora, para ver si la concentración es homogénea a lo largo del día o bien ésta sufre ciertas variaciones. Este procedimiento se repitió durante 2 días.

Tras comprobar que la concentración de fósforo es homogénea a lo largo del día (ver apartado 5.1. Variación diaria de la concentración de fósforo en el agua de estudio) para la caracterización inicial del agua de estudio se toma directamente un volumen aproximado de 2 litros de muestra cada día, homogenizando previamente el bote, y se traslada al laboratorio para su análisis. Para el trabajo experimental de laboratorio, se toma un volumen mayor, de aproximadamente 20 litros, para el estudio de cada variable. También se homogenizan los botes donde se almacena el agua y como el agua se emplea durante más de un día, ésta se almacena en el frigorífico, a una temperatura que evite su deterioro.

#### 4.2.2. Procedimiento experimental

##### 4.2.2.1. Caracterización inicial

En primer lugar, en este estudio se realiza un análisis del agua de estudio para conocer las características de este agua. Esta caracterización inicial se hace durante un periodo de 1 mes (21/06/2017-21/07/2017) y los parámetros medidos para la caracterización del agua de estudio son:  $P_t$ ,  $P_t$  filtrado, nitrógeno amoniacal ( $N-NH_4^+$ ), nitrógeno amoniacal ( $N-NH_4^+$ ) filtrado, pH, DQO, DQO filtrado, Humedad, Sólidos Totales (ST), Sólidos Volátiles (SV), Fracción Volátil (FV) y Sólidos suspendidos (SST).

Como algunos parámetros se realizan también sobre la muestra filtrada, antes del análisis se lleva a cabo una filtración de parte de la muestra. Para ello se filtra un volumen suficiente mediante una bomba de vacío Millipore Ez-Stream con un filtro de fibra de vidrio de 1.5  $\mu m$  de diámetro de poro.

La periodicidad de análisis se muestra a continuación en la Tabla 11.

**Tabla 11.** Periodicidad de medida de los parámetros de caracterización del agua de estudio.

Periodicidad	Parámetros
Diaria (de lunes a viernes)	$P_t$ , $P_t$ filtrado, $N-NH_4^+$ total, $N-NH_4^+$ filtrado, pH
Una vez a la semana	DQO, DQO filtrada, sólidos suspendidos, humedad, sólidos totales, sólidos volátiles, fracción volátil

#### 4.2.2.2. Experimentos llevados a cabo

Para estudiar las condiciones de operación en la precipitación de fósforo se intenta operar de la forma más semejante posible a los reactores existentes a escala real. Por ello se emplea un jar test (con una intensidad de mezcla de 130 RPM) SBS FC-4/6, simulando un reactor de tanque agitado, cuya función es homogenizar la muestra de agua y favorecer la reacción de precipitación de estruvita, y posteriormente tras la etapa de agitación se deja decantar durante un tiempo simulando la acción de un decantador (Ver Figuras 17 y 18).

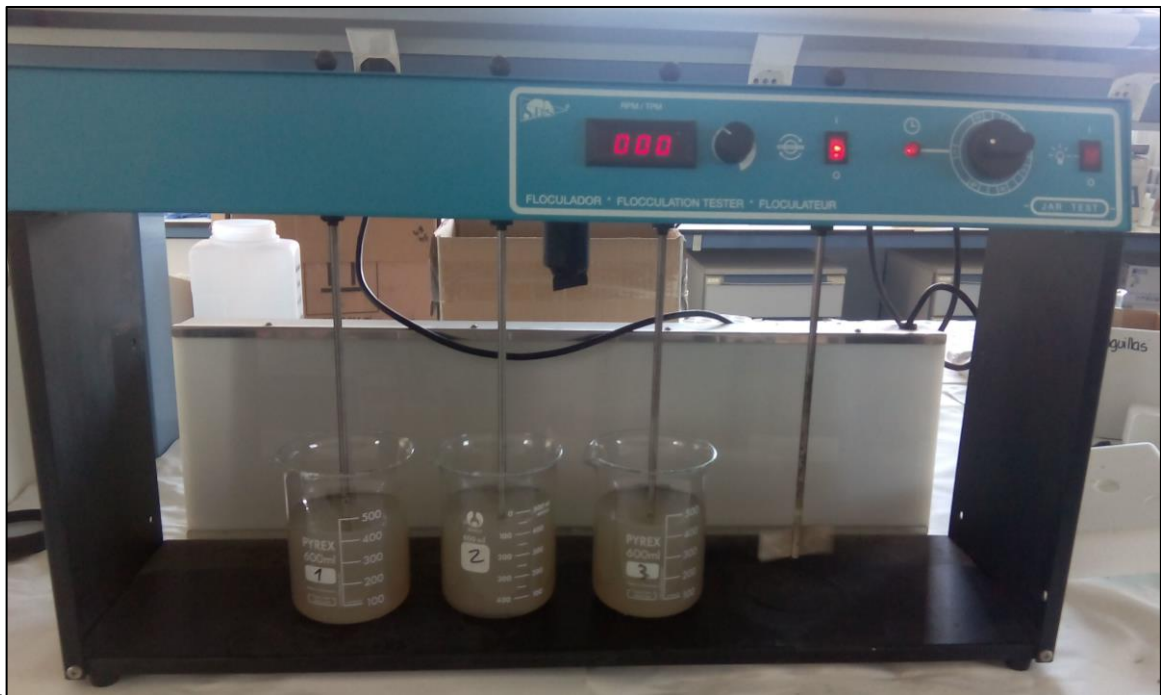


Figura 17. Ejemplo de la etapa de agitación en el jar test



Figura 18. Ejemplo de la etapa de decantación.



Para realizar el trabajo experimental se emplea hidróxido de sodio (NaOH) 0.1M y ácido clorhídrico (HCl) 0.05N para ajustar el pH de las muestras de agua y una disolución de cloruro de magnesio hexahidratado ( $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ), de aproximadamente 720 mg/l, como adición externa de magnesio. Todos estos reactivos se adquieren en PanReac AppliChem (ITM Reagents).

Para determinar la influencia de las diferentes variables se realizan varios estudios experimentales, en los que en cada uno se estudia la influencia de una variable. Para ello se mantienen constantes todas las variables de operación, menos la variable de estudio que es la que se va modificando. Cabe destacar que debido a que en el laboratorio donde se realiza el trabajo experimental no hay medios para determinar la concentración de magnesio en muestras de agua residuales, las relaciones de Mg:P se calculan a partir del magnesio añadido y del fósforo de la muestra, es decir, como si se considerase que el agua de estudio no tiene nada de magnesio.

Las variables estudiadas (Tabla 12) y las condiciones de operación de cada estudio experimental (Tabla 13) llevado a cabo pueden verse a continuación.

**Tabla 12.** Variables y rangos estudiados para determinar la influencia de las variables de operación.

	<b>Variable de estudio</b>	<b>Rango/Unidades estudiadas</b>
<b>Estudio 1</b>	pH	6.37-10.5
<b>Estudio 2</b>	Relación Mg: P	0-2
<b>Estudio 3</b>	Temperatura	20 (ambiente) - 50 °C
<b>Estudio 4</b>	Tipo de agitador	Agitación con jar test, agitación con aireación, agitación con placa magnética, agitación con jar test y aireación
<b>Estudio 5</b>	Tiempo de reacción	30 minutos- 96 horas
<b>Estudio 6</b>	Concentración inicial de Fósforo	14.05-86 mg P/l

**Tabla 13.** Condiciones de operación para los diferentes estudios experimentales realizados.

	<b>pH</b>	<b>Relación molar <math>Mg_{\text{externo}}:P_{\text{muestra}}</math></b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Agitador</b>	<b>Tiempo de reacción (horas)</b>
<b>Estudio 1</b>	Varía	1:1	Ambiente (20°C)	Jar test	24
<b>Estudio 2</b>	8.5	Varía	Ambiente (20°C)	Jar Test	24
<b>Estudio 3</b>	8.5	0:1	Varía	Jar Test	24
<b>Estudio 4</b>	8.5	0:1	Ambiente (20°C)	Varía	24
<b>Estudio 5</b>	8.5	0:1	Ambiente (20°C)	Jar Test	Varía
<b>Estudio 6</b>	8.5	0:1	Ambiente (20°C)	Jar Test	1

Al inicio de cada estudio, se toma muestra de agua según lo indicado en el apartado 4.2.1. Muestras, y se caracteriza a través de la medición de  $P_t$  filtrado,  $N-NH_4^+$  filtrado, DQO filtrada y pH. Tras ésto, se realizan los ensayos correspondientes como se detalla a continuación:

- 1º Llenar unos vasos de precipitados con 400 ml del agua de estudio.
  - 2º Ajustar la cantidad de magnesio con el cloruro de magnesio hexahidratado ( $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ )
  - 3º Ajustar el pH con el hidróxido de sodio (NaOH) y el ácido clorhídrico (HCl)
  - 4º Iniciar el proceso de agitación
  - 5º Detener la agitación tras el tiempo de trabajo deseado y dejar decantar en el propio vaso de precipitados
  - 6º Filtrar el agua tratada para retirar el precipitado
  - 7º Analizar el agua tratada filtrada
- Cada ensayo se realiza por triplicado.

Cabe destacar que en los estudios 3, 4 y 6 se varía levemente el procedimiento de trabajo. Por un lado, en el estudio 3 la variable de estudio es la temperatura y por lo tanto se necesita una fuente de calor externa para ajustar la temperatura del agua de los ensayos, por lo que se utilizan unas placas calefactoras P Selecta AGIMATIC-N reguladas por un termómetro de contacto electrónico P Selecta Sensoterm II. Mientras que en el estudio 4 se estudia la influencia de diferentes agitadores, por lo que todos los ensayos de este estudio no se realizan en el jar test, sino que se propone también la agitación con aireación, que se lleva a cabo a través de un compresor Oresun AC-3000, la agitación con placa magnética a través de un agitador magnético P Selecta AGIMATIC-N y la agitación con jar test y aireación para lo que al jar test se le añade el compresor mencionado. Finalmente, en el estudio 6 al estudiarse la concentración inicial de fósforo, se coge muestra independiente para cada ensayo, con una concentración de fósforo diferente.

El análisis del agua tratada se realiza sobre el agua filtrada para así evitar interferencias por parte del precipitado formado, y es por ello que la caracterización del agua de partida de cada estudio se realiza también sobre el agua filtrada, para que después puedan ser comparadas.

Así pues, igual que en la caracterización del agua de partida, los parámetros analizados tras cada ensayo son  $P_t$  filtrado,  $N-NH_4^+$  filtrado, pH y DQO filtrado.

### 4.2.2.3. Cálculo del porcentaje de recuperación

Para analizar la influencia de cada variable de trabajo en la recuperación de fósforo se calcula el porcentaje (%) de fósforo (Ecuación 6) y nitrógeno (Ecuación 7) recuperado.

$$\text{Recuperación Fósforo (\%)} = \frac{P_{inicial} - P_{final}}{P_{inicial}} * 100 \quad \text{Ecuación 6}$$

Dónde

$P_{inicial}$  = Concentración de fósforo (mg/l P) en el agua filtrada de partida

$P_{final}$  = Concentración de fósforo (mg/l P) en el agua filtrada tras el ensayo

$$\text{Recuperación Nitrógeno (\%)} = \frac{N_{inicial} - N_{final}}{N_{inicial}} * 100 \quad \text{Ecuación 7}$$

Dónde

$N_{inicial}$  = Concentración de nitrógeno (mg/l N) en el agua filtrada de partida

$N_{final}$  = Concentración de nitrógeno (mg/l N) en el agua filtrada tras el ensayo

De esta manera aquellos valores de cada variable de estudio que aporten los mayores porcentajes de recuperación corresponderán a las condiciones óptimas de operación.

## 4.3. Trabajo experimental en la planta piloto

Una vez determinadas las condiciones óptimas de operación comienza el trabajo experimental en una planta piloto que trabaja en continuo y está conectada directamente al agua de retorno de la deshidratación de fangos de la EDAR de Tudela. El objetivo de este trabajo a escala piloto es comprobar si el método de recuperación de fósforo, con las condiciones óptimas de trabajo determinadas en el laboratorio, mantiene los mismos porcentajes de recuperación al trabajar en continuo a escala piloto, ya que como indica González Castellanos (2000) en el proceso de cambio de escala surgen problemas que en muchas ocasiones no son predecibles. Además también se realiza un trabajo experimental con diferentes tiempos de reacción para comprobar la influencia de este parámetro a escala piloto.

### 4.3.1. Muestras

En este trabajo experimental como la planta piloto trabaja de continuo y está conectada directamente al efluente de la centrífuga, el muestreo se realiza directamente en la planta piloto. Este muestreo se realiza diariamente tras asegurarse que la planta ha

funcionado durante 24 horas seguidas, y se realiza muestreo del agua de entrada, del agua del efluente de salida y del precipitado formado.

El procedimiento consiste en tomar aproximadamente un volumen de 2 litros de cada muestra, homogenizando previamente el bote, y se traslada al laboratorio para su análisis.

#### 4.3.2. Procedimiento experimental

##### 4.3.2.1. Descripción de la planta piloto

La planta piloto está formada por un reactor de 2 m<sup>3</sup> en forma de tanque cilíndrico con un agitador mecánico Rexroth EFC 3610 para favorecer la reacción, y un decantador de 2 m<sup>3</sup> con forma de cono donde decanta el posible precipitado (Ver Figura 19). Los planos de diseño de la planta piloto pueden verse en el Anexo I.

Además, es necesario un contenedor GRG/IBC de 1 m<sup>3</sup> que actúe como trasvase del agua procedente de la centrífuga de fangos, ya que debido a las características de la arqueta donde desemboca dicho agua no es posible introducir una bomba del tamaño necesario para regular el caudal de entrada a la planta piloto. Así pues, dentro de la arqueta de desembocadura del efluente de la centrífuga se introduce una bomba Veneto FV 100T de 1350W que bombea el agua de estudio hasta el contenedor GRG/IBC, una vez allí el agua es bombeada hasta la entrada de la planta piloto por una bomba ESPA Decor 90. Además, para asegurar que el agua del contenedor se está renovando continuamente se hace un aliviadero que permite que el agua en exceso rebose.



**Figura 19.** Planta piloto para la recuperación de fósforo.  
De izquierda a derecha: Contenedor de trasvase, reactor agitador y decantador.

Así pues, el tanque agitado tiene una entrada de agua, conectada al contenedor GRG/IBC y una salida de agua mediante un tubo que conecta con el decantador. De esta forma cuando en el tanque hay más de 2 m<sup>3</sup> de agua, esta rebosa y pasa al decantador. A su vez el decantador aparte de esta entrada de agua, tiene dos salidas, una es la encargada de desechar el agua sobrenadante ya tratada y la otra se encuentra en la parte inferior del decantador y sirve para purgar el posible precipitado que se forme.

Además, a la planta piloto se le añaden dos bombas dosificadoras EMEC Pompa FCO 102.2, una para el hidróxido de sodio y otra para el cloruro de magnesio, para que de esta manera la dosificación de estos productos sea automática y continua. Ambas dosificaciones se hacen en el tanque agitado, donde tiene lugar la reacción. La bomba del hidróxido de sodio está controlada por un pH-metro ProMinent DULCOMETER Compact, lo que permite un ajuste automático del pH, mientras que la dosificación de cloruro de magnesio se controla de forma manual, regulando el caudal de dosificación en función de la caracterización del agua de entrada. La disolución de NaOH empelada es de 0.5 M y la disolución de cloruro de magnesio es de aproximadamente 720 mg/l.

#### 4.3.2.2. Trabajo experimental con las condiciones óptimas

Los ensayos que se realizan para comprobar el rendimiento de la planta con las condiciones óptimas de operación únicamente consiste en dejar funcionar la planta piloto un mínimo de 24 horas y tras este tiempo tomar las muestras (el ensayo se repite por duplicado, es decir, en dos días), y llevar a cabo una analítica en el laboratorio de los siguientes parámetros: P<sub>t</sub>, N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, SST y DQO.

La principal diferencia entre estas analíticas frente a las del trabajo experimental en el laboratorio, es que ya no se va a trabajar con el agua filtrada sino que se trabaja con el agua bruta, ya que en este caso debido al mayor volumen de agua tratada no puede haber interferencias con el precipitado formado.

Para ajustar el tiempo de reacción deseado, es decir, el tiempo que el agua está en el tanque agitado, se mide con ayuda de una probeta de 2 litros y un cronómetro el caudal de entrada [Q (l/s)] y se regula éste hasta obtener el valor necesario. La relación entre el caudal de entrada [Q (l/s)] y el tiempo de retención hidráulico en el tanque agitado viene determinado por la Ecuación 8.

$$TRH \text{ tanque agitado (horas)} = \frac{\text{Volúmen (2m}^3\text{)}}{\left(\frac{Q \left(\frac{\text{l}}{\text{s}}\right) * 86400}{1000}\right)} * 24 \quad \text{Ecuación 8}$$

#### 4.3.2.3. Trabajo experimental con diferentes tiempos de reacción

Después de comprobar el funcionamiento de la planta con las condiciones óptimas de operación, se realiza un estudio de la influencia del tiempo de reacción sobre la eficacia de recuperación de fósforo y nitrógeno. Para ello se mantienen las condiciones de operación constantes menos el tiempo de reacción que se varía para determinar aquel en el que se produzca el mayor rendimiento de recuperación.

El procedimiento es similar y consiste en dejar funcionar la planta piloto un mínimo de 24 horas con el tiempo de reacción deseado y tras este tiempo tomar las muestras y analizar el contenido de  $P_t$  y  $N-NH_4^+$ .

Por otro lado, la caracterización del precipitado formado permite estimar la relación de fósforo y nitrógeno del precipitado y así poder determinar los posibles usos que se le pueden asignar a dicho precipitado.

En este caso, cada ensayo con su tiempo de reacción determinado, se mide únicamente una vez.

#### 4.3.2.4. Cálculo del porcentaje de recuperación

De igual forma que en el trabajo experimental del laboratorio, la eficiencia del proceso y la influencia del tiempo de reacción se determinan en función del porcentaje de recuperación de fósforo y nitrógeno obtenido.

En este caso el cálculo se realiza siguiendo las Ecuaciones 9 y 10.

$$\text{Recuperación Fósforo (\%)} = \frac{P_{\text{entrada}} - P_{\text{salida}}}{P_{\text{entrada}}} * 100 \quad \text{Ecuación 9}$$

Dónde

$P_{\text{entrada}}$  = Concentración de fósforo (mg/l P) en el agua de entrada

$P_{\text{salida}}$  = Concentración de fósforo (mg/l P) en el agua de salida

$$\text{Recuperación Nitrógeno (\%)} = \frac{N_{\text{entrada}} - N_{\text{salida}}}{N_{\text{entrada}}} * 100 \quad \text{Ecuación 10}$$

Dónde

$N_{\text{entrada}}$  = Concentración de nitrógeno (mg/l N) en el agua de entrada

$N_{\text{salida}}$  = Concentración de nitrógeno (mg/l N) en el agua de salida

#### 4.4. Estimación de aplicación a escala real

Con los resultados obtenidos a escala piloto se puede comprobar si el método de recuperación de fósforo mantiene su rendimiento al operar de continuo y de esta manera estimar si su aplicación a escala real sería efectiva.

Además, en este trabajo se realiza una estimación de la cantidad de fósforo (Ecuación 11) y nitrógeno (Ecuación 12) que se recuperaría con la aplicación de este método a escala real (medido en Kg/día). Para ello se tiene en cuenta la concentración media de fósforo y nitrógeno amoniacal del agua de estudio ( $[P]_{media}$  y  $[N-NH_4^+]_{media}$ ) (obtenidas del promedio de la caracterización inicial del agua de estudio y la caracterización del agua de entrada de los ensayos a escala piloto), el caudal de agua medio proveniente de la deshidratación de fangos ( $Q_{medio} = 360 \text{ m}^3/\text{día}$ ) y el rendimiento de recuperación de fósforo y nitrógeno de la planta piloto al operar con las condiciones óptimas y un tiempo de reacción adecuado ( $R_{medio}$ ) (obtenido con los resultados del trabajo experimental en la planta piloto):

$$P \text{ recuperado } \left( \frac{Kg P}{día} \right) = \frac{[P]_{media} \left( \frac{g P}{m^3} \right) * Q_{medio} \left( \frac{m^3}{día} \right) * \frac{R_{medio} (\%)}{100}}{1000} \quad \text{Ecuación 11}$$

$$N \text{ recuperado } \left( \frac{Kg N}{día} \right) = \frac{[N-NH_4^+]_{media} \left( \frac{g N-NH_4^+}{m^3} \right) * \frac{14 g N}{18 g NH_4^+} * Q_{medio} \left( \frac{m^3}{día} \right) * \frac{R_{medio} (\%)}{100}}{1000} \quad \text{Ecuación 12}$$

Este fósforo y nitrógeno recuperado es el que se evita que sea recirculado al tratamiento de aguas y por tanto se puede calcular la reducción (medida en mg/l) que supone en la concentración de fósforo (Ecuación 13) y nitrógeno (Ecuación 14) a la salida de la línea de aguas de la EDAR. Para ello es necesario la cantidad de fósforo y nitrógeno recuperado por día (calculado como se ha explicado en el párrafo anterior) y el caudal medio de agua tratado en la EDAR ( $Q_{EDAR} = 20400 \text{ m}^3/\text{día}$ ).

$$\text{Reducción de P en efluente de la EDAR } \left( \frac{mg}{l} \right) = \frac{P \text{ recuperado } \left( \frac{Kg}{día} \right)}{Q_{EDAR} \left( \frac{m^3}{día} \right)} * 1000 \quad \text{Ecuación 13}$$

$$\text{Reducción de N en efluente de la EDAR } \left( \frac{mg}{l} \right) = \frac{N \text{ recuperado } \left( \frac{Kg}{día} \right)}{Q_{EDAR} \left( \frac{m^3}{día} \right)} * 1000 \quad \text{Ecuación 14}$$

## 5. Resultados y discusión

En este apartado se van a exponer y justificar los diferentes resultados obtenidos a lo largo del estudio.

### 5.1. Variación diaria de la concentración de fósforo en el agua de estudio.

Los resultados de la variación de fósforo total en las muestras del agua de estudio tomadas a lo largo del día (una muestra cada hora) para determinar qué alternativa de muestreo emplear en el trabajo experimental del laboratorio, aparecen en la tabla 14.

**Tabla 14.** Variación diaria de la concentración de fósforo ( $P_t$ ) en el agua de estudio.

Hora del día	Concentración $P_t$ (mg P/l)	
	Día 1	Día 2
1	21.4	18.4
2	15.0	17.8
3	24.4	18.7
4	24.4	17.5
5	23.0	18.1
6	23.2	17.4
7	22.2	17.1
8	21.6	15.3
9	20.6	19.2
10	19.6	28.7
11	19.0	22.0
12	18.0	25.0
13	15.8	21.2
14	17.8	18.9
15	19.0	20.1
16	23.2	16.6
17	-	17.4
18	23.2	19.5
19	19.6	18.5
20	20.2	17.8
21	20.2	18.3
22	21.6	19.2
23	22.4	20.1
24	27.2	19.2
<b>Media</b>	$21.0 \pm 2.9$	$19.3 \pm 2.7$

Como se puede observar la concentración de fósforo media estos días es de  $21.0 \pm 2.9$  mg P/l y  $19.3 \pm 2.7$  mg P/l respectivamente. Las desviaciones corresponden a valores pequeños, lo que nos indica que estas concentraciones de fósforo no varían en gran medida a lo largo del día.

Por lo tanto, teniendo en cuenta esto, para facilitar y agilizar el trabajo se decide emplear la segunda alternativa planteada en el apartado 4.2.1. Muestras, es decir, tomar



directamente cuando sea necesario un volumen de agua del efluente de la centrífuga, considerándola como una muestra representativa de todo el día en cuestión.

## 5.2. Caracterización inicial del agua de estudio

La caracterización inicial del agua de retorno de la deshidratación de fangos en el periodo de 21/06/2017-21/07/2017 se puede observar en la Tabla 15.

**Tabla 15.** Caracterización del agua de retorno de la deshidratación de fangos de la EDAR de Tudela.

Parámetro	Valor
pH	6.9 ± 0.5
P <sub>t</sub> (mg P/l)	37.8 ± 13.6
P <sub>t</sub> filtrado (mg P/l)	29.5 ± 11.2
N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg N/l)	209.4 ± 86.9
N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> filtrado (mg N/l)	181.9 ± 66.6
DQO (mg O <sub>2</sub> /l)	3140 ± 380
DQO filtrado (mg O <sub>2</sub> /l)	3215 ± 1096
Sólidos suspendidos totales (mg/l)	245.9 ± 108.3
Sólidos totales (%)	0.34 ± 0.03
Humedad (%)	99.66 ± 0.03
Sólidos volátiles (%)	0.15 ± 0.02
Fracción volátil (%)	44.3 ± 1.5

Como se puede observar, en el periodo analizado el agua de estudio presenta unos valores medios de fósforo y nitrógeno amoniacal de 37.8 ± 13.6 y 209.4 ± 86.9 ppm respectivamente. Éstas se pueden considerar como concentraciones bajas ya que como se ve en la Tabla 16 en otros estudios las aguas procedentes de la digestión de fangos presentan concentraciones más elevadas de estos dos compuestos.

**Tabla 16.** Comparación de la concentración media de P<sub>t</sub> y N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (mg/l) de diferentes aguas procedentes de la digestión de fangos.

P <sub>t</sub> (mg P/l)	N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg N/l)	Referencia
38	209	Este estudio
110	750	(Williams, 1998)
110	820	(Münch & Barr, 2001)
612	2350	(Kim et al., 2017)
47-189	101-723	(Pastor, 2008)

En todos estos estudios el ion predominante del agua residual es el amonio por lo que para la precipitación de estruvita en este tipo de aguas nunca es necesario añadir una fuente externa de nitrógeno.

Cabe destacar que la composición del agua procedente de la centrifuga de fangos depende directamente del tipo de fango tratado, por lo que puede haber épocas o meses del año en los que se traten fangos con mayor concentración de fósforo y por tanto el agua residual contenga también mayor concentración de fósforo. Por ejemplo, en el mes de marzo de 2017 se alcanzan concentraciones de hasta 188 mg/l de fósforo en el efluente de la centrifuga (este dato es conocido ya que se tiene acceso al historial de analíticas de la EDAR de Tudela).

### 5.3. Trabajo experimental de laboratorio

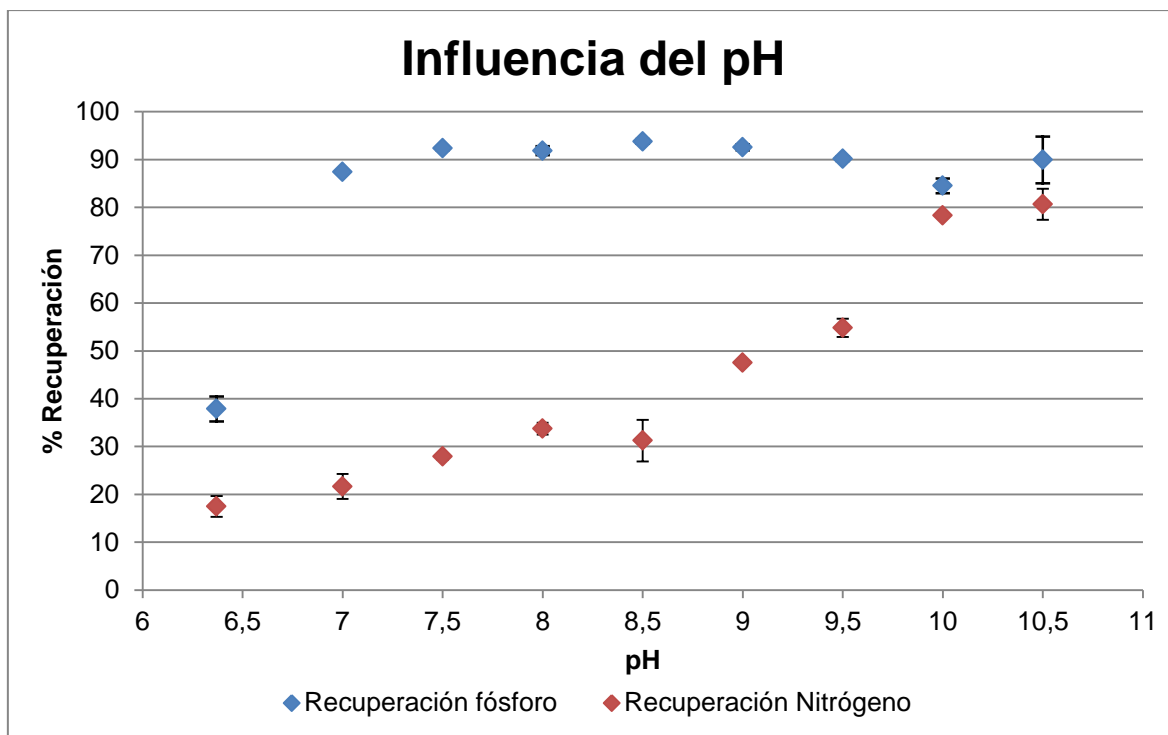
A continuación se van a exponer los resultados de los 6 estudios experimentales descritos anteriormente (ver Tabla 12), realizados con el objetivo de analizar la influencia de las diferentes variables de operación en el rendimiento de recuperación de fósforo y nitrógeno. En este apartado únicamente se van a exponer los resultados de forma resumida indicando los valores medios y desviación estándar del rango estudiado en cada variable, así como una representación gráfica de estos. Sin embargo, los resultados de cada ensayo realizado se encuentran en el Anexo II.

#### -Estudio 1: Influencia del pH

Los resultados obtenidos en los ensayos donde se varía el pH se muestran en la Tabla 17 y en la Figura 20.

**Tabla 17.** Resultados de la influencia del pH en la recuperación de fósforo/ nitrógeno.

<b>pH</b>	<b>% Recuperación fósforo</b>	<b>% Recuperación nitrógeno</b>
6.4	37.9 ± 2.6	17.5 ± 2.2
7.0	87.4 ± 0.1	21.7 ± 2.6
7.5	92.3 ± 0.4	27.9 ± 0.7
8.0	91.9 ± 1.0	33.8 ± 1.3
8.5	93.8 ± 0.5	31.3 ± 4.3
9.0	92.6 ± 0.6	47.5 ± 0.0
9.5	90.2 ± 0.5	54.8 ± 1.9
10.0	84.5 ± 1.5	78.3 ± 0.4
10.5	89.9 ± 4.9	80.6 ± 3.2



**Figura 20.** Resultados de la influencia del pH en la recuperación de fósforo/ nitrógeno.

En esta gráfica se puede ver cómo influye el pH en la recuperación de fósforo y nitrógeno del agua de estudio. Se observa que a partir de pH 7 ya se obtienen porcentajes de recuperación de fósforo superiores al 80% y a partir de pH 7.5 ya se supera el 90%, alcanzando el máximo porcentaje de recuperación a pH 8.5 con un 93.8%. Por otro lado, se puede ver como el porcentaje de nitrógeno amoniacal recuperado aumenta conforme se aumenta el pH, destacando el crecimiento más brusco que sufre a partir de pH 8.5. Ésto es debido a que conforme se aumenta el pH el ion  $\text{NH}_4^+$  pasa a amoníaco gas ( $\text{NH}_3$ ) (Ver Tabla 18) y éste se pierde en la atmósfera, por lo que un aumento en este porcentaje no significa un aumento de nitrógeno recuperado. Por lo tanto, para determinar el pH óptimo de operación se considera únicamente aquel en el que se produce la mayor recuperación de fósforo, es decir, pH 8.5, lo que concuerda con otros estudios como por ejemplo el realizado por Constanza Contreras (2016).

Destacar también que el pH más bajo de los ensayos realizados es pH 6.4 y teóricamente no debería formarse ningún precipitado, sin embargo se observa que se recupera entorno a un 40% de fósforo. Ésto es debido a que mediante la agitación en el jar test se forma cierto  $\text{CO}_2$  que eleva levemente el pH de la disolución facilitando cierta precipitación de fosfato.

**Tabla 18.** Porcentaje de amoníaco gas (NH<sub>3</sub>) según el pH y la temperatura.

pH	temperature °C								
	16	18	20	22	24	26	28	30	32
7.0	0.30	0.34	0.40	0.46	0.52	0.60	0.70	0.81	0.95
7.2	0.47	0.54	0.63	0.72	0.82	0.95	1.10	1.27	1.50
7.4	0.74	0.86	0.99	1.14	1.30	1.50	1.73	2.00	2.36
7.6	1.17	1.35	1.56	1.79	2.05	2.35	2.72	3.13	3.63
7.8	1.84	2.12	2.45	2.80	3.21	3.68	4.24	4.88	5.72
8.0	2.88	3.32	3.83	4.37	4.99	5.71	6.55	7.52	8.77
8.2	4.49	5.16	5.94	6.76	7.68	8.75	10.00	11.41	13.22
8.4	6.93	7.94	9.09	10.30	11.65	13.20	14.98	16.96	19.46
8.6	10.56	12.03	13.68	15.40	17.28	19.42	21.83	24.45	27.68
8.8	15.76	17.82	20.08	22.38	24.88	27.64	30.68	33.90	37.76
9.0	22.87	25.57	28.47	31.37	34.42	37.71	41.23	44.84	49.02
9.2	31.97	35.25	38.69	42.01	45.41	48.96	52.65	56.30	60.38
9.4	42.68	46.32	50.00	53.45	56.86	60.33	63.79	67.12	70.72
9.6	54.14	57.77	61.31	64.34	67.63	70.67	73.63	76.39	79.29
9.8	65.17	68.43	71.53	74.25	76.81	79.25	81.57	83.68	85.85
10.0	74.78	77.46	79.92	82.05	84.00	85.82	87.52	89.05	90.58
10.2	82.45	84.48	86.32	87.87	89.27	90.56	91.75	92.80	93.84

Fuente: (Hammer, Cline, & Malone, 2015)

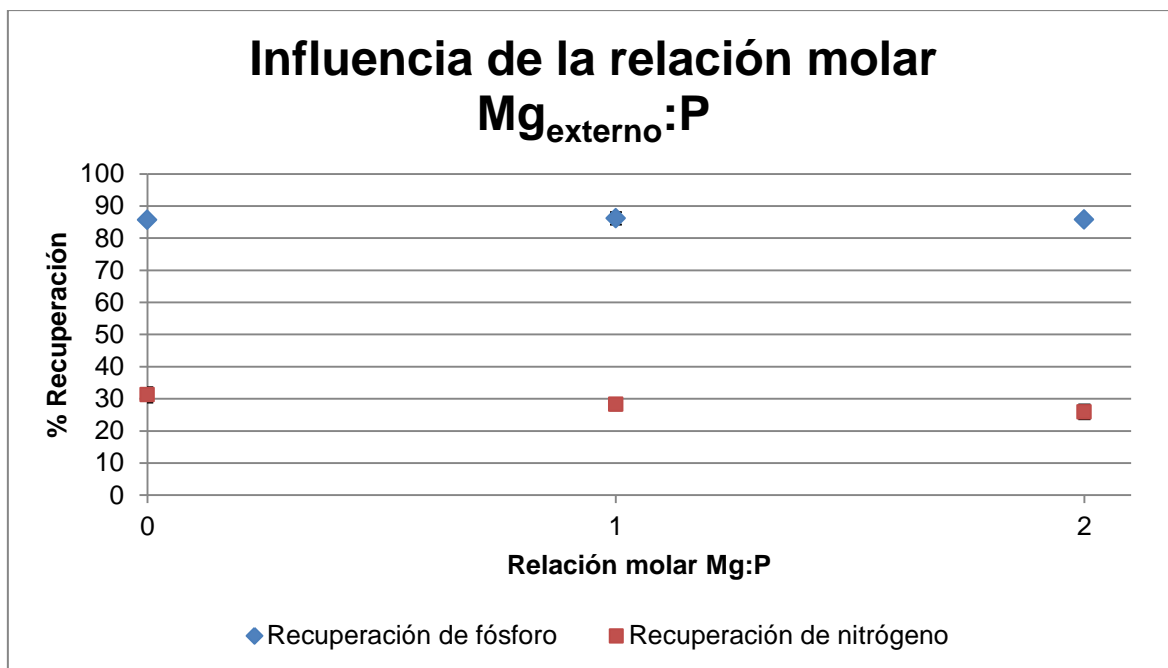
Así pues, con las condiciones de trabajo de este estudio y el pH óptimo seleccionado (pH 8.5) se obtiene un porcentaje de recuperación de fósforo del  $93.8 \pm 0.5$  % y un porcentaje de recuperación de nitrógeno del  $31.3 \pm 4.3$ %.

#### **-Estudio 2: Relación Mg<sub>externo</sub>:P**

Los resultados de la influencia de la relación molar Mg:P se muestran a continuación en la Tabla 19 y Figura 21. Cabe recordar que como se ha dicho anteriormente, esta relación Mg:P corresponde al magnesio añadido con la fuente de MgCl<sub>2</sub> y al fósforo presente en el agua, es decir, se calcula asumiendo que el agua de estudio no tiene nada de magnesio.

**Tabla 19.** Resultados de la influencia de la relación molar Mg:P en la recuperación de fósforo/ nitrógeno

Relación molar Mg:P	% Recuperación fósforo	% Recuperación nitrógeno
0	$85.7 \pm 0.7$	$31.2 \pm 2.4$
1	$86.2 \pm 1.9$	$28.3 \pm 1.8$
2	$85.8 \pm 0.8$	$25.9 \pm 2.3$



**Figura 21.** Resultados de la influencia de la relación molar Mg:P en la recuperación de fósforo/ nitrógeno

Con estos resultados se puede observar que sin añadir magnesio se obtienen porcentajes de recuperación de fósforo por encima del 85% y aunque se añada magnesio extra estos porcentajes no cambian de forma significativa. Lo mismo pasa para la recuperación de nitrógeno que se mantiene en torno al 30% independientemente del magnesio añadido.

Estos resultados hacen pensar que el magnesio ya presente en el agua de estudio sea suficiente para la precipitación de estruvita, es decir, exista una relación 1:1 con los fosfatos. Este hecho contradice lo indicado por Pastor (2008) quien indica que al trabajar con aguas residuales, es común que el magnesio se encuentre por debajo de la concentración estequiométrica necesaria para llevar a cabo la precipitación de estruvita. Sin embargo, Nelson et al. (2003) señalan que añadir iones de magnesio no es algo importante para eliminar el fósforo del agua residual, y Battistoni et al. (2000) comentan que la propia composición de los sobrenadantes no requiere la adición de ningún reactivo para la recuperación de fósforo.

Debido a estas contradicciones en la bibliografía científica y para confirmar la hipótesis de que en el agua de estudio existe suficiente magnesio para la precipitación de estruvita, se decide enviar a un laboratorio acreditado externo una muestra del agua de estudio para que analice la concentración de iones  $Mg^{2+}$  y de esta manera estimar si estos iones se encuentran en relaciones molares equivalentes con el fósforo del agua.

Los resultados indican que la muestra analizada tiene una concentración de magnesio de 60.2 mg  $Mg^{2+}/l$ , y teniendo en cuenta que la concentración de  $P_i$  de la

muestra enviada al laboratorio es de 23 mg P/l puede determinarse que la relación molar Mg:P del agua de estudio es 3.34, es decir, existe un exceso de magnesio. Por lo tanto, esto concuerda con los resultados obtenidos en el estudio experimental 2 (Figura 21) y se puede establecer que no es necesario añadir magnesio para trabajar de forma óptima.

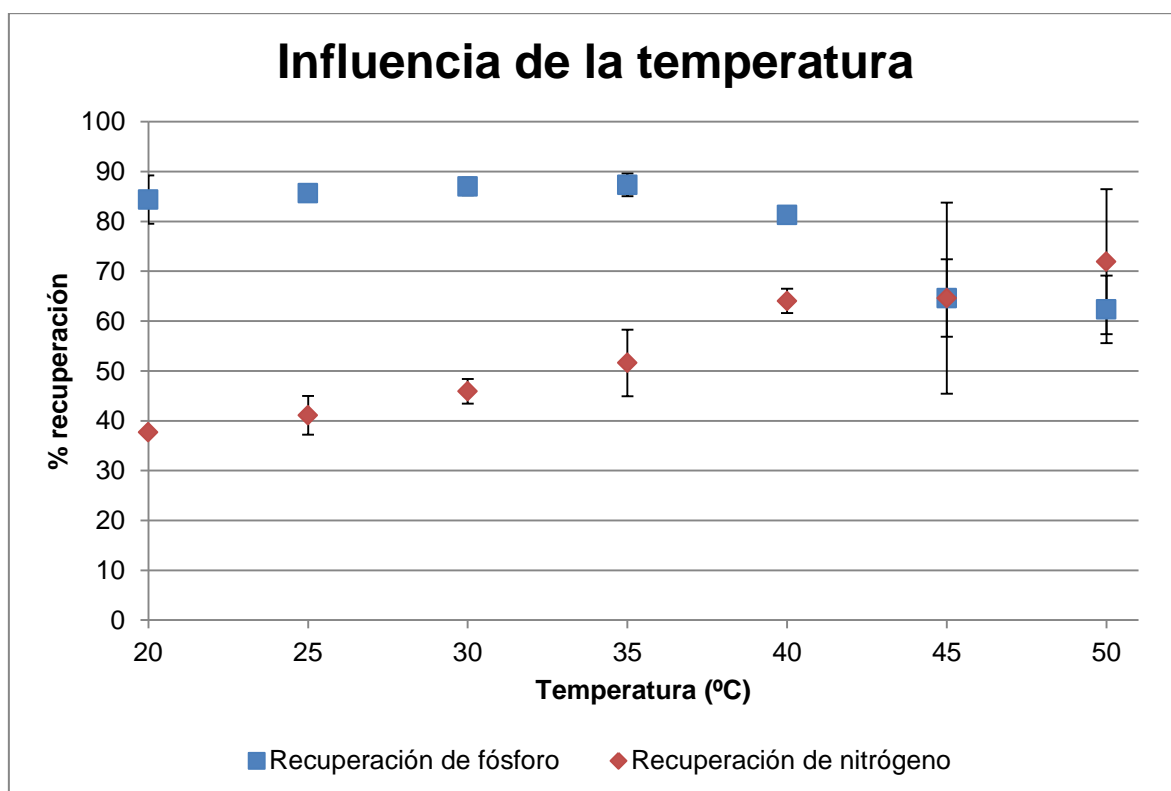
Así pues, con las condiciones de trabajo de este estudio y sin añadir magnesio se obtienen unos porcentajes de recuperación de fósforo y nitrógeno del  $85.7 \pm 0.7\%$  y  $31.2 \pm 2.4\%$  respectivamente.

### -Estudio 3: Temperatura

La influencia de la temperatura puede verse a continuación en la Tabla 20 y Figura 22.

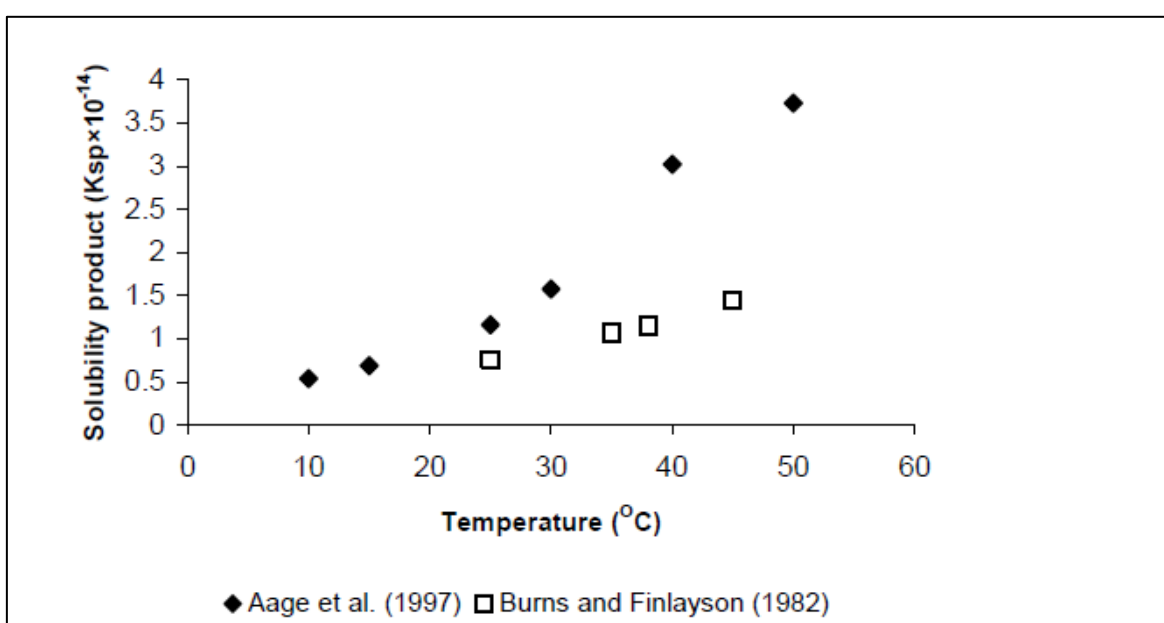
**Tabla 20.** Resultados de la influencia de la temperatura en la recuperación de fósforo/ nitrógeno

Temperatura (°C)	% Recuperación fósforo	% Recuperación nitrógeno
20	$84.4 \pm 4.8$	$37.7 \pm 0.0$
25	$85.6 \pm 1.5$	$41.1 \pm 3.9$
30	$87.0 \pm 1.7$	$45.9 \pm 2.5$
35	$87.3 \pm 2.3$	$51.6 \pm 6.7$
40	$81.3 \pm 1.4$	$64.0 \pm 2.4$
45	$64.6 \pm 7.8$	$64.6 \pm 19.2$
50	$62.3 \pm 6.8$	$71.9 \pm 14.5$



**Figura 22.** Resultados de la influencia de la temperatura en la recuperación de fósforo/ nitrógeno

En este caso, vemos como la temperatura tiene una influencia diferente para cada elemento. Por un lado la recuperación de fósforo disminuye conforme aumenta la temperatura, pasando de valores de entre el 80-90% para el rango de 20-40 °C a menos del 50% para los 50°C. Por otro lado, la eliminación de nitrógeno aumenta conforme se aumenta la temperatura a un ritmo paulatino. Ambos sucesos tienen una explicación química. Para el caso del nitrógeno ocurre algo similar que en el estudio del pH, al aumentar la temperatura, el amonio de la muestra pasa a forma de amoniaco (Ver Tabla 18) y se pierde en la atmósfera. Mientras que para el caso del fósforo, su precipitación es más difícil a temperaturas elevadas ya que la temperatura afecta a la solubilidad de la estruvita. En la Figura 23 se ve como a partir de los 40°C la solubilidad de la estruvita aumenta considerablemente.



**Figura 23.** Evolución del producto de solubilidad de la estruvita ( $pK_{sp}$ ) con la temperatura.  
Fuente: (Le Corre, 2006)

Por tanto, trabajar a altas temperaturas no es óptimo para la recuperación de fósforo, ya que éste no precipita en forma de estruvita y además se necesita un gasto energético adicional para la fuente de calor. Es por ello que lo óptimo según los resultados de este estudio es trabajar a temperatura ambiente (20°C), lo que concuerda con Capdevielle et al. (2013), obteniendo un porcentaje de recuperación de fósforo del  $84.4 \pm 4.8\%$  y un porcentaje de recuperación de nitrógeno de  $37.7 \pm 0.0\%$ .

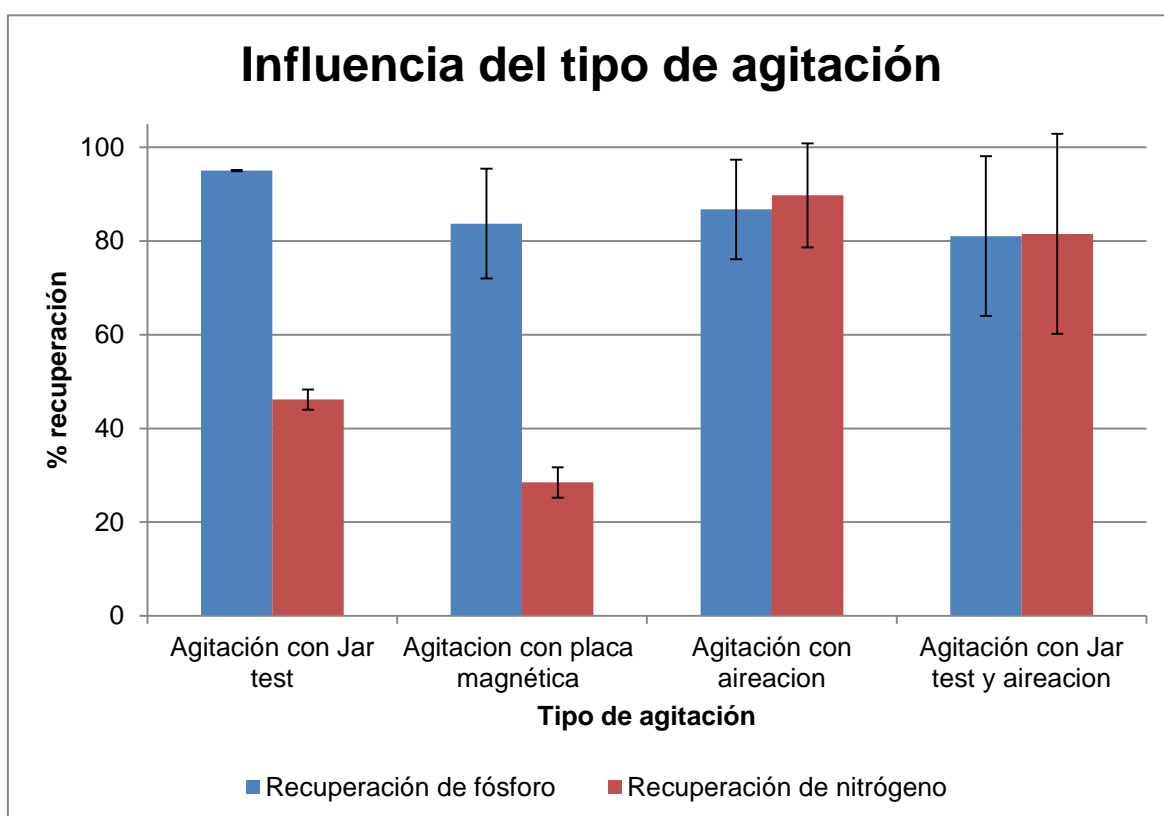
#### **-Estudio 4: Tipo de agitación**

El tipo de agitación corresponde a la manera en la que la muestra es mezclada durante el tiempo de reacción. En el resto de estudios se emplea el jar test como agitador sin embargo en este estudio se realizan ensayos con otros tipos de agitadores, como son

placas magnéticas, aireación y por último combinar jar test con un aireador. Los resultados de estos ensayos se ven a continuación en la Tabla 21 y Figura 24.

**Tabla 21.** Resultados de la influencia del tipo de agitación empleado en la recuperación de fósforo/ nitrógeno

Tipo agitación	% Recuperación fósforo	% Recuperación nitrógeno
Jar test	95.1 ± 0.1	46.2 ± 2.2
Placa magnética	83.7 ± 11.7	28.5 ± 3.3
Aireación	86.7 ± 10.6	89.7 ± 11.1
Jar test + Aireación	81.1 ± 17.0	81.5 ± 21.4



**Figura 24.** Resultados de la influencia del tipo de agitación empleado en la recuperación de fósforo/ nitrógeno

Como puede verse en la gráfica, la recuperación de fósforo para los cuatro agitadores son semejantes situándose entre un 80-95% de recuperación, aunque el valor máximo se alcanza en la agitación con jar test con un 94.9%. Por el contrario, la recuperación de nitrógeno varía bastante entre los diferentes agitadores, en la agitación con jar test se obtiene un 47.7% de recuperación, mientras que en la agitación con placa magnética se obtiene únicamente un 28.5 ± 3.3% de recuperación. Ésto puede ser debido a que este agitador tiene una intensidad de mezcla menor que el jar test y por tanto se produce una peor mezcla de los reactivos. Por último los dos sistemas que incluyen aireación presentan porcentajes superiores de recuperación de nitrógeno (en torno al 80-90%). Ésto es debido al fenómeno conocido como “stripping” o arrastre del



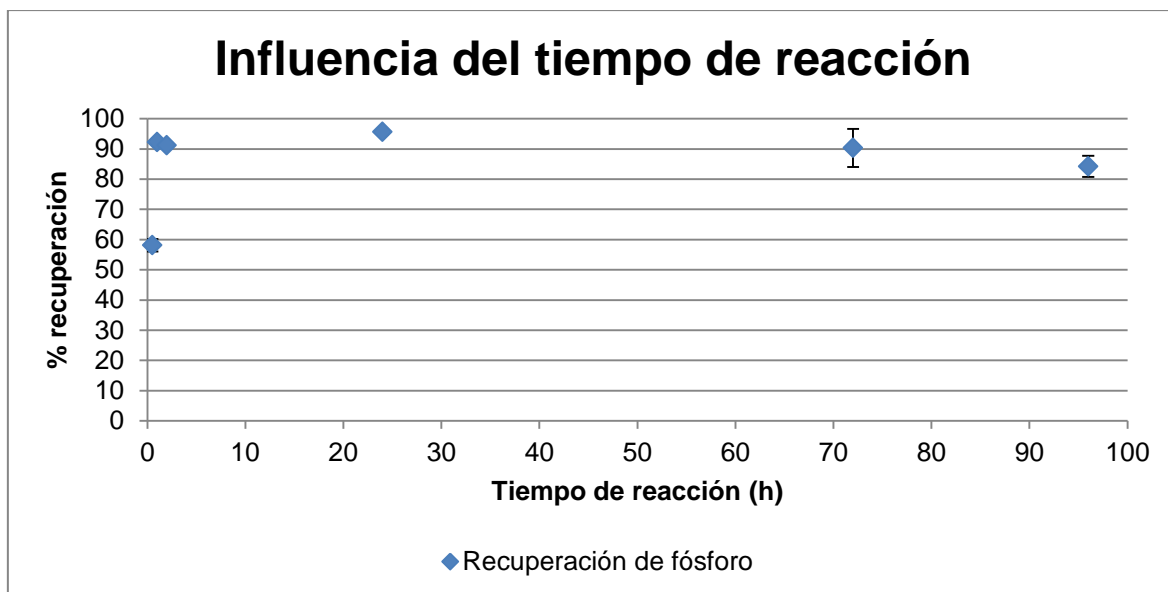
NH<sub>3</sub>, consiste tal como indica la EPA (2000) en que al introducir en la parte inferior de la disolución un flujo a contracorriente de aire y al existir un pH básico se favorece la desorción del nitrógeno amoniacal y el arrastre del NH<sub>3</sub> a la atmósfera, expulsando dicho componente de la disolución. En este funcionamiento se basan las torres de extracción por arrastre con aire, por lo que este elevado porcentaje no es debido únicamente a la formación del precipitado. Por lo tanto, si el objetivo fuera eliminar el nitrógeno del agua de estudio, la aireación sería una buena opción, sin embargo el objetivo es recuperar este elemento junto al fósforo en forma de un precipitado de fosfato, preferiblemente estruvita. Por lo que, el agitador óptimo viendo los resultados es el jar test, con una recuperación del 94.9% de fósforo y un recuperación del 47.7% de nitrógeno. A su vez un reactor de tanque agitado, que es el reactor que más se asemeja al jar test, es el más aconsejable según indica Le Corre (2006) dentro de los reactores existentes a escala real ya que es el más sencillo de operar y obtiene eficiencias de recuperación elevadas.

#### **-Estudio 5: Tiempo de reacción**

El tiempo de reacción corresponde al tiempo que se encuentra el agua de estudio en el jar test agitando y mezclándose con los diferentes reactivos que permiten la precipitación del fósforo. Los resultados de la influencia de este parámetro en la recuperación de fósforo se exponen a continuación en la Tabla 22 y Figura 25. En este estudio no se calcula la recuperación de nitrógeno.

**Tabla 22.** Resultados de la influencia del tiempo de reacción en la recuperación de fósforo

<b>Tiempo de reacción (horas)</b>	<b>% Recuperación fósforo</b>
0.5	58.1 ± 2.0
1	92.2 ± 0.8
2	91.2 ± 0.9
24	95.6 ± 1.0
72	90.3 ± 6.3
96	84.2 ± 3.5



**Figura 25.** Resultados de la influencia del tiempo de reacción en la recuperación de fósforo

De la figura anterior se puede determinar que con un tiempo de reacción de 1 hora o superior pueden obtenerse porcentajes de recuperación superiores al 80%, alcanzando el valor máximo a las 24 horas con un  $95.6 \pm 1.0\%$ , sin embargo se va a elegir como tiempo de reacción óptimo 1 hora, ya que los cambios con un tiempo mayor no son significativos, debido a que en 1 hora ya se obtiene un  $92.2 \pm 0.8\%$  de recuperación de fósforo. También con estos resultados se puede determinar que el precipitado de fosfato se forma rápidamente ya que a la media hora de reacción se ha recuperado un  $58.1 \pm 2.0\%$  de fósforo.

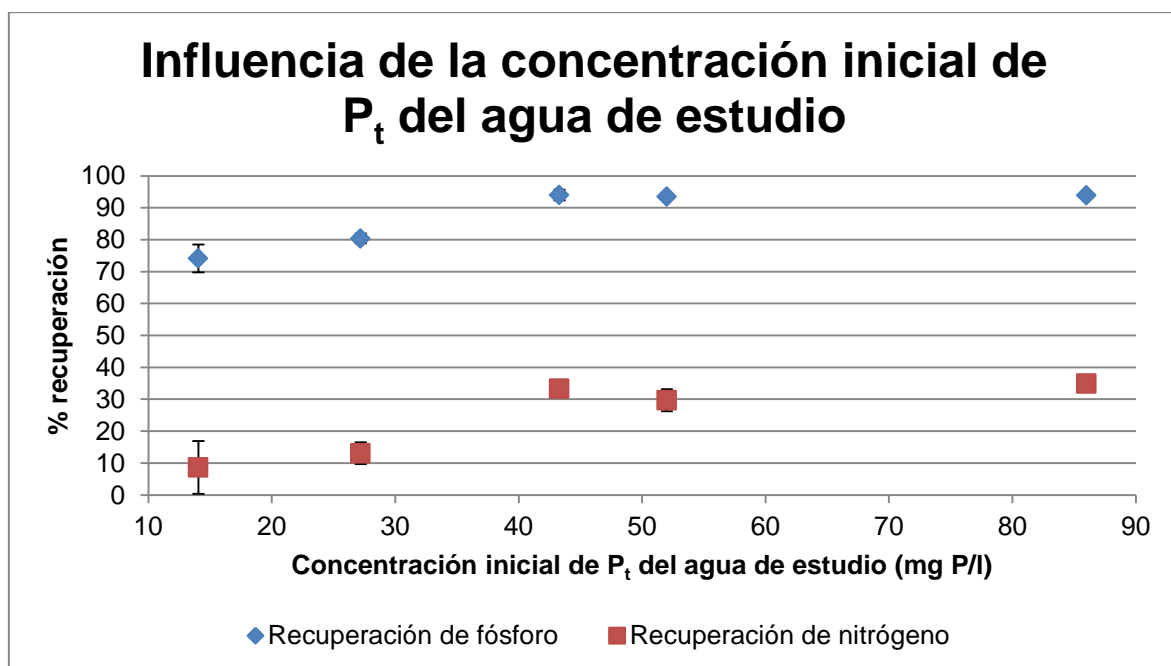
Estos resultados obtenidos concuerdan con otros estudios de recuperación de fosforo en aguas residuales como Xiao et al. (2018) quienes también determinan 1 hora como tiempo suficiente para alcanzar el máximo de recuperación de fósforo en forma de estruvita. Además, los resultados obtenidos sirven para reforzar el estudio llevado a cabo por Münch & Barr (2001) quienes establecen que el tiempo de retención hidráulico en el reactor no tiene influencia sobre la eficiencia del proceso, en el rango de 1-8 horas, lo que concuerda con este estudio, pero con los resultados obtenidos puede añadirse que por debajo de 1 hora si puede existir influencia en la eficacia del proceso.

#### **-Estudio 6: Concentración inicial de fósforo en el agua de estudio.**

Los resultados del último estudio experimental del laboratorio, donde se estudia la influencia de la concentración inicial de fósforo que presenta el agua de estudio, se exponen a continuación en la Tabla 23 y Figura 26. Este estudio tiene como objetivo determinar la concentración inicial de  $P_t$  mínima que tiene que tener el agua de estudio para que el método de recuperación de fosforo empleado sea efectivo.

**Tabla 23.** Resultados de la influencia de la concentración inicial de  $P_t$  en la recuperación de fósforo/ nitrógeno

Concentración inicial de $P_t$ (mg P/l)	% Recuperación fósforo	% Recuperación nitrógeno
14.1	74.1 ± 4.3	8.6 ± 8.3
27.2	80.4 ± 1.5	13.1 ± 3.4
43.3	94.0 ± 1.7	33.3 ± 2.1
52.0	93.5 ± 0.6	29.7 ± 3.4
86.0	93.9 ± 0.3	34.9 ± 2.4



**Figura 26.** Resultados de la influencia de la concentración inicial de P en la recuperación de fósforo/ nitrógeno

Como se puede observar, tanto la recuperación de fósforo como la recuperación de nitrógeno sufren un ligero aumento en el porcentaje de recuperación cuando el agua de estudio presenta aproximadamente concentraciones iniciales de fosforo mayores de 40 mg/l. Sin embargo, todos los ensayos presentan una concentración de fósforo final semejante tras aplicar el método (en torno a 2-5 mg P/l), por lo tanto en este caso el porcentaje de recuperación no muestra una mayor eficacia del método, sino una mayor formación de precipitado. Por lo tanto, para eliminar el fósforo del agua de estudio el método es independiente de la concentración inicial de fósforo, mientras que la formación del precipitado se ve favorecida al aumentar la concentración inicial de fósforo. Esto concuerda con Pastor (2008) quien concluye que al aumentar la concentración de fósforo en el influente aumenta la eficiencia de precipitación. Por lo tanto no existe una concentración inicial de fósforo óptima, sino que cuanto mayor sea ésta mayor es la formación del precipitado, obteniendo la misma concentración de fósforo final en el agua.

Finalmente en la Tabla 24 se recogen de forma resumida las condiciones óptimas de operación extraídas de los resultados expuestos en este apartado.

**Tabla 24.** Condiciones óptimas de operación a escala de laboratorio.

Parámetro	Valor
pH	8.5
Relación $Mg_{añadido} \cdot P$	0
Temperatura	Ambiente (20°C)
Tipo de agitación	Agitación con jar test
Tiempo de reacción	1 hora
Concentración inicial $P_t$	No hay valor óptimo: Cuanto mayor sea mejor

## 5.4. Trabajo experimental a escala piloto

### 5.4.1. Trabajo experimental con las condiciones óptimas

Una vez determinadas las condiciones de operación óptimas, se comienza a operar en la planta piloto con estas condiciones (ver Tabla 24) para comprobar qué porcentaje de recuperación de fósforo y nitrógeno se obtiene. Los resultados de esta puesta en marcha se muestran en la Tabla 25.

**Tabla 25.** Resultados al operar en la planta piloto con las condiciones óptimas de trabajo.

		$P_t$ (mg/l)	N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg/l)	SST (mg/l)	DQO (mg O <sub>2</sub> /l)	% recuperación P	% recuperación N
<b>Medida 1</b> (Tiempo reacción 1.96 horas)	Entrada	61	78	707	4818	47.2	5.1
	Salida	32	74	195	2527		
	Precipitado	930	400	-	-		
<b>Medida 2</b> (Tiempo reacción 1.75 horas)	Entrada	66	220	1150	5249	29.1	4.5
	Salida	47	210	373	3658		
	Precipitado	600	100	-	-		

En primer lugar, destacar que el tiempo de reacción se ajusta lo máximo posible al valor óptimo de 1 hora determinado en el laboratorio. No se pudo ajustar exactamente ya que la bomba de entrada de agua no permite un mayor caudal de agua, y por lo tanto se tuvo que operar con un tiempo de reacción de 1.96 y 1.75 horas respectivamente.

En cuanto a los resultados de recuperación de fósforo, se observa como éstos son bastante inferiores a los obtenidos en el laboratorio en estas condiciones de trabajo, ya que en el laboratorio cuando se trabaja con un agua con una concentración inicial de fósforo de unos 60 mg/l como en este caso, se obtienen porcentajes de recuperación superiores al 90% (ver Figura 26) y en la planta piloto se obtienen porcentajes más bajos (38.1 ± 12.8 %). Por otro lado, la recuperación de nitrógeno también es más baja que en

los ensayos del laboratorio ya que en los resultados del laboratorio con un agua de esta concentración inicial de fósforo se obtiene unos porcentajes del 30% y en la planta piloto de  $4.8 \pm 0.4$  %. Ésto puede ser debido a que al aumentar el volumen de agua con la que se trabaja es necesario un mayor tiempo de reacción, para asegurar una mezcla completa entre los reactivos y el propio agua.

También cabe destacar que tanto los SST como la DQO sufren un descenso gracias al método empleado, disminuyen un  $70.0 \pm 3.4$  % y un  $38.9 \pm 12.2$  %, respectivamente. Sin embargo esto no puede ser comparado con los ensayos del laboratorio, ya que en ellos estos parámetros no han sido calculados.

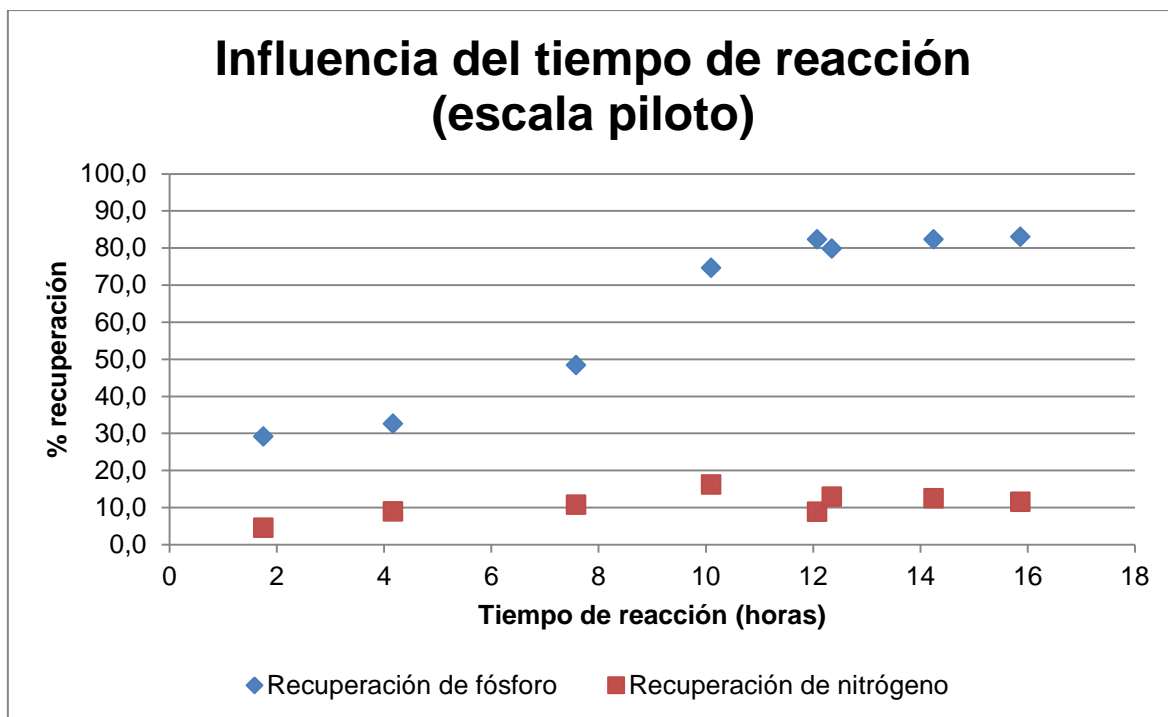
Así pues, se puede determinar que las condiciones óptimas de operación establecidas en el trabajo experimental del laboratorio no mantienen la eficacia de recuperación de fosforo y nitrógeno en la planta piloto.

#### 5.4.2. Trabajo experimental con diferentes tiempos de reacción

En este trabajo experimental se trabaja con diferentes tiempos de reacción, es decir diferentes tiempos de retención hidráulico en el tanque agitado, con el objetivo de determinar el tiempo de reacción con el que se obtienen los mayores porcentajes de recuperación de fósforo y nitrógeno. Las demás condiciones de operación se mantienen constantes en los valores determinados como óptimos. Los resultados de los diferentes ensayos realizados en la planta piloto variando el tiempo de reacción pueden verse detallados en el Anexo III y a continuación en la Tabla 26 y Figura 28 de forma resumida.

**Tabla 26.** Influencia del tiempo de reacción en el porcentaje de recuperación de fósforo y nitrógeno.

<b>Tiempo de reacción (horas)</b>	<b>% Recuperación fósforo</b>	<b>% Recuperación nitrógeno</b>
1.8	29.1	4.5
4.2	32.6	8.9
7.6	48.4	10.7
10.1	74.6	16.2
12.1	82.3	8.8
12.4	79.8	12.9
14.3	82.3	12.5
15.9	83.0	11.5



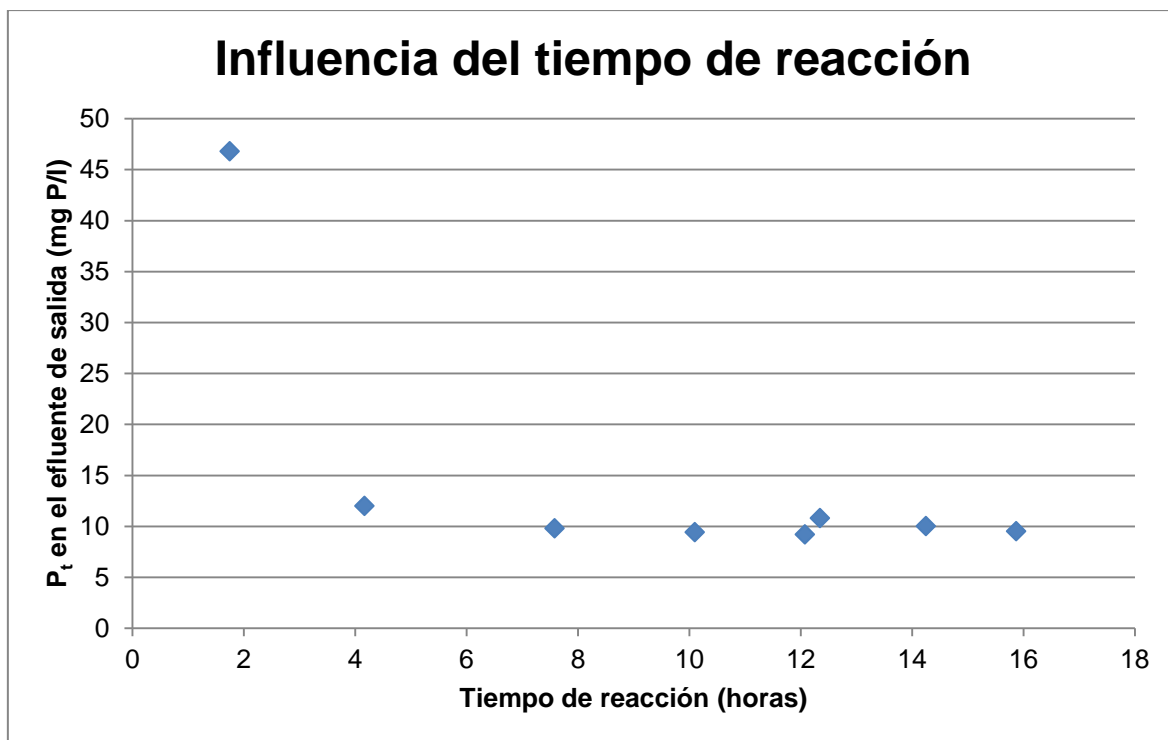
**Figura 27.** Influencia del tiempo de reacción en el porcentaje de recuperación de fósforo y nitrógeno.

Como se puede ver en la gráfica, el porcentaje de recuperación de fósforo aumenta notablemente (de un 30% a un 80%) al aumentar el tiempo de reacción, hasta alcanzar las 12 horas donde se mantiene constante. El porcentaje de recuperación de nitrógeno también aumenta aunque en menor medida, pasando de un 5% a un 12% aproximadamente.

Sin embargo, al estar trabajando con dos parámetros variables: concentración inicial de fósforo (éste no se puede controlar ya que ahora se opera de continuo) y tiempo de reacción (TRH en el tanque agitado), es conveniente expresar la influencia del tiempo de reacción frente a la concentración de fósforo del efluente de salida para que de esta manera la concentración inicial de fósforo no falsee la eficiencia de recuperación obtenida. Esta relación se puede ver en la Tabla 27 y Figura 29.

**Tabla 27.** Influencia del tiempo de reacción en la concentración de fósforo del efluente de salida de la planta piloto.

Tiempo de reacción (horas)	$P_t$ en el efluente de salida (mg P/l)
1.8	46.8
4.2	12.0
7.6	9.8
10.1	9.4
12.1	9.2
12.4	10.8
14.3	10.0
15.9	9.5



**Figura 28.** Influencia del tiempo de reacción en la concentración de fósforo del efluente de salida de la planta piloto.

Tal como se puede observar, la concentración de fósforo en el efluente de salida de la planta piloto disminuye al aumentar el tiempo de reacción, lo que demuestra que aumentar el tiempo de reacción beneficia a la precipitación del fosfato. Ésto ocurre hasta alcanzar un tiempo de 4 horas, donde se estabiliza la concentración de fósforo de salida en torno a 10 mg/l y esta no disminuye más pese a aumentar el tiempo de reacción. Por lo tanto, el tiempo óptimo de reacción a escala piloto es de unas 4 horas aproximadamente.

De esta forma se puede apreciar que al trabajar en continuo el porcentaje de recuperación de fósforo y nitrógeno no es un parámetro muy fiable para determinar la eficacia del proceso, ya que comparar muestras de agua de diferentes concentraciones iniciales de fósforo puede inducir a error. Como ocurre con el ensayo realizado con un tiempo de reacción de 4.2 horas, que únicamente tiene un 32.6 % de recuperación de fósforo pero presenta una concentración final de fósforo de 12.0 mg P/l, muy similar a la concentración final obtenida en ensayos realizados con tiempos de reacción que alcanzan una recuperación en torno al 80% de fósforo (por ejemplo en el ensayo de 12.1 horas es de 9.2 mg P/l). Así se muestra que esta diferencia en el porcentaje de recuperación se debe únicamente a la diferencia de la concentración inicial de fósforo y no al tiempo de reacción. Por esta razón si este ensayo se hubiera realizado a mayor tiempo de reacción (12 horas por ejemplo), el porcentaje de recuperación de fósforo se mantendría en torno al 32.6%.

En la Figura 28 también se puede observar como el método de recuperación de fósforo estudiado únicamente es viable para aguas con concentraciones iniciales de fósforo de más de 10 mg P/l. Por lo tanto, es un método que no puede aplicarse en aguas con bajas concentraciones iniciales de fósforo.

Por último, en este trabajo experimental también se caracteriza el precipitado formado (ver Tabla 28), y se obtiene una concentración media de fósforo de  $999.4 \pm 399.8$  mg P/l y una concentración media de nitrógeno de  $250 \pm 108$  mg N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/l, por lo que la relación molar P:N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> es de 1.9, lo que hace indicar que parte del precipitado es fosfato de amonio pero también pueden existir otros compuestos. Otro aspecto a destacar es que conforme aumenta el tiempo de reacción, la concentración de P<sub>t</sub> del precipitado aumenta, mientras que la concentración de N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> se mantiene constante, esto en un principio parece indicar que el precipitado formado en las primeras horas de reacción es fosfato de amonio y después se pueden formar otros compuestos diferentes. Sin embargo, no se puede confirmar esta hipótesis ya que en este trabajo experimental se opera también con diferentes concentraciones iniciales de fósforo y esto puede influir también en la concentración de fósforo del precipitado formado, ya que además coincide que los ensayos realizados a mayor tiempo de reacción (que son los que tienen mayor concentración de fósforo en el precipitado formado) son los ensayos que partían de una concentración inicial de fósforo mayor (Ver Anexo III).

Sin embargo estos resultados dejan claro que el precipitado formado es rico en nitrógeno y fósforo, por lo tanto puede ser empleado como un fertilizante para los cultivos, añadirse a los fangos deshidratados generados en la propia EDAR y de esta forma enriquecer dichos fangos para su posterior compostaje o bien ser vendido a la industria del fósforo para que se emplee como materia prima.

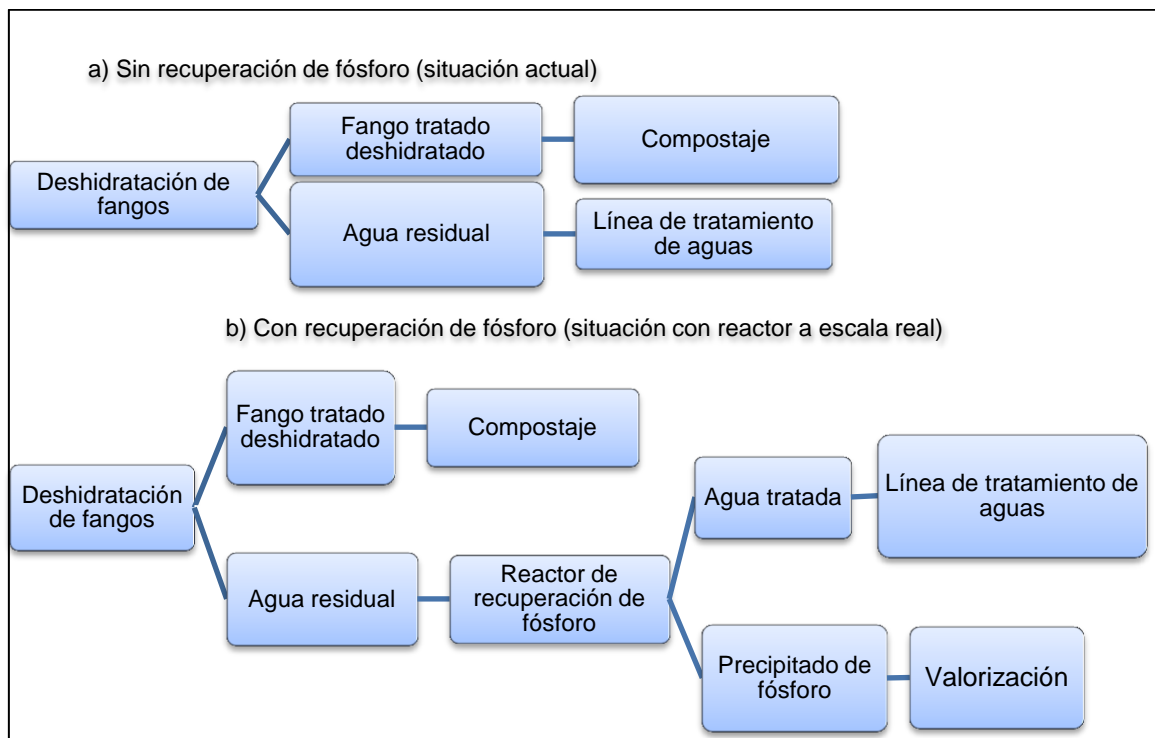
**Tabla 28.** Caracterización del precipitado formado.

Tiempo de reacción (horas)	Precipitado	
	P <sub>t</sub> (mg/l)	N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg/l)
1.8	600	100
4.2	640	400
7.6	850	-
10.1	485	250
12.1	1420	150
12.4	1200	350
14.3	1350	300
15.9	1450	200



## 5.5. Estimación de aplicación a escala real

Con los resultados obtenidos en el laboratorio y en la planta piloto, se comprueba que el método de recuperación de fósforo empleado presenta un alto rendimiento de recuperación, incluso al operar en continuo, y por tanto podría ser implantado a escala real. Si el reactor fuera implantado a escala real, el flujo del agua de retorno de la deshidratación de fangos se modificaría tal como se indica en la Figura 30. De esta manera el agua procedente de la digestión de fangos que retorna a la línea de tratamiento de agua tendría una menor cantidad de fósforo y nitrógeno y el precipitado recuperado podría ser valorizado según los usos descritos anteriormente.



**Figura 29.** Comparación del esquema del flujo del agua de retorno de la deshidratación de fangos a) sin recuperación de fósforo y b) con recuperación de fósforo. (Elaboración propia)

Además, con los resultados obtenidos también se puede estimar la cantidad de fósforo y nitrógeno que se recupera cada día, según la Ecuación 11 y 12, respectivamente. Para ello, primero se determina la concentración inicial media de fósforo y nitrógeno amoniacal del agua de estudio, considerando los resultados obtenidos en la caracterización inicial del agua de estudio (ver Tabla 15) y los resultados del análisis inicial del agua de entrada de la planta piloto en los ensayos realizados a escala piloto (ver Anexo III). Realizando el promedio se obtiene que el agua de estudio tiene una concentración media inicial de  $44 \pm 17$  mg/l de  $P_i$  y  $139 \pm 52$  mg/l de  $N-NH_4^+$ . A continuación, hay que considerar que en el trabajo experimental realizado en la planta piloto con las condiciones óptimas de operación y con un tiempo de reacción adecuado para esta escala, se pueden obtener porcentajes de recuperación de fósforo y nitrógeno

de entorno al 80% y 12% respectivamente. Considerando estos datos y los caudales tratados (Ver Apartado 4.4. Estimación de aplicación a escala real) se obtiene que al trabajar en continuo se recuperan aproximadamente 13 Kg/día de fósforo y 5 Kg/día de nitrógeno.

Por último, se exponen los resultados de la influencia del método empleado en la reducción de fósforo y nitrógeno en el efluente de la línea de aguas de la EDAR de Tudela, y es que operando con las condiciones óptimas y un tiempo de reacción adecuado, de acuerdo a las Ecuaciones 13 y 14, la concentración de fósforo y de nitrógeno de este efluente se reduce en 0.6 mg P/l y 0.25 mg N/l respectivamente. Estos valores pueden parecer pequeños pero al recordar los requisitos para los vertidos procedentes de instalaciones de tratamiento de aguas residuales urbanas realizados en zonas sensibles a la eutrofización (Tabla 3), se puede ver como los límites legales de vertido en zonas sensibles establecen una concentración máxima, según los habitantes equivalentes, de 1-2 mg/l de fósforo y 10-15 mg/l de nitrógeno, por lo que esta reducción puede considerarse como una reducción importante sobre todo en el caso del fósforo.

## 6. Conclusiones

Tras realizar el estudio de recuperación de fósforo del agua de retorno de la deshidratación de fangos de la Estación Depuradora de Aguas Residuales (EDAR) de Tudela mediante su precipitación en forma de fosfato, las principales conclusiones que se han obtenido se exponen a continuación.

El agua procedente de la deshidratación de fangos de la EDAR de Tudela presenta una concentración media de  $44 \pm 17$  mg/l de  $P_t$  y  $139 \pm 52$  mg/l de  $N-NH_4^+$ , y aunque son concentraciones inferiores a las que presentan otras aguas residuales de la misma procedencia, este agua puede ser empleada como fuente de recuperación de fósforo en la EDAR de Tudela. En este agua el ion predominante siempre es el  $NH_4^+$ , por lo que para la precipitación de estruvita no va a ser necesario añadir ninguna fuente externa de nitrógeno.

En el trabajo experimental realizado en el laboratorio se determina que las condiciones óptimas de operación son pH 8.5, sin adicción de magnesio, temperatura ambiente (20 °C), agitación con jar test y tiempo de reacción de 1 hora. Con estas condiciones de operación se alcanzan rendimientos aproximados de recuperación de fosforo y nitrógeno del 90% y 30% respectivamente, y un efluente de salida con una concentración de fósforo de 2-5 mg P/l.

Además, también se ha demostrado que aunque la concentración final de fósforo en el efluente es independiente de la concentración inicial de fósforo, la formación del precipitado si se ve favorecida cuando se trabaja con aguas con una concentración inicial de fósforo elevada. No se ha determinado ningún valor óptimo sino que cuanto mayor sea la concentración inicial de fósforo mayor será la cantidad de fósforo precipitado.

Por otro lado, en el trabajo experimental realizado a escala piloto se puede ver que trabajar con las condiciones de operación establecidas en el laboratorio no es lo más eficaz, ya que los porcentajes de recuperación de fósforo pasan de más de un 90% en el laboratorio a un  $38.1 \pm 12.8$  % en la planta piloto. Sin embargo, al aumentar el tiempo de reacción hasta valores de 12 horas se obtienen porcentajes de recuperación de fósforo entorno al 80%, aunque este valor no se considera como óptimo ya que a partir de las 4 horas de reacción se observa como la concentración del efluente se mantiene constante, y por lo tanto es este valor el que se considera como óptimo. Operando con las condiciones óptimas y un tiempo de reacción adecuado a escala piloto se pueden obtener porcentajes de recuperación de fósforo y nitrógeno aproximados del 80 % y 10% respectivamente, y un efluente de salida con una concentración aproximada de 10 mg P/l.

Con este trabajo experimental a escala piloto, se determina que el método de recuperación de fósforo estudiado únicamente es viable para aguas con concentraciones iniciales de fósforo de más de 10 mg P/l.

Por último, se ha estimado que al trabajar a escala real con las condiciones óptimas de operación y un tiempo de reacción adecuado se recuperarían al día aproximadamente 13 Kg de fósforo y 5 Kg de nitrógeno. Al recuperar esta cantidad de fósforo y nitrógeno, se evita que estos retornen a la línea de tratamiento de aguas y por lo tanto, esta recuperación hace que la concentración de fósforo y nitrógeno del efluente de salida de la EDAR de Tudela se reduzca en 0.6 mg P/l y 0.25 mg N/l.

## **7. Trabajos futuros**

El presente trabajo puede servir como base para el diseño e implementación de una planta de recuperación de fósforo a escala real en la EDAR de Tudela, ya que se han obtenido resultados interesantes que demuestran la eficacia de recuperación de fósforo con el método empleado. No obstante, pueden señalarse ciertos aspectos que han limitado el desarrollo del estudio, y que si hubiesen sido realizados aportarían resultados más completos. Por lo tanto, el estudio presente puede completarse con otros estudios que tengan en cuenta estas limitaciones o que analicen otras cuestiones no señaladas en este estudio.

La principal limitación que presenta este estudio es no poder analizar las concentraciones de los iones  $Mg^{2+}$  y  $PO_4^-$  de las muestras y ensayos realizados (no se dispone de los medios necesarios para su análisis). Ésto hubiese ayudado en gran medida a ver la influencia de las diferentes variables. Aunque es cierto que por un lado, sin necesidad de analizar el magnesio se ha podido concluir que el agua de estudio ya tiene suficiente magnesio para llevar a cabo la recuperación de fósforo, y por otro lado, se ha podido analizar el fósforo total de las muestras y ensayos, lo que se puede considerar un parámetro directamente relacionado con la concentración de fosfatos.

Otra limitación presente a lo largo de este trabajo, es la imposibilidad de analizar y determinar el precipitado formado ya que se suele determinar a través de Difracción de Rayos X y no se dispone de dicha técnica analítica. Ésto hubiese ayudado a comprobar en cada ensayo el tipo de precipitado formado.

Para completar estas limitaciones se propone que los siguientes estudios realizados sobre esta temática se realicen teniendo en cuenta y analizando estos tres aspectos.

Además se proponen otros estudios que podrían completar los resultados obtenidos en éste y así ayudar a comprender y maximizar el rendimiento del método empleado. Estos estudios son:

- Estudio de la influencia de la velocidad o intensidad de agitación.
- Estudio de la influencia del ion  $Ca^{2+}$ , que compite en la precipitación de estruvita.
- Diseño y optimización de la purificación y secado final del precipitado obtenido.
- Estudio a escala piloto del ajuste de pH mediante aireación.
- Estudio económico de la implantación a escala real en la EDAR de Tudela, y en caso de que este sea viable, llevar a cabo su implantación a escala real y realizar un seguimiento detallado.

## 8. Bibliografía

- Ahmed, S., Shiel, R., & Manning, D. (2006). Use of Struvite, a Novel P Source Derived from Wastewater Treatment, in Wheat Cultivation. In *18th World Congress of Soil Science*. Philadelphia, Pennsylvania, USA.
- American Society for Testing and Materials (ASTM). (2018). Section 11 - Water and Environmental Technology. In *Annual Book of ASTM Standards*.
- Anthony, J., Bideaux, R., Bladh, K., & Nichols, M. (2003). Struvite. In Mineralogical Society of America (Ed.), *Handbook of Mineralogy*. Retrieved from <http://www.handbookofmineralogy.org/index.html>
- APHA, AWWA, & WEF. (2012). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. (E. Rice, R. Baird, A. Eaton, & L. Clesceri, Eds.) (22nd ed.). American Public Health Association.
- Battistoni, P., Pavan, P., Prisciandaro, M., & Cecchi, F. (2000). Struvite crystallization: a feasible and reliable way to fix phosphorus in anaerobic supernatants. *Water Research*, *34*(11), 3033–3041. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00045-2](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00045-2)
- Bi, W., Li, Y., & Hu, Y. (2014). Recovery of phosphorus and nitrogen from alkaline hydrolysis supernatant of excess sludge by magnesium ammonium phosphate. *BIORESOURCE TECHNOLOGY*, *166*, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.04.092>
- Boletín Oficial del Estado (BOE). (2018a). *Código de Aguas: Normativa Autonómica*. (J. A. Díez, Ed.). España. Retrieved from [http://www.boe.es/legislacion/codigos/codigo.php?id=139\\_Codigo\\_de\\_Aguas\\_Normativa\\_Autonomica&modo=1](http://www.boe.es/legislacion/codigos/codigo.php?id=139_Codigo_de_Aguas_Normativa_Autonomica&modo=1)
- Boletín Oficial del Estado (BOE). (2018b). *Código de Aguas: Normativa Estatal*. (J. A. Díez, Ed.). España. Retrieved from [http://www.boe.es/legislacion/codigos/codigo.php?id=032\\_Codigo\\_de\\_Aguas\\_Normativa\\_Estatal&modo=1](http://www.boe.es/legislacion/codigos/codigo.php?id=032_Codigo_de_Aguas_Normativa_Estatal&modo=1)
- Britton, A., Koch, F. A., Mavinic, D. S., Adnan, A., Oldham, W. K., & Udala, B. (2005). Pilot-scale struvite recovery from anaerobic digester supernatant at an enhanced biological phosphorus removal wastewater treatment plant. *JOURNAL OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING AND SCIENCE*, *4*(4), 265–277. <https://doi.org/10.1139/S04-059>
- Buchynska, A. (2017). *Phosphorus recovery through struvite precipitation: testing of parameters which enhance phosphorus recovery*. Norwegian University of Life Sciences.

- Capdevielle, A., Sykorova, E., Biscans, B., Beline, F., & Daumer, M.-L. (2013). Optimization of struvite precipitation in synthetic biologically treated swine wastewater-Determination of the optimal process parameters. *JOURNAL OF HAZARDOUS MATERIALS*, 244, 357–369. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.11.054>
- Cerón, L. E., & Ancizar, F. (2012). Dinámica del ciclo del nitrógeno y fosforo en suelos. *Revista Colombiana de Biotecnología*, 14(1), 285–295. <https://doi.org/10.15446/rev.colomb.biote>
- Cieślík, B., & Konieczka, P. (2017). A review of phosphorus recovery methods at various steps of wastewater treatment and sewage sludge management. The concept of “no solid waste generation” and analytical methods. *Journal of Cleaner Production*, 142(4), 1728–1740. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.11.116>
- Consejo de las Comunidades Europeas. (1991). Directiva del 21 de mayo de 1991 sobre el tratamiento de las aguas residuales urbanas (91/271/CEE).
- Constanza Contreras, F. (2016). *Modelamiento y optimización de la recuperación de fósforo mediante cristalización de estruvita en agua residual semi-sintética de purines de cerdo*. Universidad Técnica Federico Santa María de Chile.
- Cordell, D., Drangert, J.-O., & White, S. (2009). The story of phosphorus: Global food security and food for thought. *Global Environmental Change*, 19(2), 292–305. <https://doi.org/10.1016/j.gloenvcha.2008.10.009>
- Cordell, D., Rosemarin, A., Schröder, J. J., & Smit, A. L. (2011). Towards global phosphorus security: A systems framework for phosphorus recovery and reuse options. *Chemosphere*, 84(6), 747–758. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.02.032>
- Dai, H., Lu, X., Peng, Y., Zou, H., & Shi, J. (2016). An efficient approach for phosphorus recovery from wastewater using series-coupled air-agitated crystallization reactors. *CHEMOSPHERE*, 165, 211–220. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.09.001>
- Dirección General del Agua. (n.d.). Manual de interpretación y elaboración de informes relacionados con la Directiva 91/271/CEE. Retrieved May 23, 2018, from [http://www.mapama.gob.es/es/agua/publicaciones/03\\_Manual\\_Directiva\\_91\\_271\\_CEE\\_tcm30-214069.pdf](http://www.mapama.gob.es/es/agua/publicaciones/03_Manual_Directiva_91_271_CEE_tcm30-214069.pdf)
- Elser, J. (2012). Phosphorus: a limiting nutrient for humanity? *Current Opinion in Biotechnology*, 23(6), 833–838. <https://doi.org/10.1016/j.copbio.2012.03.001>

- Elser, J., & Bennett, E. (2011). A broken biogeochemical cycle. *Nature*, 478(7367), 29–31. <https://doi.org/10.1038/478029a>
- Falkowski, P. (2000). The Global Carbon Cycle: A Test of Our Knowledge of Earth as a System. *Science*, 290(5490), 291–296. <https://doi.org/10.1126/science.290.5490.291>
- González Castellanos, R. (2000). Principios básicos de escalado. Retrieved May 23, 2018, from <http://monografias.umcc.cu/monos/2001/MONOGRAFIA10.htm>
- Hammer, H., Cline, D., & Malone, R. (2015). Biological Filtration. Retrieved May 26, 2018, from <http://slideplayer.com/slide/4214067/>
- Kim, D., Min, K. J., Lee, K., Yu, M. S., & Park, K. Y. (2017). Effects of pH, molar ratios and pre-treatment on phosphorus recovery through struvite crystallization from effluent of anaerobically digested swine wastewater. *Environmental Engineering Research*, 22(1), 12–18. <https://doi.org/10.4491/eer.2016.037>
- Lapeña Muñoz, A. (2014). *Recuperación de fósforo en forma de estruvita a partir de la orina y el agua de mar*. Universidad Politécnica de Valencia.
- Le Corre, K. S. (2006). *Understanding Struvite Crystallisation and Recovery*. Cranfield University.
- Lin, X., Han, Z., Yu, H., Ye, Z., Zhu, S., & Zhu, J. (2018). Struvite precipitation from biogas digestion slurry using a two-chamber electrolysis cell with a magnesium anode. *Journal of Cleaner Production*, 174, 1598–1607. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.10.224>
- Lu, B., Xu, J., Zhang, M., Pang, W., & Xie, L. (2017). Phosphorus removal and recovery from wastewater by highly efficient struvite crystallization in an improved fluidized bed reactor. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 34(11), 2879–2885. <https://doi.org/10.1007/s11814-017-0203-1>
- Morse, G., Brett, S., Guy, J., & Lester, J. (1998). Review: Phosphorus removal and recovery technologies. *The Science of The Total Environment*, 212(1), 69–81. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(97\)00332-X](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(97)00332-X)
- Mudragada, R., Kundral, S., Coro, E., Moncholi, M. E., Laha, S., & Tansel, B. (2014). Phosphorous removal during sludge dewatering to prevent struvite formation in sludge digesters by full scale evaluation. *Journal of Water Process Engineering*, 2, 37–42. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2014.04.006>

- Münch, E. V., & Barr, K. (2001). Controlled struvite crystallisation for removing phosphorus from anaerobic digester sidestreams. *Water Research*, 35(1), 151–159. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00236-0](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00236-0)
- Nelson, N. O., Mikkelsen, R. L., & Hesterberg, D. L. (2003). Struvite precipitation in anaerobic swine lagoon liquid: effect of pH and Mg:P ratio and determination of rate constant. *Bioresource Technology*, 89(3), 229–236. [https://doi.org/10.1016/s0960-8524\(03\)00076-2](https://doi.org/10.1016/s0960-8524(03)00076-2)
- NILSA. (2017). Depuradoras - NILSA: Tudela. Retrieved May 23, 2018, from <https://www.nilsa.com/es/que-hacemos/saneamiento-y-depuracion/depuradoras/>
- Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO). (n.d.). Base de datos AQUASTAT Glossary Search. Retrieved May 22, 2018, from <http://www.fao.org/nr/water/aquastat/data/glossary/search.html?termId=7412&submitBtn=s&cls=yes>
- Pastor, L. (2008). *Estudio de la precipitación y recuperación del fósforo presente en las aguas residuales en forma de estruvita (MgNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O)*. Universidad politécnica de Valencia.
- Peng, L., Dai, H., Wu, Y., Peng, Y., & Lu, X. (2018). A comprehensive review of phosphorus recovery from wastewater by crystallization processes. *CHEMOSPHERE*, 197, 768–781. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.01.098>
- Rahman, M. M., Liu, Y., Kwag, J., & Ra, C. (2011). Recovery of struvite from animal wastewater and its nutrient leaching loss in soil. *JOURNAL OF HAZARDOUS MATERIALS*, 186, 2026–2030.
- Ruttenberg, K. C. (2003). The Global Phosphorus Cycle. In *Treatise on Geochemistry* (pp. 585–643). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B0-08-043751-6/08153-6>
- Sorensen, B. L., Dall, O. L., & Habib, K. (2015). Environmental and resource implications of phosphorus recovery from waste activated sludge. *WASTE MANAGEMENT*, 45(SI), 391–399. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.02.012>
- Suzuki, K., Tanaka, Y., Kuroda, K., Hanajima, D., & Fukumoto, Y. (2005). Recovery of phosphorous from swine wastewater through crystallization. *Bioresource Technology*, 96(14), 1544–1550. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2004.12.017>
- Tan, Z., & Lagerkvist, A. (2011). Phosphorus recovery from the biomass ash: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(8), 3588–3602. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.05.016>



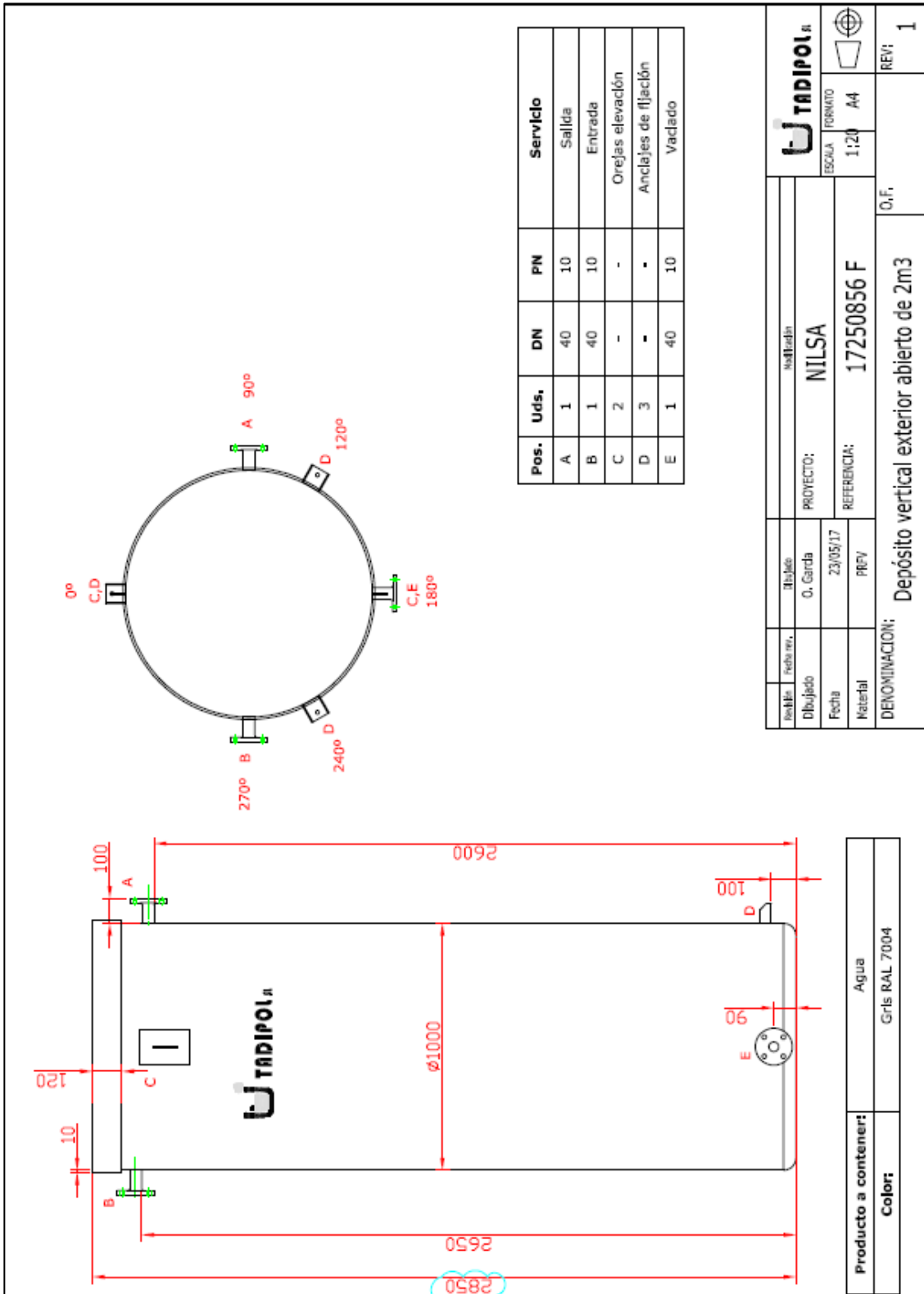
- Thapa, S., Ha, T. Y., Lee, H., Adelodun, A. A., & Min, J. Y. (2018). Recovery of ammonium ion as struvite from flue gas scrubbing wastewater. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 20(1), 293–301. <https://doi.org/10.1007/s10163-016-0579-8>
- U.S. Environmental Protection Agency (EPA). (2000). *Folleto informativo de tecnología de aguas residuales extracción de amoníaco por arrastre con aire*. Washington, D.C.
- U.S. Geological Survey (USGS). (2010). Phosphate rock. In S. Jasinski (Ed.), *Mineral Commodity Summaries* (pp. 118–119).
- U.S. Geological Survey (USGS). (2011). Phosphate rock. In S. Jasinski (Ed.), *Mineral Commodity Summaries* (pp. 118–119).
- U.S. Geological Survey (USGS). (2018). Phosphate rock. In J. Stephen (Ed.), *Mineral Commodity Summaries* (pp. 122–123).
- United States Environmental Protection Agency (EPA). (1993). Chemical methods. In *Approved Clean Water Act Methods* (Rev. 2).
- Van Kauwenbergh, S. (2010). *World Phosphate Rock Reserves and Resources* (IFDC). Alabama.
- Vasenko, L., & Qu, H. (2017). Effect of NH<sub>4</sub>-N/P and Ca/P molar ratios on the reactive crystallization of calcium phosphates for phosphorus recovery from wastewater. *JOURNAL OF CRYSTAL GROWTH*, 459, 61–66. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2016.11.076>
- Wang, L., & Nancollas, G. H. (2008). Calcium Orthophosphates: Crystallization and Dissolution. *Chemical Reviews*, 108(11), 4628–4669. <https://doi.org/10.1021/cr0782574>
- Williams, S. (1998). Adapting Strategies for avoiding struvite build -up in plants and transforming them into strategies for recovery. In *International conference on phosphorus recovery from sewage and animal waste*. Warwick University, UK.
- Xiao, D., Huang, H., Zhang, P., Gao, Z., & Zhao, N. (2018). Utilizing the supernatant of waste sulfuric acid after dolomite neutralization to recover nutrients from swine wastewater. *Chemical Engineering Journal*, 337, 265–274. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.12.097>

- Xu, D., Zhong, C., Yin, K., Peng, S., Zhu, T., & Cheng, G. (2018). Alkaline solubilization of excess mixed sludge and the recovery of released phosphorus as magnesium ammonium phosphate. *Bioresource Technology*, *249*, 783–790. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.10.065>
- Zeng, F., Zhao, Q., Jin, W., Liu, Y., Wang, K., & Lee, D.-J. (2018). Struvite precipitation from anaerobic sludge supernatant and mixed fresh/stale human urine. *Chemical Engineering Journal*, *344*, 254–261. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.03.088>
- Zhang, D., Chen, Y., Jilani, G., Wu, W., Liu, W., & Han, Z. (2012). Optimization of struvite crystallization protocol for pretreating the swine wastewater and its impact on subsequent anaerobic biodegradation of pollutants. *BIORESOURCE TECHNOLOGY*, *116*, 386–395. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.03.107>

# Anexos

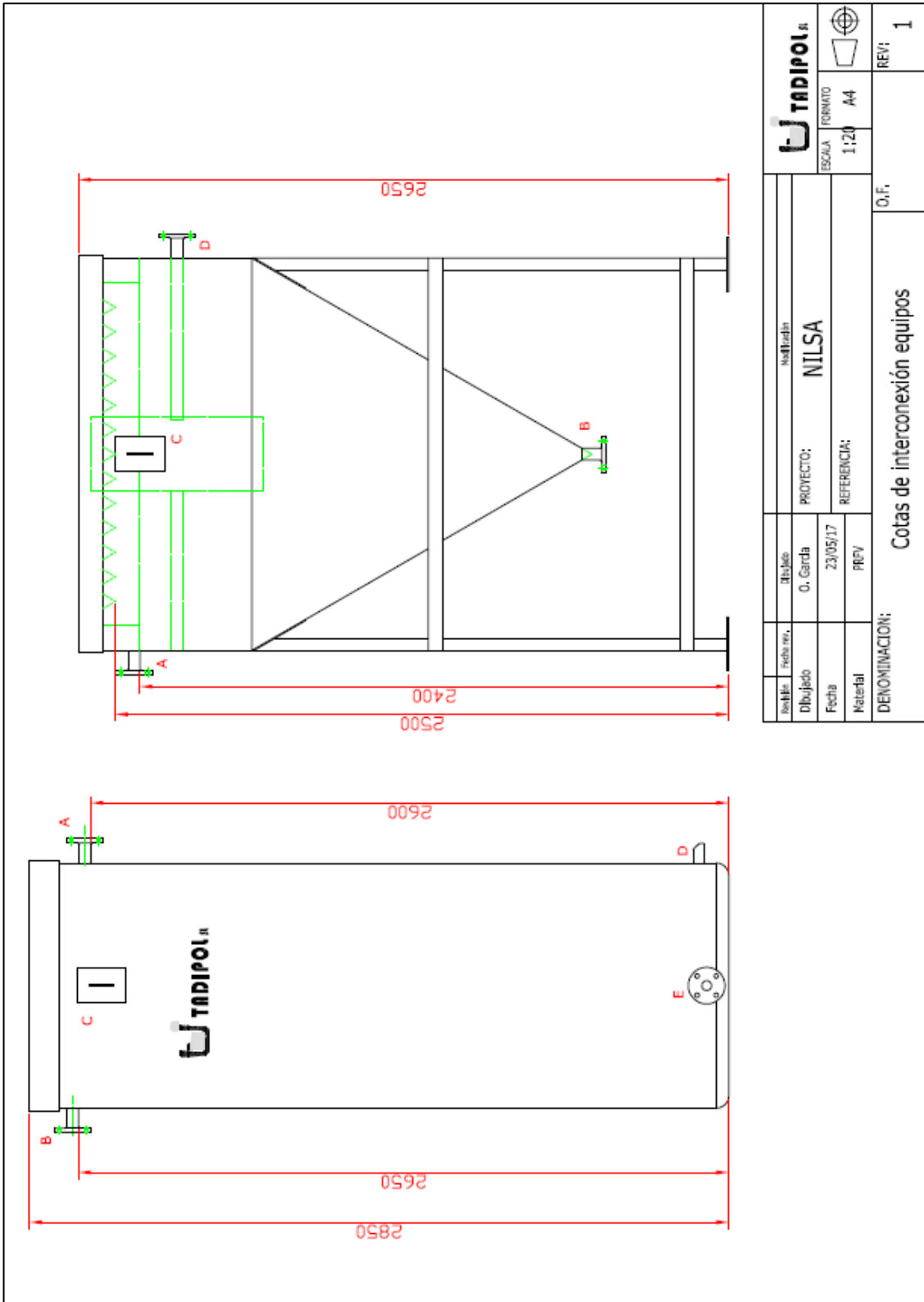
## **Anexo I: Planos de la planta piloto**

# Reactor





### Cotas de interconexión



**Anexo II: Resultados de los estudios experimentales del laboratorio.**



**Estudio 1: Influencia del pH**

pH	P <sub>t</sub> inicial (mg/l)	P <sub>t</sub> final (mg/l)	% recuperación P	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> inicial (mg/l)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> final (mg/l)	% recuperación N
6.4	88	56.0	36.4	160	130	18.8
6.4	88	52.0	40.9	160	130	18.8
6.4	88	56.0	36.4	160	136	15.0
7.0	88	11.0	87.5	160	124	22.5
7.0	88	11.0	87.5	160	122	23.8
7.0	88	11.2	87.3	160	130	18.8
7.5	88	6.6	92.5	160	116	27.5
7.5	88	6.5	92.6	160	116	27.5
7.5	88	7.1	91.9	160	114	28.8
8.0	88	7.2	91.8	160	108	32.5
8.0	88	8.0	90.9	160	106	33.8
8.0	88	6.3	92.8	160	104	35.0
8.5	88	5.8	93.4	160	114	28.8
8.5	88	5.6	93.6	160	114	28.8
8.5	88	5.0	94.3	160	102	36.3
9.0	88	5.9	93.3	160	84	47.5
9.0	88	7.0	92.0	160	-	-
9.0	88	6.7	92.4	160	-	-
9.5	88	8.2	90.7	160	69	56.9
9.5	88	8.9	89.9	160	75	53.1
9.5	88	8.9	89.9	160	73	54.4
10.0	88	13.8	84.3	160	34	78.8
10.0	88	14.9	83.1	160	35	78.1
10.0	88	12.2	86.1	160	35	78.1
10.5	88	3.9	95.6	160	37	76.9
10.5	88	11.7	86.7	160	28	82.5
10.5	88	11.0	87.5	160	28	82.5

**Estudio 2: Influencia de la relación Mg:P**

Relación molar Mg:P	P <sub>t</sub> inicial (mg/l)	P <sub>t</sub> final (mg/l)	% recuperación P	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> inicial (mg/l)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> final (mg/l)	% recuperación N
0	26.5	3.7	86.0	126	86	31.7
0	26.5	4.0	84.9	126	90	28.6
0	26.5	3.7	86.0	126	84	33.3
1	26.5	3.8	85.7	126	89	29.4
1	26.5	4.1	84.5	126	89	29.4
1	26.5	3.1	88.3	126	93	26.2
2	26.5	4.0	84.9	126	95	24.6
2	26.5	3.7	86.0	126	90	28.6
2	26.5	3.6	86.4	126	95	24.6

**Estudio 3: Influencia de la temperatura**

Temperatura (°C)	P <sub>t</sub> inicial (mg/l)	P <sub>t</sub> final (mg/l)	% recuperación P	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> inicial (mg/l)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> final (mg/l)	% recuperación N
20	49	7.0	85.7	146	-	-
20	49	10.3	79.0	146	91	37.7
20	49	5.7	88.4	146	91	37.7
25	49	6.3	87.1	146	90	38.4
25	49	7.8	84.1	146	82	43.8
25	49	7.0	85.7	146	-	-
30	49	6.4	86.9	146	80	45.2
30	49	7.2	85.3	146	75	48.6
30	49	5.5	88.8	146	82	43.8
35	49	5.0	89.8	146	60	58.9
35	49	6.4	86.9	146	73	50.0
35	49	7.2	85.3	146	79	45.9
40	49	8.4	82.9	146	55	62.3
40	49	9.5	80.6	146	50	65.8
40	49	9.6	80.4	146	-	-
45	49	20.5	58.2	146	35	76.0
45	49	13.1	73.3	146	84	42.5
45	49	18.4	62.4	146	36	75.3
50	49	16.1	67.1	146	26	82.2
50	49	20.8	57.6	146	56	61.6

**Estudio 4: Influencia del tipo de agitación**

<b>Tipo de agitador</b>	<b>P<sub>t</sub> inicial (mg/l)</b>	<b>P<sub>t</sub> final (mg/l)</b>	<b>% recuperación P</b>	<b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup> inicial (mg/l)</b>	<b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup> final (mg/l)</b>	<b>% recuperación N</b>
Agitación con Jar test	47.5	2.3	95.2	65	36	44.6
Agitación con Jar test	47.5	2.4	94.9	65	34	47.7
Agitación con placa magnética	47.5	3.4	92.8	65	45	30.8
Agitación con placa magnética	47.5	5.8	87.8	65	66	-
Agitación con placa magnética	47.5	14	70.5	65	48	26.2
Agitación con aireación	47.5	3.0	93.7	65	3	95.4
Agitación con aireación	47.5	3.8	92.0	65	2	96.9
Agitación con aireación	47.5	12.1	74.5	65	15	76.9
Agitación con Jar test y aireación	47.5	18.3	61.5	65	3	95.4
Agitación con Jar test y aireación	47.5	3.6	92.4	65	28	56.9
Agitación con Jar test y aireación	47.5	5.1	89.3	65	5	92.3

**Estudio 5: Influencia del tiempo de reacción**

<b>Tiempo reacción (horas)</b>	<b>P<sub>t</sub> inicial (mg/l)</b>	<b>P<sub>t</sub> final (mg/l)</b>	<b>% recuperación P</b>
0.5	45	18.2	59.6
0.5	45	19.5	56.7
1	45	3.2	92.9
1	45	3.4	92.4
1	45	3.9	91.3
2	45	3.5	92.2
2	45	4.1	90.9
2	45	4.3	90.4
24	45	2.4	94.7
24	45	2.0	95.6
24	45	1.5	96.7
72	45	2.0	95.6
72	45	3.6	92.0
72	45	7.5	83.3
96	45	6.0	86.7
96	45	8.2	81.8

**Estudio 6: Influencia de la concentración inicial de fósforo en el agua de estudio**

<b>P<sub>t</sub> inicial (mg/l)</b>	<b>P<sub>t</sub> final (mg/l)</b>	<b>% recuperación P</b>	<b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup> inicial (mg/l)</b>	<b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup> final (mg/l)</b>	<b>% recuperación N</b>
14.1	4.3	69.4	112	105	6.3
14.1	3.5	75.1	112	110	1.8
14.1	3.1	77.9	112	92	17.9
27.2	5.8	78.7	135	120	11.1
27.2	5.0	81.6	135	120	11.1
27.2	5.2	80.9	135	112	17.0
43.3	3.2	92.6	110	72	34.5
43.3	1.8	95.8	110	76	30.9
43.3	2.8	93.5	110	72	34.5
52.0	3.1	94.0	146	102	30.1
52.0	3.3	93.7	146	108	26.0
52.0	3.7	92.9	146	98	32.9
86.0	5.2	94.0	170	112	34.1
86.0	5.5	93.6	170	114	32.9
86.0	5.0	94.2	170	106	37.6

## **Anexo III: Resultados del trabajo experimental en la planta piloto**

Tiempo de reacción (horas)	Entrada		Salida		Precipitado		% Recuperación P	% Recuperación N
	P <sub>t</sub> (mg/l)	N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg/l)	P <sub>t</sub> (mg/l)	N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg/l)	P <sub>t</sub> (mg/l)	N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg/l)		
1.8	66.0	220	46.8	210	600	100	29.1	4.5
4.2	17.8	90	12.0	82	640	400	32.6	8.9
7.6	19.0	112	9.8	100	850	-	48.4	10.7
10.1	37.0	105	9.4	88	485	250	74.6	16.2
12.1	52.0	68	9.2	62	1420	150	82.3	8.8
12.4	53.5	155	10.8	135	1200	350	79.8	12.9
14.3	56.5	160	10.0	140	1350	300	82.3	12.5
15.9	56.0	130	9.5	115	1450	200	83.0	11.5