

Universidad de Sevilla. Escuela Politécnica Superior de Sevilla

Trabajo Fin de Grado en Ingeniería Química Industrial

Recuperación de fósforo en lodos de depuradora mediante cristalización de estruvita

Autor: **Lidia Pérez Real**

Tutor: **Laura Concepción Pozo Morales**

Sevilla, 24 de junio de 2022

AGRADECIMIENTOS

Quisiera agradecer el esfuerzo, el interés, la dedicación y los conocimientos que me ha brindado mi tutora, Laura C. Pozo Morales durante todos estos meses de trabajo, que me han ayudado en mi formación.

Agradecer también a todos los que, de una forma u otra, me han ayudado a adquirir los conocimientos necesarios a lo largo de estos años tanto profesores como compañeros.

Finalmente, a mi familia, a Guille y mis amigos por apoyarme, animarme y acompañarme durante todo el proceso, por su paciencia, su tiempo y sus ganas cuando las mías flaqueaban, y por la confianza que han depositado en mí.

RESUMEN

Se ha analizado la posibilidad de implementar un sistema de recuperación del fósforo presente en aguas residuales urbanas, particularmente las afluentes a la EDAR El Copero, mediante un sistema EBPR, la mayor parte del contenido en P pasa a los fangos para redisolverse de nuevo durante la digestión anaerobia. Es posible lograr su precipitación de manera controlada en forma de estruvita en un sistema de cristalización interpuesto en la línea de aguas de rechazo. Se realiza el diseño preliminar de dicho y se concluye que es un proceso viable.

PALABRAS CLAVE

Estruvita

EDAR

EBPR (Sistema de eliminación biológica enriquecida de fósforo)

Reactor Lecho Fluidizado

Fósforo

Economía circular

Subproducto

Fertilizante

ABSTRACT

The possibility of implementing a recovery system for the phosphorus present in urban wastewater, particularly the tributaries to the Copero WWTP, has been analyzed. After the elimination of phosphorus in water carried out in the WWTP by means of an EBPR system, most of the P content passes into the sludge to be redissolved again during anaerobic digestion. It is possible to achieve controlled precipitation in the form of struvite in a crystallization system interposed in the reject water line. The preliminary design of said system is carried out and it is concluded that it constitutes a viable process.

KEY WORDS

Struvite

WWTP

EBPR (Enhanced Biological Phosphorus Removal)

Fluidized Bed Reactor

Phosphorus

Circular Economy

By-product

Fertilizer

ÍNDICE

AGRADECIMIENTOS.....	2
RESUMEN.....	4
PALABRAS CLAVE.....	5
ABSTRACT	6
KEY WORDS	7
ÍNDICE	8
NOTACIÓN.....	10
1. INTRODUCCIÓN.....	11
2. ANTECEDENTES	15
2.1. Marco Normativo Legal.....	15
2.2. Funcionamiento Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales con sistema EBPR.....	16
3. OBJETIVOS	22
3.1. Objetivo principal	22
3.2. Objetivos específicos	22
4. PARÁMETROS DEL PROCESO.....	23
4.1. Ubicación y localización.....	23
4.2. Estudios previos.....	24
4.3. Datos de partida.....	24
4.4. El proceso de cristalización de estruvita.....	25
4.5. Nivel de pH	27
4.6. Temperatura	28
4.7. Ratio molar de iones	29
4.8. Intensidad de la mezcla	30
4.9. Tipo de reactor	31
5. DISEÑO DEL SISTEMA DE CRISTALIZACIÓN Y EL DECANTADOR	32
5.1. Datos de partida.....	32
5.2. Sistema de cristalización	32
5.3. Tiempo de retención hidráulico	38
5.4. Otras variables.....	38
5.5. Cálculos.....	38
6. RESULTADOS ESPERADOS, DISCUSIÓN Y CONTROL DEL PROCESO. 47	
6.1. Ámbito de aplicación	47

6.2. Propuesta de control y posible modelización del proceso	47
6.3. Análisis económico.....	50
7. CONCLUSIONES.....	52
8. LÍNEAS DE FUTURO	54
9. BIBLIOGRAFÍA.....	55

NOTACIÓN

AGV	Ácidos grasos volátiles
AR	Aguas Residuales
CSTR	Reactor Tanque Agitado Continuo
DQO	Demanda Biológica de Oxígeno
EBPR	Sistema de eliminación biológica enriquecida de fósforo
EDAR	Estación Depuradora de Aguas Residuales
EMASESA	Empresa Metropolitana de Abastecimiento y Saneamiento de Aguas de Sevilla S.A.
Ep	Eficiencia de precipitación
Er	Eficiencia de recuperación
FBR	Reactor Lecho Fluidizado
GAO	Organismos Acumuladores de Glucógeno
MS	Materia Seca
OHO	Organismos Heterotróficos Ordinarios
P	Fósforo
PAO	Organismos Acumuladores de Polifosfato
PHA	Polihidroxialcanoato
Poli-P	Polifosfato
RD	Real Decreto
SI _{MAP}	Saturación index (fosfato (P), amónico (A), magnésico (M))
SSV	Sólidos Volátiles en Suspensión
TFM	Trabajo Fin de Máster
TRH	Tiempo de retención hidráulico
US	Universidad de Sevilla

1. INTRODUCCIÓN

El agua es uno de los elementos que hacen especial a La Tierra, se trata de uno de los requisitos para la vida y un imprescindible en muchas de las actividades que se llevan a cabo hoy en día como sociedad. A pesar de que el planeta está compuesto en un 70% de agua, tan solo un 3,5% es agua dulce y en torno al 0,025% de esta es apta para el consumo humano. Es por ello por lo que se está en el deber y en la obligación de cuidarla. Tal y como se recoge en la Directiva 2000/60/CE *“el agua no es un bien comercial como los demás, sino un patrimonio que hay que proteger, defender y tratar como tal”*¹.

Pero la protección de los cauces no siempre se ha llevado a cabo. Debido al vertido incontrolado y continuo a lo largo del tiempo numerosas zonas se han deteriorado y se han visto afectadas declarándolas legalmente como “zonas sensibles”. Los parámetros característicos de la actividad, sus valores límite de emisión y métodos de medición de referencia para vertidos procedentes de plantas de tratamiento de aguas residuales urbanas provienen de la directiva 91/271/CEE² transpuesta por el RDL 11/1995¹⁰, el RD 509/1996¹¹ y el RD 2116/1998⁴.

En función de la zona en la que se realice el vertido (normal, sensible o menos sensible) y del número de habitantes equivalentes de la aglomeración urbana, se exige un tipo de tratamiento, que debe estar en funcionamiento en la fecha indicada en la Tabla 1, y cuyos plazos no han sido cumplidos en muchos casos.

Para cada uno de los tipos de tratamiento referidos en la Tabla 1, la legislación exige determinados límites de emisión en concentración o en porcentaje de reducción. La Tabla 2 resume el contenido de la citada legislación.

Tabla 1: Plazos y tipos de tratamiento de depuración de aguas residuales urbanas según la directiva 91/271/CEE

ZONAS		HABITANTES EQUIVALENTES				
		0 - 2.000	2.000 - 10.000	10.000 - 15.000	15.000 - 150.000	> 150.000
NORMALES	Aguas dulces y estuarios	T. adecuado dic-05 art.7	T. secundario ⁽¹⁾ dic-05 art.4.1.	T. secundario ⁽¹⁾ dic-05 art.4.1.	T. secundario ⁽¹⁾ dic-00 art.4.1.	T. secundario ⁽¹⁾ dic-00 art.4.1.
	Aguas costeras	T. adecuado dic-05 art.7	T. adecuado dic-05 art.7	T. secundario dic-05 art.4.1.	T. secundario dic-00 art.4.1.	T. secundario dic-00 art.4.1.
SENSIBLES	Aguas dulces y estuarios	T. adecuado dic-05 art.7	T. secundario ⁽¹⁾ dic-05 art.4.1.	T. más riguroso ⁽¹⁾ dic-98 art.5.2.	T. más riguroso ⁽¹⁾ dic-98 art.5.2.	T. más riguroso ⁽¹⁾ dic-98 art.5.2.
	Aguas costeras	T. adecuado dic-05 art.7	T. adecuado dic-05 art.7	T. más riguroso dic-98 art.5.2.	T. más riguroso dic-98 art.5.2.	T. más riguroso dic-98 art.5.2.
MENOS SENSIBLES	Estuarios	T. adecuado dic-05 art.7	T. menos riguroso* dic-05 art.6.2.	T. secundario dic-05 art.4.1.	T. secundario dic-00 art.4.1.	T. secundario dic-00 art.4.1.
	Aguas costeras	T. adecuado dic-05 art.7	T. adecuado dic-05 art.7	T. menos riguroso* dic-05 art.6.2.	T. menos riguroso* dic-05 art.6.2.	T. secundario dic-00 art.4.1.

(1) Zonas de alta montaña >1.500 m de altitud. Tratamiento secundario menos riguroso para DBO₅ y SS incluso en caso de requerir tratamiento más riguroso para N y/o P

* Deben recibir al menos un tratamiento primario

Tabla 2: Requisitos para los vertidos procedentes de instalaciones de depuración de aguas residuales urbanas mediante tratamiento secundario

REQUISITOS PARA LOS VERTIDOS PROCEDENTES DE INSTALACIONES DE DEPURACIÓN DE AGUAS RESIDUALES URBANAS MEDIANTE TRATAMIENTO SECUNDARIO ^(a)		
Parámetros	Concentración	Porcentaje mínimo de reducción (b)
DBO ₅ (c) (a 20° C sin nitrificación)	25 mg/l O ₂	70-90 %
DQO	125 mg/l O ₂	75 %
Total sólidos en suspensión	35 mg/l (d)	90 % (d)

(a) O proceso equivalente. Se aplicará el valor de concentración o el porcentaje de reducción.

(b) Reducción relacionada con la carga del caudal de entrada.

(c) Este parámetro puede sustituirse por otro: carbono orgánico total (COT) o demanda total de oxígeno (DTO), si puede establecerse una correlación entre la DBO₅ y el parámetro sustituto.

(d) Este requisito es optativo. Los análisis de vertidos procedentes de sistemas de depuración por lagunaje se llevarán a cabo sobre muestras filtradas; no obstante, la concentración de sólidos en suspensión en las muestras de agua sin filtrar no deberá superar los 150 mg/l

Se considera que un medio acuático es sensible si puede incluirse en uno de los grupos, como se recoge el apartado A del ANEXO II de la Directiva 91/271/CEE².

- Lagos, lagunas, embalses, estuarios y aguas marítimas que sean eutróficos o que podrían llegar a ser eutróficos en un futuro próximo si no se adoptan medidas de protección.
- Aguas continentales superficiales destinadas a la obtención de agua potable que podrían contener una concentración de nitratos superior a 50 mg/L NO₃-.
- Masas de agua en las que sea necesario un tratamiento adicional al tratamiento secundario establecido por la normativa española, para cumplir lo establecido en la normativa comunitaria.
- Las estaciones depuradoras de aguas residuales (EDAR) son instalaciones dedicadas a la depuración de aguas residuales urbanas e industriales mediante determinados tratamientos y procesos, el agua que ha sido recogida se vierte a un cauce receptor después de haber sido reducida su contaminación según la Directiva 91/271/CEE.

Tal como se recoge en la Directiva 98/15/CE³, la cual modifica el Anexo I de la Directiva 91/271/CEE² y se transpone en el RD 2116/1998⁴ cuadro 2, los requisitos para los vertidos procedentes de EDAR urbanas realizados en zonas sensibles propensas a eutrofización siendo estas las identificadas en el punto A

a) del Anexo II de la misma son:

Tabla 3: Requisito de vertido de los parámetros procedentes de una EDAR. Fuente: BOE, publicado el 20 de octubre 1998

Parámetros	Concentración	Porcentaje mínimo de reducción (1)	Método de medida de referencia
Fósforo total.	2 mg/l P (de 10000 a 100000 h-e). 1 mg/l P (más de 100000 h-e).	80	Espectrofotometría de absorción molecular.
Nitrógeno total (2).	15 mg/l N (de 10000 a 100000 h-e) (3). 10 mg/l N (más de 100000 h-e) (3).	70-80	Espectrofotometría de absorción molecular.

(1) Reducción relacionada con la carga del caudal de entrada.

(2) Nitrógeno total equivalente a la suma de nitrógeno Kjeldahl total (N orgánico y amoniacal), nitrógeno en forma de nitrato y nitrógeno en forma de nitrito.

(3) Estos valores de concentración constituyen medias anuales según el punto 3.º del apartado A) 2 del anexo III. No obstante, los requisitos relativos al nitrógeno pueden comprobarse mediante medias diarias cuando se demuestre, de conformidad con el apartado A) 1 del anexo III, que se obtiene el mismo nivel de protección. En ese caso, la media diaria no deberá superar los 20 mg/l de nitrógeno total para todas las muestras, cuando la temperatura del efluente del reactor biológico sea superior o igual a 12.º C. En sustitución del requisito relativo a la temperatura, se podrá aplicar una limitación del tiempo de funcionamiento que tenga en cuenta las condiciones climáticas regionales.»

Como se puede observar uno de los parámetros a eliminar es el fósforo (P) ya que es uno de los causantes de la eutrofización de las zonas de vertido.

Se entiende por eutrofización el aumento de nutrientes en el agua, especialmente de los compuestos de nitrógeno y/o fósforo, que provoca un crecimiento acelerado de algas y especies vegetales superiores, produciendo como resultado de trastornos no deseados en el equilibrio entre organismos presentes en el agua y en la calidad de la misma.

Por otro lado, el fósforo es el causante de alguno de los daños que sufren las EDAR, ya que precipita en el interior de las tuberías y/o elementos accesorios obstruyéndolas y dejándolas inservibles.

Actualmente, la eliminación de P en EDAR se lleva a cabo mediante dos vías, la biológica y la fisicoquímica. Pueden emplearse ambas vías de manera única o bien como complemento la una de la otra. La vía biológica supone una modificación del tratamiento convencional por fangos activos donde se alternan zonas aerobias y zonas anaerobias/anóxicas. El tratamiento fisicoquímico se lleva a cabo mediante adición de sales metálicas como pueden ser el sulfato de aluminio, aluminato de sodio, cal, cloruro férrico o ferroso, sulfato férrico o ferroso. La elección del uso de una sal u otra la determinan algunos factores como son el pH del agua o el factor económico⁵.

Pero el uso de la vía fisicoquímica elimina un problema para crear otro nuevo, y es que en tanto que sí que elimina el P del agua hace que el compuesto resultante de ese P con las sales metálica sea un desecho, dejando a este inservible para otros usos.

El P es un recurso preciado utilizado en numerosos ámbitos como pueden ser la seguridad alimentaria, fertilizantes, jabones, insecticidas, etc., siendo además un indispensable en organismos vivos.

Constituye un recurso no renovable (se extrae normalmente de la roca fosfórica cuyo agotamiento se prevé en unos 100 años) y esencial para la vida sin sustituto factible.

Siguiendo las actuales líneas en las que se enfocan las nuevas políticas europeas, con especial repercusión en la industria química, nace este proyecto respetuoso con el medioambiente y las futuras generaciones, con la idea de la economía circular cambiando la imagen de las EDAR hacia "biorrefinerías", obteniendo subproductos en lugar de desechos.

El trabajo que aquí se desarrolla apuesta por la recuperación del P procedente de la eliminación de este del agua residual por vía biológica en EDAR. Ello provoca un contenido importante de P en fangos, que una vez redisuelto en los procesos de estabilización por digestión anaerobia puede precipitar, de manera controlada en forma de estruvita en la línea de aguas de rechazo. Específicamente, las aguas procedentes de deshidratación de fangos digeridos.

La estruvita (fosfato amónico magnésico asociado a la materia orgánica) puede ser obtenida a partir de materias primas terciarias valorizadas (AR) y comienza a erigirse como biofertilizante prometedor. Su baja solubilidad en agua provoca una lenta liberación suministrando nutrientes gradualmente a los cultivos. Presenta gran interés como posible sustituto a fosfatos de minería.

2. ANTECEDENTES

2.1. Marco Normativo Legal

La legislación desarrollada por la Unión Europea para proteger el medio ambiente hace un especial hincapié en el agua y así se recoge en las siguientes Directivas.

- Directiva 91/271/CEE. Esta directiva tiene como objetivo la recogida, el tratamiento y vertido de las aguas residuales urbanas, protegiendo así al medio acuático regulando la calidad de las aguas vertidas².
- La Directiva 2000/60/CE conocida como la Directiva Marco del Agua, o DMA, es la más importante, en ella se establece un marco de actuación comunitaria en el ámbito de la política de aguas. Se establecen los criterios de calidad, medio ambiente, contaminación, prevención y usos relativos al agua¹. Desde su aprobación han ido surgiendo modificaciones de esta, como la Directiva 2008/105/CE⁶ modifica a DMA en las sustancias que se recogen en el Anexo X.
- La Directiva 2006/44/CE tiene como objetivo proteger y/o mejorar la calidad de las aguas continentales corrientes o estancadas en las que viven o pudieran vivir peces, si se redujera o se eliminara la contaminación, logrando niveles de calidad de las aguas superficiales que no den lugar a riesgos o efectos significativos en el medio ambiente⁷.

En el ámbito nacional, la legislación española surge en su mayoría de la adaptación de las directrices europeas al ser uno de los países miembros, lo cual esto no ocurrió hasta 1986. Hasta entonces en España la legislación referente al agua surgía de tratados internacionales como la Declaración de los Derechos Humanos o como el de Naciones Unidas, recogándose también en el artículo 10 de la Constitución de 1978.

- El Real Decreto 1/2001 es uno de los más importantes constituyendo un complemento a la Ley de Aguas en relación con los vertidos⁸.
- El Real Decreto 817/2015 que establece como objetivo la protección de las aguas y del dominio público hidráulico que incluyen, entre otros, prevenir el deterioro, proteger y mejorar el estado de las aguas, establecer medidas específicas para reducir la contaminación por sustancias prioritarias y garantizar un suministro de agua suficiente en buen estado⁹.

- El Real Decreto 11/1995 que tiene por objeto el establecimiento de las normas aplicables al tratamiento de las aguas residuales urbanas¹⁰.
- Real Decreto 509/1996¹¹ de desarrollo del Real Decreto-ley 11/1995, de 28 de diciembre, por el que se establecen las normas aplicables al tratamiento de las aguas residuales urbanas.
- Resolución de 25 de mayo de 1998, por la que se declaran las "zonas sensibles" en las cuencas hidrográficas intercomunitarias¹².
- Resolución de 10 de julio de 2006, por la que se declaran las Zonas Sensibles en las Cuencas Hidrográficas Intercomunitarias¹³.
- Resolución de 30 de junio de 2011, por la que se declaran las zonas sensibles en las cuencas intercomunitarias¹⁴.
- Real Decreto 1620/2007, por el que se establece el régimen jurídico de la reutilización de las aguas depuradas¹⁵.

2.2. Funcionamiento Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales con sistema EBPR.

El agua es recogida y conducida por la red de alcantarillado hasta las EDAR, y es aquí donde pasa por un tratamiento dividido en diferentes etapas como se puede observar en la ilustración 1.

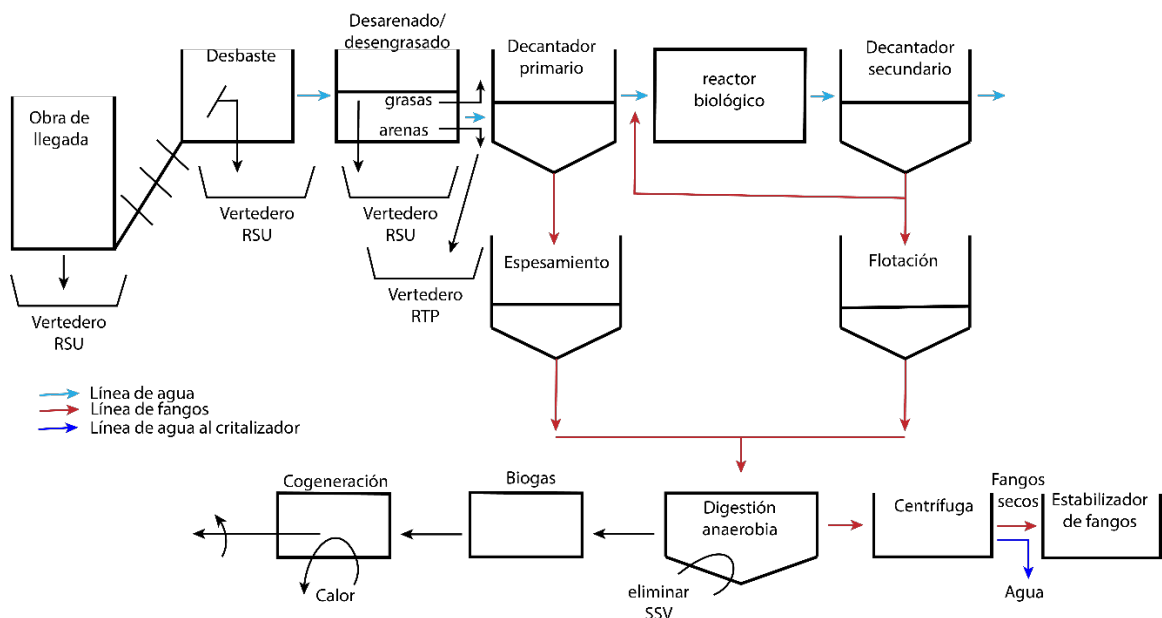


Ilustración 1: Croquis EDAR. Fuente: propia

En primer lugar, se contemplará la línea de aguas:

- Línea de aguas de la EDAR:

El agua se recibe en la obra de llegada, donde se acondicionan las aguas residuales para su posterior bombeo al pretratamiento. Por ello se la hace pasar por unas rejillas gruesas para eliminar los sólidos más grandes que pueda transportar y posteriormente por otras más finas que retienen los sólidos más pequeños, haciéndose así un tamizado. El objetivo del desbaste es evitar la entrada de sólidos gruesos en la instalación, evitando problemas de obstrucción y averías, protegiendo así a los equipos que conforman la planta.

A continuación, el agua pasa al tanque desarenador-desengrasador. Se trata de un depósito donde se introduce aire, permitiendo así la separación de las arenas, que se van al fondo debido a que son más pesadas, y de las grasas, que debido a que su densidad es menor flotan sobre la misma. En este punto finaliza el pretratamiento, y seguidamente comienza el tratamiento primario.

En el tratamiento primario el agua llega al decantador (primario), un tanque de sedimentación donde el agua se mantiene en un régimen de circulación muy bajo el tiempo suficiente para que la contaminación vaya precipitando y creando un fango que posteriormente es retirado, antes de pasar a la siguiente etapa.

A continuación, tiene lugar el tratamiento secundario que comienza en el reactor biológico. Si se pretende la eliminación biológica del fósforo se emplean los sistemas EBPR, que deben su nombre a sus siglas en inglés *“Enhanced Biological Phosphorus Removal”* (eliminación biológica aumentada de P) y que responde al diagrama presentado en la Ilustración 2.

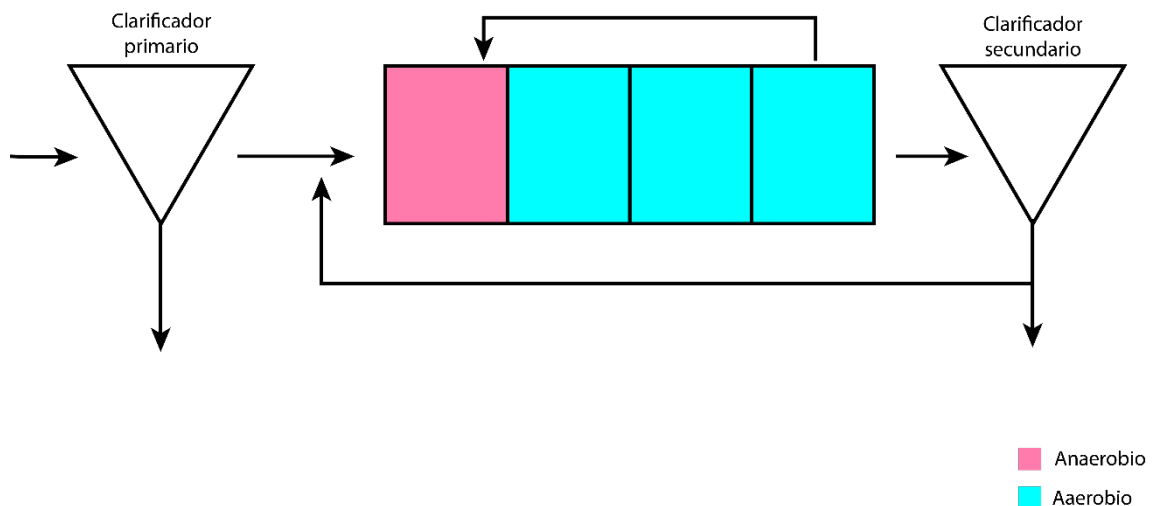


Ilustración 2: Croquis sistema EBPR Fuente: propia

La elevada eficiencia de remoción de fósforo y elevado potencial de recuperación de este, así como el bajo costo operacional y de producción de lodo, han contribuido a la aplicación y popularidad de este sistema¹⁶. El EBPR es consecuencia de la acción de Organismos Acumuladores de P (P, para fósforo ó Polifosfatos) conocidos como PAOs¹⁷ que, mediante la acumulación

intracelular de polifosfato (poli-P) pueden remover grandes cantidades de fósforo (0.35-0.38 g P g SSV-1 de PAOs), más que la removida por los organismos heterotróficos ordinarios (OHOs) (0.03 g P g SSV-1 de OHOs)¹⁸. Las características científicas, microbiológicas e ingenieriles del proceso EBPR han sido el foco de atención de muchos trabajos de investigación desarrollados en las últimas décadas por diferentes grupos académicos^{19,20,21,22}. Los esfuerzos han estado particularmente enfocados en alcanzar un mejor entendimiento del mecanismo metabólico del EBPR, para revelar la identidad microbiológica de los organismos involucrados y optimizar la configuración necesaria para el proceso, todo ello con el propósito de mejorarlo e incrementar su eficiencia y confiabilidad.

El sistema EBPR consiste en una secuencia de reactores donde se alternan condiciones anaerobias y aerobias/anóxicas junto con la presencia de ácidos grasos volátiles (AGVs). Todo ello produce un incremento de la cantidad de organismos acumuladores de fósforo (PAOs) encargados de almacenar internamente largas cadenas llamadas polifosfatos frente a los organismos heterótrofos “ordinarios” (OHOs) los cuales no remueven el fósforo en exceso.

Para comprender la importancia de los PAOs se debe conocer su metabolismo y su comportamiento a grandes rasgos en diferentes condiciones. En primer lugar, en condiciones anaerobias, la bacteria almacena polihidroxicanoato (PHA) procedente de los AGVs que se encuentran en el medio. Para realizar este proceso es necesario energía que se obtiene de la degradación de polifosfato, obteniéndose también en este proceso de degradación PO_4^{3-} que es liberado al medio²³.

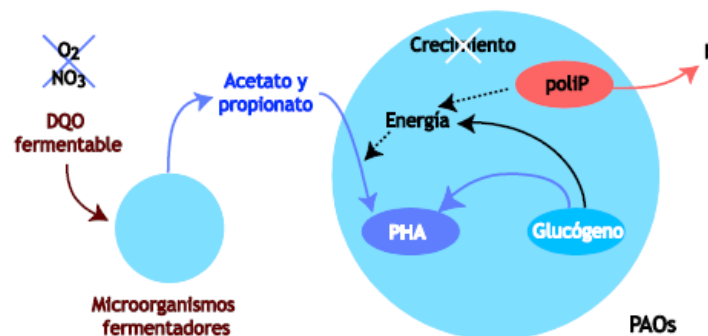


Ilustración 3: Modelo bioquímico simplificado de los PAOs en condiciones anaerobias. Fuente: Tratamiento biológico de aguas residuales: Principios, modelación y diseño

En condiciones aerobias los PAOs oxidan el PHA a CO_2 mediante oxígeno mientras que en condiciones anóxicas lo hacen mediante el uso de nitrito o nitrato para así crecer y regenerar el polifosfato que fue consumido en la etapa anterior. Por último, cuando se produce la etapa de muerte celular los polímeros intracelulares se liberan al medio, el polifosfato en forma de PO_4^{3-} y el PHA en forma de AGVs²³.

condiciones anaerobias compiten con los PAOs por el sustrato, dando como resultado el deterioro del sistema de remoción de fósforo²⁷. Los GAO no liberan ortofosfato en la fase anaerobia ni lo toman en la aerobia, pero consumen el sustrato orgánico externo, es decir, los AGV. Esto supone que los GAO pueden interferir en el correcto funcionamiento de la eliminación biológica de fósforo, ya que entran en competencia con los PAO por el sustrato presente en el medio.

Para evitar la proliferación de GAOs frente a PAOs se deben de generar las condiciones idóneas para ello. El sustrato utilizado como fuente de carbono es uno de los aspectos a tener en cuenta, ya que existen diferentes cepas de PAO y GAO con preferencias y tasas de asimilación de sustrato diferentes²³. Por tanto, resulta primordial identificar las cepas presentes en el licor mezcla para suministrar el sustrato más favorable para el crecimiento de los PAO.

El siguiente parámetro que puede influir sobre el metabolismo de los PAO y los GAO es el pH. A medida que el pH aumenta ($\text{pH} > 7,0$) la energía requerida para el transporte del sustrato a través de la membrana celular aumenta, es decir, las PAO consumen una mayor cantidad del polifosfato y glucógeno almacenado²³. Esto supone una ventaja competitiva de los PAO frente a los GAO, ya que los GAO solo cuentan con una ruta para la obtención de energía.

La temperatura es otro de los parámetros que se debe contemplar, ya que, a temperaturas inferiores a los 20°C, los PAO dominan sobre los GAO, ocurriendo lo contrario a temperaturas superiores a dicho umbral. Esto se debe a que los PAO tienen tasas de crecimiento más altas y menores requerimientos de mantenimiento en condiciones anaerobias que los GAO a temperaturas por debajo de los 20°C. No obstante, a temperaturas superiores para las cuales los GAO son dominantes, puede elevarse el pH de manera que las PAO tengan la ventaja competitiva anteriormente mencionada²³.

Por último, otro factor que afecta a la competencia entre estos dos grupos de microorganismos es la relación entre el fósforo influente y la DQO, en este caso, la DQO debida a los AGV. Durante la etapa aerobia las bacterias PAO consumen una mayor cantidad de ortofosfatos que los liberados en la etapa anaerobia previa, es decir, de no existir una cantidad suficiente de ortofosfatos en el agua influente durante un largo periodo de tiempo, puede conducir a que las reservas intracelulares de polifosfato de los PAO disminuyan, en consecuencia, no dispondrán de la suficiente energía para la toma de AGV, ofreciendo una ventaja a los GAO. Por lo tanto, es necesaria una elevada relación entre el ortofosfato influente y la DQO del sustrato para evitar la proliferación de los GAO ($\geq 0,04 \text{ g PO}_4\text{-P} / \text{g DQO}$)²³.

Para finalizar con la línea de aguas de la EDAR, a continuación, se encuentra el clarificador secundario y tras él, el agua es vertida al cauce receptor. Este último es el encargado de eliminar los contaminantes que aún tiene el agua como pueden ser entre otros los sólidos en suspensión, obteniéndose aquí el efluente.

- Línea de fangos de la EDAR:

Por otro lado, es necesario mencionar la línea de fangos, tanto los procedentes del decantador primario como los procedentes del decantador secundario, que tienen una gran cantidad de agua. Por ello, la primera etapa del tratamiento de fangos es una etapa de espesamiento para así eliminar el exceso de agua, siendo más fácil su manejo. Los fangos provenientes del decantador primario se espesan mediante gravedad y los provenientes del secundario mediante flotación.

A continuación, se encuentra la etapa de estabilización del fango, que se puede hacer por varias vías (biológica, química o térmica). En la Ilustración 1 se muestra la vía biológica, de aquí la obtención de biogás.

Finalmente, se lleva a cabo un acondicionamiento químico y una deshidratación del fango mediante centrifugación, obteniéndose así una línea de fangos secos e inertes y otra línea de agua de rechazo que se retorna a cabecera de la planta. Esta corriente de retorno es rica en ortofosfato, consecuencia de la redisolución de este en digestión anaerobia como ya se citó anteriormente. Se han reportado precipitaciones espontáneas indeseadas de estruvita en la citada corriente que ocasionan daños en tuberías y equipos. Por otra parte, el elevado contenido en fósforo en esta corriente alterará el normal funcionamiento del EBPR que pasa a recibir concentraciones de fósforo por encima de las previstas.

Será precisamente esta corriente de retorno la que se intercepte y constituya la alimentación al cristizador de fósforo, objeto de diseño en el presente proyecto.

Actualmente, la literatura científica aporta considerables estudios sobre este tema, pero la mayoría se realizan con aguas sintéticas y a escalas de laboratorio y piloto. Esto provoca numerosas carencias a la hora de definir la sistemática del diseño de cristizadores de P puesto que la composición de las aguas residuales es muy variable y es esta composición la que define los parámetros de diseño.

Actualmente, se están llevando a cabo algunas experiencias piloto como respuesta a la demanda por parte de la comunidad científica e industrial de modelos matemáticos para afrontar el diseño de estos procesos de precipitación.

Los principales parámetros que regulan la precipitación de estruvita y la formación óptima de los cristales son: pH, temperatura, ratio molar de iones, intensidad de la mezcla, tipo de reactor, tiempo de retención hidráulico y otras variables.

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo principal

El objetivo principal de este trabajo de fin de grado es analizar la posibilidad de implementar un sistema de recuperación del fósforo presente en las aguas residuales urbanas afluentes a una EDAR así como realizar un diseño preliminar del sistema de recuperación de fósforo, reduciendo así la concentración de fósforo presente en la corriente de retorno a cabecera de planta.

3.2. Objetivos específicos

Para la consecución del objetivo principal descrito en el apartado 3.1, se establecen los siguientes objetivos específicos:

Conocer:

- Los procesos de depuración biológica de aguas residuales urbanas.
- Realizar una revisión bibliográfica de los procesos de eliminación de fósforo en EDAR con especial interés en los procesos de enriquecimiento biológico (sistemas EBPR).
- Realizar una revisión bibliográfica sobre la recuperación del P extraído por vía biológica en los fangos procedentes del tratamiento de aguas residuales urbanas
- Realizar una revisión bibliográfica sobre los diferentes procesos de precipitación de estruvita
- Estudiar la implementación de un sistema de recuperación de P a través de la precipitación de estruvita atendiendo a sus recomendaciones de diseño y dimensionamiento
- Sentar las bases para implementación de un sistema de precipitación de estruvita para la EDAR de El Copero y su modelización
- Realizar una aproximación de un balance económico.

4. PARÁMETROS DEL PROCESO

4.1. Ubicación y localización

El presente proyecto se sitúa en la EDAR El Copero (Sevilla), ubicada en la carretera SE-3206, 41700 Dos Hermanas, Sevilla.



Ilustración 5: EDAR El Copero (Sevilla) Fuente: Google Maps

La EDAR del Copero (Sevilla) es gestionada por la Empresa Municipal de Aguas de Sevilla, en adelante EMASESA, se trata de una de las seis estaciones depuradoras de aguas residuales gestionada por esta empresa.

El Copero es una planta convencional con una línea de procesos que consta de línea de aguas de decantación primaria y tratamiento biológico por fangos activos, y línea de fangos con espesamiento por gravedad de fangos primarios y flotación de secundarios, digestión anaerobia de fangos, codigestión, cogeneración, acondicionamiento y deshidratación final. Así misma cuenta, con hidrólisis térmica de fangos previa a la digestión anaerobia y está ya aprobado que en breve, los reactores biológicos (en línea de agua) que trabajan por sistema de fangos activos serán modificados para la implantación del proceso de eliminación biológica de fósforo EBPR (*Enhanced Biological Phosphorus Removal*).

El proceso EBPR mejora la tasa de eliminación de P asociada al crecimiento microbiano en tratamientos por fangos activos (0,006 mg P/mg DQO (20-25% del total)) gracias a las bacterias PAO capaces de almacenar el P no utilizado para su crecimiento (0,38 mgP/mgSSV PAO). Así, el fango en exceso puede contener 0,06-0,15 mgP/mg SSV).

4.2. Estudios previos

La propuesta de implantación de una línea de recuperación de fósforo en la EDAR El Copero se sustenta en el análisis de un TFM de Máster en Tecnología y Gestión del Ciclo Integral del Agua. Llevados a término gracias a la colaboración entre el Dpto. Ingeniería Química de la US y la Cátedra del Agua de EMASESA²⁸.

Para la elaboración del citado análisis se desarrolló una herramienta genérica de modelización para EDAR urbana basada en la publicación de Minnini (2015)²⁹ que fue posteriormente adaptada a la EDAR El Copero cuyo comportamiento se vio finalmente simulado con elevado ajuste.

En el citado análisis de viabilidad se evaluó la recuperación de P tras la modificación prevista del régimen de funcionamiento del proceso de fangos activos hacia un proceso EBPR para eliminación de P en agua por vía biológica con lo que, además de cumplir con las nuevas exigencias legales, se evitarán precipitados indeseados y se recuperará un valioso recurso.

La citada herramienta de simulación ha permitido definir con mayor precisión la instalación de la recuperación que se propone en el presente proyecto, habiendo sido evaluados todos los balances de materia y energía de las líneas de agua, fango y gas afectados por la inclusión del proceso de recuperación de estruvita.

Los resultados obtenidos confirmaron la viabilidad del proyecto.

4.3. Datos de partida

La EDAR del Copero tiene una capacidad actual de tratamiento de 255.000 m³/día y depura las aguas residuales de la cuenca sur de Sevilla, la población de Dos Hermanas y el polígono industrial La Isla.

Su capacidad de diseño es para una población total de 950.000 habitantes equivalentes. Se ha desarrollado en tres fases. La primera de ellas, origen de la EDAR, se puso en servicio en 1987 y consistía en un tratamiento primario con su correspondiente línea de fangos con digestión anaerobia.

Fue ampliada con los mismos procesos en 1993 y, finalmente, en el año 2001, se puso en marcha el tratamiento secundario con ampliación de la línea de fangos. Desde 2003 cuenta con aprovechamiento energético del gas producido, disponiendo de 4 motogeneradores, con una potencia total de cogeneración de 2.743 kWh. Esta EDAR posee tratamiento secundario biológico (fangos activos), tratamiento de estabilización de fangos mediante digestión anaerobia y deshidratación. Dispone de una instalación de recepción,

almacenamiento y dosificación de residuos que permite dar servicio a las empresas agroalimentarias que precisan de tratamiento para los mismos y permite su valorización como sustratos de la digestión, produciendo energía en cogeneración. Así mismo, dispone de instalación de descarga y recepción de residuos de los camiones de limpieza de la red de saneamiento que permite recuperar las arenas finas que contienen, que son reutilizadas en obras de EMASESA³⁰.

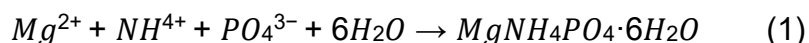
Los lodos producidos son sometidos a un tratamiento térmico denominado de Hidrólisis Térmica que, además de incrementar la producción de gas, permiten la higienización de estos. Dispone de sistemas eficientes de desodorización e insonorización en todos sus procesos.

Los datos de partida para el diseño del precipitador de estruvita, así como los principales parámetros que regulan el proceso y la formación óptima de los cristales se recogen en los siguientes apartados. El procedimiento desarrollado en el apartado 4.6 es especialmente adecuado para la recuperación de fosfatos en aguas residuales con concentraciones de fosfato superiores a 50 mg P/L, y preferiblemente mayores de 100 mg P/L. La recuperación propuesta tendrá lugar por, cristalización de fosfatos en forma de gránulos de estruvita, que pueden alcanzar un diámetro de hasta 5 mm y donde se pretende lograr concentraciones de fosfato en el efluente comprendidas entre 10 y 30 mg P/L.

4.4. El proceso de cristalización de estruvita.

La cristalización de estruvita se basa en un proceso controlado de precipitación en el que se obtiene una sal de fosfato de amonio y magnesio hexahidratado ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$) denominada estruvita de color blanquecino. La cristalización de estruvita ocurre mediante una reacción reversible, produciendo un producto con una relación molar de 1:1:1 de Mg^{2+} , NH_4^+ y PO_4^{2-} . La estequiometría del proceso está definida por la reacción (1).

La reacción de cristalización de estruvita es altamente dependiente del pH de operación, la temperatura, las concentraciones de fosfato, amonio y magnesio, así como de la presencia de otros iones, como el calcio.



Sus cristales tienen forma ortorrómbica y la estructura interna está compuesta por tetraedros de PO_4^{3-} , octaedros de $Mg(H_2O)_6^{2+}$ y grupos de NH_4^+ unidos por enlaces de hidrógeno³⁷.

La estruvita puede cristalizar, ya sea a través de cristalización homogénea o cristalización heterogénea. La cristalización homogénea tiene lugar en una solución sobresaturada en la cual no hay presencia de cristales u otros sólidos

en suspensión y durante la cual las moléculas/iones generan pequeños núcleos de precipitado con un tamaño de nanómetros. A nivel macroscópico no se observa variación de la concentración de componentes en fase acuosa hasta que, transcurrido un tiempo, denominado tiempo de inducción, ocurre el agrupamiento de estos núcleos y la aparición de pequeños cristales denominados finos, con un tamaño del orden de pocos micrómetros, debido a un subsiguiente proceso de cristalización heterogénea. El tiempo de inducción, en el que no se observa formación de cristales en una disolución homogénea, tiene una duración que depende, entre otros, del nivel de sobresaturación y temperatura, variando entre 6 y 120 minutos, de acuerdo con las condiciones de operación³⁸.

El proceso de cristalización heterogénea se produce solamente si hay cristales de precipitado presentes que promuevan la precipitación y cristalización de estruvita sobre los mismos, el crecimiento de cristales tiene lugar hasta que se alcanza el equilibrio entre las fases líquida y sólida. Es importante destacar que la cinética del proceso de cristalización heterogénea está afectada por la concentración o superficie específica (superficie de cristales por unidad de volumen de fase líquida) de estruvita presente en el medio y por el nivel de sobresaturación y temperatura de la disolución. El proceso de cristalización heterogénea, que fomenta el crecimiento de cristales, tiene lugar con mucha mayor rapidez a bajos niveles de sobresaturación que el proceso de cristalización homogénea que da como producto cristales de muy pequeño tamaño, por lo tanto, resulta de interés el fomentar la cristalización heterogénea si se quieren obtener precipitados de mayor tamaño³⁸.

Uno de los grandes problemas en el proceso de cristalización de estruvita está asociado con la formación de cristales de estruvita de pequeño tamaño (finos), que llegan a suponer entre el 10% y el 40% del precipitado formado y que, se puede lavar con el efluente tratado, comprometiendo tanto la calidad del citado efluente como la viabilidad económica del proceso todo ello debido a su baja velocidad de sedimentación. La separación de los cristales finos se suele realizar usando sistemas de sedimentación o separadores hidrociclónicos, y resulta aconsejable fomentar siempre su recuperación y crecimiento dentro del cristalizador, fomentando la formación de cristales de mayor tamaño (sobre 1 mm o superior) que facilite la potencial salida al mercado y la comercialización de la estruvita como fertilizante. Los factores cinéticos e hidrodinámicos del sistema de cristalización utilizado afectan al producto obtenido en relación con su granulometría y composición y, por ende, a la posible salida comercial del producto obtenido³⁸.

Se ha demostrado que la cristalización de estruvita es un método efectivo y medioambientalmente sostenible para la recuperación de P. Sin embargo, los elevados costes de las fuentes de iones (Ca^{2+} y Mg^{2+} sobre todo) ha ralentizado su desarrollo. Predecir y controlar el proceso es complejo ya que implica muchas

variables y fuentes de perturbaciones. La mayoría de las investigaciones llevadas a cabo hasta el momento utilizan aguas residuales sintéticas lo que dificulta la transferencia de nuevas tecnologías en aplicaciones a escala real. La literatura científica reclama líneas de investigación con AR reales a escala piloto para optimizar factores como pH, ratio molar de los iones participantes en la solución, intensidad de mezcla y tipo de reactor³².

Tabla 4: Influencia variables de proceso (pH, temperatura, Mg:P, mezcla) en la precipitación de estruvita

Influence of process variables (pH, temperature, Mg:P and stirring) on struvite crystallization.												
Sources	pH Increase			Temperature Increase			Mg:P Increase			Mix Increase		
	Effect	On	Reference	Effect	On	Reference	Effect	On	Reference	Effect	On	Reference
Synthetic	++	P removal	De Luna et al., 2015	-	Purity	Crutchik and Garrido, 2016	++	P Removal	Le Corre et al. (2007)	0	P removal	Huang et al. (2019b)
	-	Purity	Hao et al. (2009)	+	Growth rate	Masada et al. (2013)	++	P Removal	De Luna et al. (2015)	+	N Removal	Huang et al. (2017)
	-	Purity	Prabhu and Muturi (2014)	+	Growth rate	Aryanto et al. (2014)	+	P Removal	Zhou et al. (2015)	++	Size	Fattah et al. (2012)
	-	Size	Masur et al. (2013)	0	Nucleation	Crutchik et al. (2016)	+	P Removal	Korchev et al. (2011)	-	Size	Piuaa et al. (2007)
	-	Size	Hao et al. (2013)	-	pKsp	Hambroes et al. (2013)	0	P Removal	Ganoni et al. (2008)	-	Size	Aryanto et al. (2014)
	+	Growth rate	Le Corre et al. (2009)	+	pKsp	Bhulyan et al. (2007)	+	Size	Korchev et al. (2011)	0	Mass	Kim et al. (2014)
	-	Solubility	Bhulyan et al. (2007)	+	SI	Crutchik and Garrido, 2016	-	Size	Piuaa et al. (2007)	-	Induction time	Le Corre et al. (2007)
Urine	-	Zeta-potential	Le Corre et al. (2007)	+	Cr removal	Latifan et al. (2012)	-	Humic	Zhou et al. (2015)	-	P removal	Liu et al. (2013a)
	+	P removal	Harada et al. (2006)	+	Solubility	Liu et al. (2012)	+	P Removal	Latifan et al. (2012)	+	P removal	Liu et al. (2013a)
	++	P removal	Huang et al. (2017)	+	Uredysis rate	Gell et al. (2011)	+	P Removal	Zhang et al. (2012)	+	P removal	Le Corre et al. (2007)
	-	Morphology	Liu et al. (2013a)	-	Sizes	Rontekap et al. (2010)	+	N Removal	Zhang et al. (2012)	0	Size	Liu et al. (2014)
	+	Solid Mass	Kemacheevaku et al., 2014	+	N Removal	Le Corre et al. (2007)	-	Nucleation	Liu et al. (2014)	+	Nucleation rate	Liu et al. (2014)
ADE	++	P removal	Hao et al. (2013)	+	P removal	Lee et al. (2013)	++	P removal	Fattah et al. (2008)	-	Turbidity	Mardi et al. (2015)
	0	N Removal	Ultag-Dominer et al. (2008)	+	P removal	Bhulyan et al. (2007)	+	Biogas	Le Corre et al. (2007)	-		
	-	Purity	Lu et al. (2016)	-	pKsp	Huang et al. (2017)	-					

++: Significant positive effect, +: Positive effect, 0: No effect, -: Negative effect, --: Significant negative effect, ADE: Anaerobic digestion effluent, SI: Saturation Index, pKsp: Solubility products.

4.5. Nivel de pH

La reacción de cristalización de la estruvita es reversible, con equilibrios complejos significativamente influenciados por el valor de pH de la solución³², que afecta a la solubilidad y la sobresaturación, y por tanto a la eficacia de eliminación de P³³.

La concentración de PO₄³⁻ varía según el pH debido a la desprotonación de HPO₄²⁻, H₂PO₄⁻ y H₃PO₄ que eleva su valor. Por el contrario, la concentración de NH₄⁺ disminuye al aumentar el pH debido a la transformación NH₄⁺ a amoníaco libre a valores de pH elevados³⁴. En general un pH > 9 proporciona una eficiencia superior al 90% en la precipitación de estruvita^{31,35} (rango de estudio recomendado 7-11).

Debido a la naturaleza ligeramente ácida de la mayoría de las aguas residuales, se utilizan grandes cantidades de álcali que neutralice la generación de hidrogeniones mostrada en la reacción (1), lo que a veces contribuye a más del 90% del costo operativo total. Para alcanzar condiciones alcalinas, se puede ajustar el pH agregando NaOH, cal (CaO) o CO₂ para aquellas corrientes de aguas con alto contenido en dióxido de carbono disuelto, como las procedentes de reactores anaerobios metanogénicos o digestores de fangos. Se puede realizar la neutralización de los hidrogeniones formados mediante la progresiva deserción del dióxido de carbono disuelto en dichas corrientes de agua, usando para ello sistemas de deserción o stripping, mediante aireación del agua residual a tratar, ora en la corriente de entrada de agua residual antes de su introducción en el cristizador, ora en el propio sistema de cristalización. Además, el pH

influye en la tasa de crecimiento de los cristales de estruvita, que determina el rendimiento del proceso, y el tamaño de partícula³⁰.

Es mucha la información que hay con respecto a este parámetro, numerosos autores están de acuerdo con que el pH adecuado para la precipitación de estruvita está entre el 7 y el 11. Por encima de 11 se fomenta la formación de $Mg(OH)_2$ y NH_3 libre, disminuyendo el Mg^{2+} y NH_4^+ disponible para la precipitación de estruvita.

Algunas experiencias piloto concluyen que cuando el valor está en torno a 10 es cuando se obtienen mejores resultados, en cambio otras avalan que con un $pH > 9$ ya se consigue en torno a un 90% de precipitación de fósforo.

Por tanto, según lo recogido en bibliografía^{31,34,35} se operará con un pH alrededor de 9'5.

4.6. Temperatura

El valor de este parámetro determina la forma del cristal que se va a obtener. Cuando la temperatura ronda alrededor de los $25^{\circ}C$ se forma un precipitado cuyos cristales tienen una forma rectangular y prismática. Sin embargo, cuando la temperatura ronda los $37^{\circ}C$ se obtienen unos cristales cuadrados y gruesos. Siendo estos aparentemente más fáciles de recuperar.

Es importante que la temperatura no supere los $77^{\circ}C$ ya que se produce una descomposición térmica de la estruvita a ditmarita. Se observan que las experiencias piloto se llevan a cabo entre los $25^{\circ}C$ y los $35^{\circ}C$ ³⁹.

Sevilla capital se considera una localidad con características claras propias de un clima templado-cálido, gracias a su localización geográfica, latitud y entorno, con una temperatura media anual de $19,2^{\circ}C$, con "moderadas oscilaciones" termométricas entre periodo frío y cálido; los inviernos resultan suaves, con temperaturas mínimas medias no inferiores a los $5^{\circ}C$, y los veranos muy cálidos, secos en general y de gran extensión en el tiempo (las temperaturas máximas extremas se pueden dar desde el mes de mayo al mes de septiembre).

El régimen pluviométrico en Sevilla se considera Mediterráneo, aunque por lo general el origen de las lluvias es Atlántica, son conceptos diferentes. Las precipitaciones anuales en la capital se reparten sobre todo entre los meses de octubre y abril en unas 51-56 jornadas de lluvia de promedio (sin contar con la precipitación horizontal, nieblas o rocío), dejando de media unos 550-600 litros por metro cuadrado anuales en los observatorios de la capital o del área metropolitana. Sevilla sufre un claro periodo seco coincidiendo con el final de la primavera y con la totalidad del verano astronómico en el hemisferio norte.

En cuanto a la humedad, se puede definir a la localidad con un clima árido o seco, con valores anuales que de media se pueden quedar entre 34-40% (humedad relativa).

Debido a todo esto, la temperatura del agua en invierno ronda los 13°C, pudiéndose alcanzar en verano unos 20°C.

4.7. Ratio molar de iones

La reacción de cristalización de estruvita precisa de la presencia de concentraciones adecuadas de iones amonio y magnesio que deberían estar en exceso con respecto a la concentración de ion fosfato. La mayor parte de corrientes de aguas residuales con altas concentraciones de ion fosfato presentan elevado contenido en ion amonio, por lo que no es necesario realizar ninguna acción de corrección, para aquellas corrientes pobres en ion amonio se puede corregir la concentración de dicho catión con una corriente de agua residual, en la que este elemento esté en exceso o añadir directamente amoníaco (NH_3) que actuaría, además, como fuente externa de alcalinidad.

El ratio molar de los iones es dependiente de la calidad del agua que se vaya a tratar por lo que no hay un consenso entre autores. Además, las experiencias con aguas residuales son escasas. Aun así, la diferencia entre aguas residuales de diferentes zonas es importante a la hora de la elección de este parámetro.

La proporción molar de los iones participantes en solución tiene un importante papel durante la cristalización del P debido a sus efectos en la sobresaturación. La composición de las AR es variable por lo que los productos químicos adicionales deben complementarse en la proporción molar correcta de los iones participantes (principalmente Mg/P, N/P, Ca/P).

La relación molar inicial de C/P en solución está relacionada positivamente con la eficiencia de la precipitación. Un ratio molar Mg:Ca de 1:1 o superior inhibe la formación de estruvita por formación de fosfato de calcio. Resulta primordial tener en cuenta esta ratio ya que el Ca^{2+} es muy común en las AR mientras que las concentraciones de Mg^{2+} suelen ser inferiores a las estequiométricamente necesarias para que la precipitación de estruvita ocurra, de modo que para obtenerla es necesario agregar una fuente externa de Mg^{40} .

Aunque la relación requerida es $\text{Mg:P} > 1$, es necesario determinar el óptimo para cada agua. El uso de NaOH para mejorar el pH puede requerir una excesiva dosis de magnesio ya que un aumento de pH puede aumentar la saturación de precipitados locales no deseados que compiten con la estruvita por el Mg. Un aumento adicional de la relación Mg:P no tiene por qué aumentar la eficiencia de eliminación de P. La dosis de Mg contribuye en un porcentaje importante al coste total operativo por este motivo se le considera el ion limitante, en algunos

procesos por lo que diferentes sales de magnesio han sido estudiadas en la literatura, situándose la eficiencia de eliminación de P en el orden de $\text{MgCl}_2 > \text{MgSO}_4 > \text{MgO} > \text{Mg(OH)}_2 > \text{MgCO}_3$.

El agua de mar se suele añadir como fuente gratuita de ion magnesio en aquellas instalaciones situadas cerca de la costa, ya que presenta una concentración de unos 1285 mg/L de este catión.

En la presente investigación se propone el uso de magnesita. De igual modo, es recomendable la siembra del reactor en la planta piloto, ya que es un factor que beneficia la formación de estruvita.

En definitiva, se debe tener cuidado con el uso de NaOH para neutralizar el agua ya que provoca precipitados no deseados que compiten con el Mg.

Se habla de un ratio Ca:Mg alrededor de 0'5 ya que la presencia de calcio provoca la reducción de la medida, la forma y la pureza de los cristales. En cuanto, al ratio Mg:Ca no se recomienda que sea mayor ni igual a 1,1 ya que inhibe la formación de estruvita y favorece la formación de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Por tanto, se elegirá Ca: Mg 0'5⁴⁰.

Para el ratio Mg: P la bibliografía⁴⁰ apuesta por que sea mayor que la unidad para así obtener cristales más grandes, por tanto se seleccionará 1'2. En el caso del ratio Mg^{2+} : NH_4 : PO_4^{3-} , la bibliografía⁴⁰ recomienda que el valor de este sea, al menos, igual a la unidad. Es por ello que en este caso el ratio será igual a 1.

4.8. Intensidad de la mezcla

La intensidad de la mezcla en la recuperación de P por cristalización es particularmente compleja por la interrelación entre hidrodinámica y cristalización. Los estados de mezcla influyen en la tasa de nucleación espontánea, lo que resulta un cambio en el número de cristales, el tamaño del producto y distribución de tamaño, así como en su morfología y composición.

En mezclas más vigorosas, las colisiones dan como resultados tamaños de gránulos más pequeños y una distribución de tamaño más amplia debido al efecto de rotura que dificulta la agregación de cristales. Los cristales finos rotos resultantes son difíciles de recuperar, lo que resulta en una disminución de la eficiencia de recuperación de P.

4.9. Tipo de reactor

La bibliografía³² destaca la utilización de dos tipos de reactores para la cristalización de estruvita. Por un lado, el reactor mezcla completa (CSTR) y por otro el reactor de lecho fluidizado (FBR), apostando más por este último a la hora de hacer experiencias piloto.

El CSR es relativamente simple y efectivo para cristalizar P y permite la exploración de los mecanismos intrínsecos involucrados, permitiendo conseguir recuperar el 80% de P en forma de estruvita, siendo en los FBR superior al 90 %. La tasa de crecimiento varía también según el tipo de reactor y hay que tener en cuenta el riesgo de rotura de cristales y la formación de cristales finos.

En el presente proyecto se ha optado por elegir el diseño de un reactor FBR en base al mayor rendimiento esperado y a la mayor documentación técnica disponible, en concreto se utilizará la información contenida en la patente publicada con número de publicación internacional WO2015/128528 A1³⁸.

El proceso de cristalización se llevará a cabo en dos etapas conectadas en serie. Esta disposición debe fomentar el crecimiento de los cristales, evitando los problemas asociados en la formación de cristales finos que comprometen la calidad del efluente final, así como la viabilidad económica del proceso, permitiendo, en definitiva, obtener el adecuado tamaño de gránulo de estruvita.

- 1º Etapa: Cristalizador de lecho fluidizado de dos fases en serie. Se priorizará la obtención e gránulos de estruvita de tamaño de partícula entre 1 y 5 mm.
- 2º Etapa: Utilización de un decantador diseñado para retener los cristales de estruvita de pequeño tamaño, entre 0,1 y 1 mm.

5. DISEÑO DEL SISTEMA DE CRISTALIZACIÓN Y EL DECANTADOR

5.1. Datos de partida

Debido a lo explicado en el punto 4.6 referente al clima de Sevilla, se deben tomar los datos de un mes que sea representativo en la ciudad no coincidiendo con el período más seco ni el de más precipitación. Así mismo, se debe tener en cuenta que las semanas coincidentes con las festividades de Semana Santa y Feria, normalmente en los meses de abril y mayo la ciudad acoge a numerosos turistas aumentando así AR. De igual forma, los meses de julio y agosto, la ciudad pierde un gran número de habitantes que huyen del excesivo calor. Por todo ello, se ha decidido que el mes más representativo es el mes de marzo.

El caudal a recuperar en el mes de marzo en la EDAR El Copero, se ha obtenido de la bibliografía²⁸. Corresponde al modelo teórico de EBPR del mes de marzo y se obtiene de la suma de los dos caudales denominados “escurridos a recuperar” procedentes de los distintos rechazos del proceso de deshidratación de fangos siendo la suma de ellos 1291 m³/d.

5.2. Sistema de cristalización

La recuperación de fosfato del agua residual tiene lugar gracias a dos etapas: etapa de crecimiento de gránulos de estruvita y etapa de crecimiento de cristales finos de estruvita, pudiéndose alcanzar un diámetro de gránulos de estruvita de hasta 5 mm.

El sistema de cristalización de estruvita estará formado por un cristizador (1) formado por dos cuerpos cilíndricos de diámetros diferentes acoplados en serie, así como de elementos accesorios para el suministro del agua de escurridos procedente de la deshidratación y la recogida de gránulos que se describen a continuación y quedan representados en la ilustración 6.

1. Sistema de cristalización:

- Cristalizadores (4A y 4B)

El de menor diámetro (4A) está situado en la parte inferior del cristizador, mientras que el de mayor diámetro (4B) está situado en la parte superior. Ambos estarán conectados en serie con un ángulo de ensanchamiento entre el cuerpo cilíndrico inferior y el superior de 45°. La relación de diámetros internos 4A:4B estará comprendida entre 1,0:1,8, y la relación de longitud 4A:4B se sitúa entre 1,0:1,4. La velocidad media de flujo ascendente del agua residual será de al

menos 270 cm/min dentro del cuerpo cilíndrico inferior (4^a), y de al menos 83 cm/min dentro del cuerpo cilíndrico superior (4B) del cristalizador (1).

- Rebosadero (5) situado en la parte superior del cristalizador (1).
- Bomba de alimentación (6).
- Sistema de purga y extracción de gránulos.

Válvula de purga, situada en la parte inferior (7) y un tornillo sin fin (8) para cosechar y deshidratar parcialmente los gránulos de estruvita, situado al final de la conducción de recogida de gránulos.

2. Decantador (2)

- Rebosadero perimetral

Situado en la parte superior del cristalizador (10)

- Sistema de distribución (9)
- Bomba de recirculación (11)

3. Una unidad de adición de hidróxido de magnesio industrial (3)

- Bomba de dosificación (12)
- Tanque de almacenamiento (13)

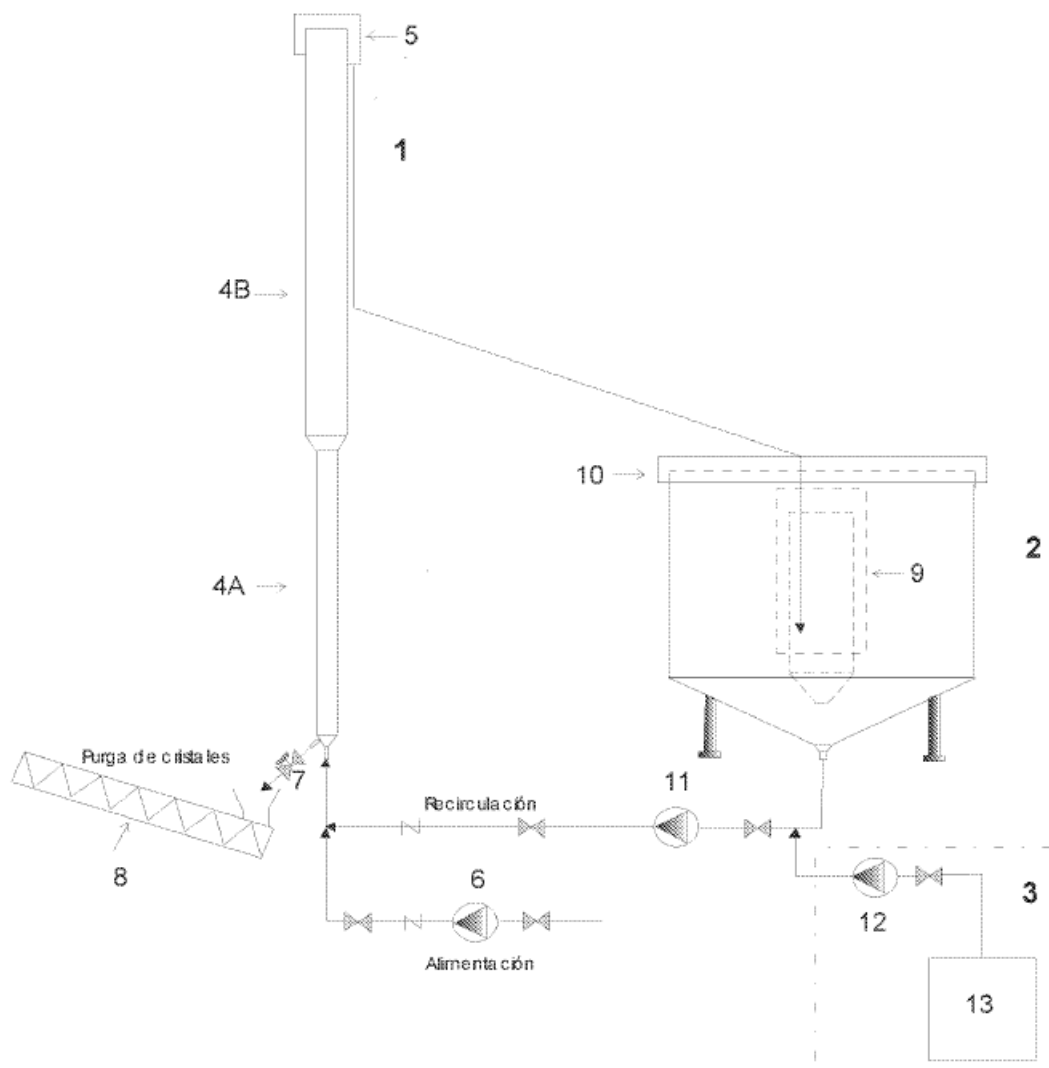


Ilustración 6: sistema de cristalización de estruvita Fuente: Patente internacional, WO201512858A1

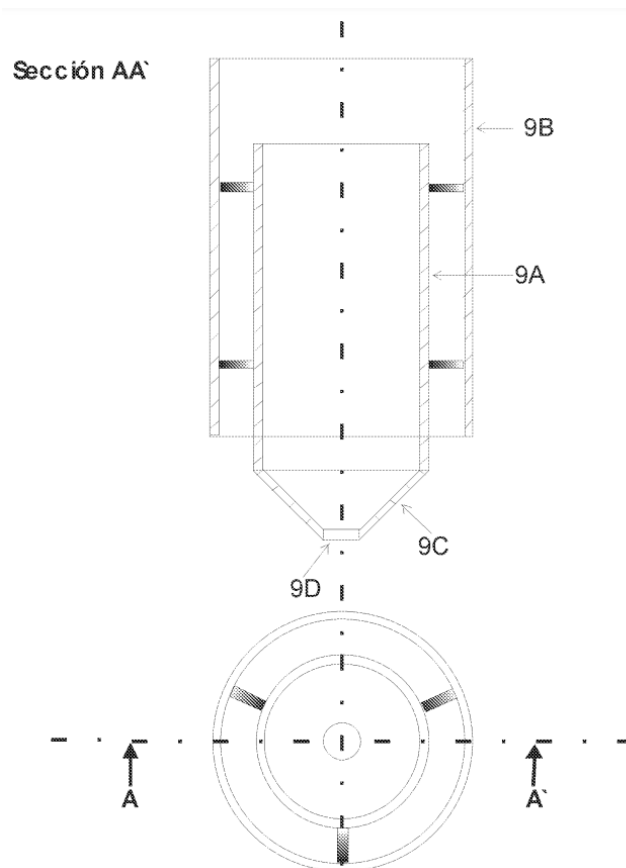


Ilustración 7: sección sistema de cristalización de estruvita Fuente: Patente internacional, WO201512858A1

El agua residual se introduce en el cristalizador (1) mediante una bomba de alimentación (6), dicha agua se mezcla con la corriente de recirculación del decantador (2) antes de ingresar en la parte inferior del cristalizador (1), fluyendo en sentido ascendente a través del lecho de gránulos.

El flujo ascendente del agua residual promueve la fluidización de los gránulos dentro del cristalizador (1) y el crecimiento de dichos gránulos, debido a la reacción de cristalización de estruvita, arrastrando a los cristales de estruvita de pequeño tamaño y los finos hacia la salida del cristalizador (1).

Los cristales de pequeño tamaño y cristales finos de estruvita con velocidades terminales de sedimentación menores que la velocidad media de flujo ascendente abandonan el cristalizador (1) junto con el agua tratada. La salida del agua tratada del cristalizador (1) se realiza a través del rebosadero (5), situado en la parte superior del cristalizador (1) a lo largo de la lámina de agua, y que va a marcar el nivel máximo del agua en el cristalizador (1).

Preferiblemente, la canaleta de recogida de aguas en el rebosadero (5) estará ligeramente inclinada en su base para fomentar el flujo de agua y de los cristales de pequeño tamaño y finos hacia la salida. La función del rebosadero (5) es garantizar tanto el ascenso uniforme del agua residual tratada en el cristalizador (1) como fomentar la salida de cristales de pequeño tamaño, finos y

partículas de hidróxido de magnesio que no hubiesen reaccionado hacia el decantador (2).

El agua residual tratada y los cristales de pequeño tamaño y finos del cristalizador (1) ingresan al decantador (2) por gravedad. El cristalizador (1) está dotado de una válvula (7) de purga situada en la parte inferior del mismo que se utiliza para purgar los gránulos y mantener estable el nivel del lecho de gránulos en el cristalizador (1). Los gránulos se recogen en un tornillo sin fin (8),

La unidad de adición de suspensión de hidróxido de magnesio (3) en agua constituye la fuente de magnesio y alcalinidad durante la cristalización de estruvita. La suspensión de hidróxido de magnesio deberá ser de calidad o grado industrial y habrá de mantenerse homogeneizada mediante agitación mecánica en el tanque de almacenamiento (13). El hidróxido de magnesio industrial tiene un bajo coste como fuente externa de iones magnesio y alcalinidad, ello redundará en una disminución de los costes de operación frente a la utilización de otros reactivos químicos, como pueden ser NaOH ó MgO ó Mg(OH)₂ con purezas superiores al 95% en estos compuestos, los cuales tienen precios muchos más elevados. El hidróxido de magnesio puede prepararse mezclando un producto pulverulento, Magal TC (empresa Magnesitas de Rubián), con un contenido en MgO comprendido entre el 80 y 85%, con agua caliente en un tanque con agitación. Esta suspensión hidratada presenta una conversión de MgO a Mg(OH)₂ superior al 60%. La suspensión debe ser adicionada de acuerdo con los requerimientos de magnesio y alcalinidad del proceso de cristalización de estruvita.

La dosificación de la suspensión de hidróxido de magnesio mediante se realiza mediante un lazo de control del pH, usando un pHmetro instalado en el cristalizador (1). Deberá establecerse una consigna de pH mínimo, para un valor de pH superior a 8,0, se arrancará la bomba de dosificación (12) y una consigna de pH máximo, para un valor de pH inferior a 8,5, se detendrá la adición de la suspensión.

El hidróxido de magnesio que no reacciona en el cristalizador (1) abandona dicha unidad junto con el agua residual tratada y los cristales de pequeño tamaño y finos de estruvita, entrando en el decantador (2), de donde son posteriormente retirados a través de la conducción que alimenta a la bomba de recirculación (11).

Lo más interesante de este sistema de cristalización es que el lecho de gránulos situado en el cristalizador se mantiene fluidizado tan solo mediante el ingreso del agua residual a tratar, con lo cual no es necesario aplicar otro mecanismo para obtener una agitación del lecho. Consiguiente las condiciones hidrodinámicas en las cuales los gránulos de estruvita puedan incrementar su tamaño, obteniéndose así una disminución de los costes de operación asociados con la fluidización requerida en este tipo de configuraciones.

Para efluentes de centrífugas de deshidratación de lodos de la etapa de digestión anaerobia con concentraciones de fosfato de 70 mg P/L, de nitrógeno amoniacal de 1.000 mg N/L, y alta alcalinidad (850 mg C/L) se han obtenido tasas de recuperación del 75% del fosfato presente en el agua residual bruta con la producción de gránulos, de 4,0 kg/d, y una concentración de fosfato en el efluente comprendida entre 10,0 y 30,0 mg P/L⁴⁰.

La masa total de gránulos contenida en el cristalizador se controla purgando los gránulos de dicho lecho a través de una válvula (7) de purga mediante un lazo de control de presión, usando un manómetro digital ubicado en el cuerpo cilíndrico inferior (4A), estableciendo una consigna de presión máxima que abre la válvula (7) de purga. El licor purgado se recoge en el tornillo sin fin (8), en donde se retira el líquido, y los gránulos posteriormente son dispuestos en sacos filtrantes.

El agua residual tratada en el cristalizador (1) y los cristales de pequeño tamaño y finos de estruvita abandonan el mismo a través del rebosadero (5) situado en la parte superior del cristalizador (1), ingresando mediante gravedad en el decantador (2), donde tiene lugar la etapa b) de crecimiento de cristales de pequeño tamaño y finos de estruvita.

El agua residual tratada en el cristalizador (1) y los cristales de pequeño tamaño y finos de estruvita ingresan en el decantador (2) a través del cilindro concéntrico interno (9A) del sistema de distribución (9), y posteriormente se distribuyen homogéneamente en el sistema de distribución (9) y en el decantador (2). El flujo de agua residual se produce en dirección ascendente y posteriormente descendente a través de los cilindros concéntricos (9A, 9B) del sistema de distribución (9) y del decantador (2).

Los cristales de pequeño tamaño que se encuentran fluidizados dentro del sistema de distribución (9) y del decantador (2) crecen y alcanzan una velocidad de sedimentación superior a la velocidad media de flujo ascendente, decantando por gravedad. Los cristales decantados en el sistema de distribución (9) salen por el orificio (9D) situado en la tolva (9C), siendo retirados por el fondo del decantador (2) y recirculados, junto con los cristales finos que aumentan de tamaño y sedimentan en el decantador (2), hacia el cristalizador (1).

El agua residual tratada abandona el decantador (2) mediante el rebosadero perimetral (10) del mismo.

El sistema de cristalización se opera a temperaturas inferiores a 30°C.

5.3. Tiempo de retención hidráulico

Este parámetro depende del reactor elegido, la bibliografía^{40,41} recoge que para un CSTR tiempos de 20 minutos son suficientes mientras que para un FBR serán tiempos de 30 minutos. Por tanto, ya que se ha elegido el reactor FBR el tiempo de retención hidráulico será de unos 30 minutos.

5.4. Otras variables.

En cuanto a otras variables, cabe citar la presencia de especies iónicas distintas de Mg, P y N (p.e. Ca^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , CO_3^{2-} y SO_4^{2-} etc.). La variación de composición de las distintas AR puede hacerlos problemáticos, ya que afectan significativamente a la velocidad de reacción, la eficiencia de recuperación de nutrientes, la morfología y la pureza de la estruvita.

El calcio mejora la eficiencia de eliminación de P precipitando estruvita y fosfato de calcio al mismo tiempo y cambia el tamaño de partícula de la estruvita. Los cristales de estruvita aparecen en una relación Ca:Mg de 0,5, volviéndose irregulares a medida que aumenta la concentración de calcio.

La literatura científica requiere exámenes cuidadosos en este sentido en plantas piloto, así como el estudio del efecto de otros iones (p.e. Al^{3+} , As^{3+} , Cl^- , CO_3^{2-} , Cr^{2+} , Cu^{2+} , K^+ , Na^+ , Zn^{2+} y SO_4). La mayoría de las publicaciones se refieren a AR sintéticas y a escala de laboratorio por lo que las interacciones entre estos iones están todavía poco claras en aguas reales.

La materia orgánica, presente siempre en aguas residuales, contribuye en general a la precipitación de estruvita.

5.5. Cálculos.

En primer lugar, se ha llevado a cabo un proceso de Ingeniería Inversa. La Ingeniería Inversa es un proceso analítico-sintético que busca determinar las características y/o funciones de un sistema, una máquina o un producto o una parte de un componente o un subsistema. El propósito de la Ingeniería Inversa es determinar un modelo genérico de un objeto o producto o sistema de referencia. Asimismo, la Ingeniería Inversa puede también considerarse como un proceso de sistematización; esto es, un proceso que pone de manifiesto o explícita las relaciones objetivas entre los elementos y las relaciones que hacen posible la existencia de un objeto, para posteriormente construir un modelo de dicho objeto. La Ingeniería Inversa busca obtener información acerca de un objeto o sistema de referencia. Dicha información es obtenida bajo un proceso de análisis del objeto, y puesto que todo análisis hecho por la Ingeniería Inversa

debe ser guiado, entonces la información obtenida debe ser específica con dos claros propósitos; esto es, por un lado, la información es referida al objeto inicial o de referencia o, mejor dicho, debe caracterizar al objeto y, por otro lado, la información guía a la síntesis hacia la obtención de un modelo del objeto.

Se ha tenido que hacer uso de este procedimiento puesto que la patente publicada con número de publicación internacional WO2015/128528 A1³⁸, explicada anteriormente, no albergaba los datos suficientes para poder hacer el diseño directamente del cristalizador de estruvita y el decantador para la EDAR El Copero.

A continuación, se muestra, como se ha llevado a cabo el proceso de cálculo.

- Cálculos cristalizador de estruvita.

El ejemplo publicado en la patente con número de publicación internacional WO2015/128528 A1³⁸ aporta los siguientes datos:

- Volumen total del cristalizador = 0,12 m³
- Altura total del cristalizador = 4300 mm
- Caudal del efluente = 1,5 m³/h
- Caudal de recirculación = 1,5 m³ /h
- Velocidad media flujo ascensión en la sección A = 270 cm/min
- Velocidad media flujo ascensión en la sección B = 83 cm/min

Se asume que el caudal que circula por ambas secciones es el mismo, y es la suma del caudal del efluente y el caudal de recirculación.

$$Q_T = Q_A + Q_B = 1,5 + 1,5 = 3m^3/h$$

Así mismo, puesto que la altura de la sección A debe tener una relación con la altura de la sección B de entre 1;1,4 y la suma de ambas debe ser 4,3 m.

$$h_T = 4300 = h_A + h_B = h_A + 1,4h_A \quad (1.1)$$

$$h_T = 4300 = 2,4h_A \quad (1.2)$$

$$h_A = \frac{4300}{2,4} = 1791,6mm = 1,7916m$$

Sustituyendo el valor de la altura de A en la ecuación (1.1) se calcula el valor de la altura de B.

$$h_T = 4300 = h_A + h_B = 1791,6 + h_B$$

$$h_B = 4300 - 1791,6 = 2508,4mm = 2,5084m$$

A continuación, se establece una relación entre la velocidad media flujo ascensión en la sección A y la velocidad media flujo ascensión en la sección B.

$$\frac{\text{velocidad media flujo ascen.A}}{\text{velocidad media flujo ascen.B}} = \frac{270 \text{ cm/min}}{83 \text{ cm/min}} = 3,2530 \quad (2.1)$$

$$v_A = 3,2530v_B \quad (2.2)$$

Por otro lado, se sabe que el volumen total es la suma de los volúmenes de la sección A y de la sección B, y que el volumen no es más que la superficie por la altura. Por tanto:

$$V_T = V_A + V_B = S_A h_A + S_B h_b \quad (3.1)$$

También se sabe que la velocidad es la relación entre el caudal y la superficie, despejando de la ecuación (4.1) la superficie se obtiene la ecuación (4.2), si esta se introduce en la ecuación (3.1) se obtiene la ecuación (3.2).

$$v = \frac{Q}{S} = \frac{m^3/h}{m^2} = m/h \quad (4.1)$$

$$S = \frac{Q}{v} \quad (4.2)$$

$$V_T = \frac{Q_A}{v_A} h_A + \frac{Q_B}{v_B} h_B \quad (3.2)$$

A continuación, se introduce la expresión (2.2) en la expresión (3.2), obteniéndose así la ecuación (3.3). Donde se tienen todos los datos excepto la v_A que es la única incógnita.

$$V_T = \frac{Q_A}{v_A} h_A + \frac{Q_B}{\frac{v_A}{3,2530}} h_B \quad (3.3)$$

$$0,12m^3 = \frac{3m^3/h}{v_A} 1,7916m + \frac{3m^3/h}{\frac{v_A}{3,2530}} 2,5084m$$

$$0,12m^3 = \frac{5,3748m^4/h}{v_A} + \frac{7,5252m^4/h}{\frac{v_A}{3,2530}}$$

$$0,12m^3 = \frac{5,3748m^4/h}{v_A} + \frac{24,4795m^4/h}{v_A}$$

$$v_A = \frac{29,8543m^4/h}{0,12m^3} = 248,7858m/h$$

Sustituyendo el valor de v_A en la expresión (2.2) se obtiene v_B .

$$v_A = 3,2530v_B$$

$$248,7858m/h = 3,2530v_B$$

$$v_B = 76,4789m/h$$

Una vez se sabe que la velocidad de la sección A es 248,7858 m/h y que la velocidad de la sección B es 76,4789 m/h. Se puede calcular la superficie de cada sección sustituyendo los datos en la ecuación (4.2).

$$S_A = \frac{Q}{v_A} = \frac{3m^3/h}{248,7858 m/h} = 0,0121m^2$$

$$S_B = \frac{Q}{v_B} = \frac{3m^3/h}{76,4789 m/h} = 0,0392m^2$$

Sabiendo la superficie de cada sección se puede obtener el radio a través de la siguiente expresión (6.1).

$$S = \pi r^2 \quad (5.1)$$

Por tanto, el radio de cada sección es:

$$S_A = \pi r_A^2; \quad 0,0121m^2 = \pi r_A^2; \quad r_A^2 = \frac{0,0121m^2}{\pi} = 0,0039m^2; \quad r_A = 0,0625 m$$

$$S_B = \pi r_B^2; \quad 0,0392m^2 = \pi r_B^2; \quad r_B^2 = \frac{0,0392m^2}{\pi} = 0,0125m^2; \quad r_B = 0,1118m$$

Seguidamente se calcula el tiempo de retención hidráulico.

$$TRH = \frac{V}{Q} \quad (6.1)$$

$$V = TRH \cdot Q \quad (6.2)$$

Sabiendo esto, se llega a la siguiente expresión:

$$V_T = V_1 + V_2 = Q_A TRH_A + Q_B TRH_B \quad (7.1)$$

Como ya se ha explicado con anterioridad $Q_A = Q_B$, por tanto:

$$V_T = Q(TRH_A + TRH_B)$$

$$0,12m^3 = 6m^3/h \cdot TRH_T$$

$$TRH_T = 0,02h$$

Comprobación de los datos obtenidos con la expresión (3.2):

$$\begin{aligned} V_T &= \frac{Q_A}{v_A} h_A + \frac{Q_B}{v_B} h_B = \\ &= \frac{3 m^3/h}{\frac{270 cm}{min} \frac{1m}{100cm} \frac{60 min}{1h}} 1,7916m + \frac{3 m^3/h}{\frac{83 cm}{min} \frac{1m}{100cm} \frac{60 min}{1h}} 2,5084m = \\ &= \frac{3 \frac{m^3}{h}}{\frac{162m}{h}} 1,7916m + \frac{3 \frac{m^3}{h}}{\frac{49,8 m}{h}} 2,5084m = 0,18m^3 \end{aligned}$$

Como se puede observar el volumen obtenido es $0,18m^3$ en lugar de $0,12m^3$, puesto que se está en el mismo orden de magnitud, invita a pensar que el concepto es similar. Aún así, se comprobará que valor tendría que ser el de

las alturas de la sección A y B para que el volumen fuera de $0,12\text{m}^3$, siendo la relación de alturas de 1,2.

$$\begin{aligned}
 V_T = V_A + V_B &= \frac{Q_A}{v_A} h_A + \frac{Q_B}{v_B} h_B = \frac{Q_A}{v_A} h_A + \frac{Q_B}{v_B} 1,2h_A = \\
 &= \frac{3\text{m}^3/\text{h}}{162\text{m}/\text{h}} h_A + \frac{3\text{m}^3/\text{h}}{49,8\text{m}/\text{h}} 1,2h_A = 0,12\text{m}^3 \\
 h_A \left[\frac{3\text{m}^3/\text{h}}{162\text{m}/\text{h}} h_A + \frac{3\text{m}^3/\text{h}}{49,8\text{m}/\text{h}} 1,2 \right] &= 0,12\text{m}^3 \\
 h_A &= \frac{0,12\text{m}^3}{\frac{3\text{m}^3/\text{h}}{162\text{m}/\text{h}} h_A + \frac{3\text{m}^3/\text{h}}{49,8\text{m}/\text{h}} 1,2} = 1,3215\text{m} \\
 h_B &= 1,2h_A = 1,2 \cdot 1,3215 = 1,5858\text{m} \\
 h_T = h_A + h_B &= 1,3215 + 1,5858 = 2,9073\text{m} \neq 4,3\text{m}
 \end{aligned}$$

Como se observa para que el volumen del cristizador sea de $0,12\text{m}^3$, la suma de las alturas de este sería de $2,9073\text{m}$ en vez de los $4,3\text{m}$ que aportan los datos de la bibliografía. Esto puede ser debido a que la relación de alturas que se ha tomado no sea la correcta puesto que esta puede variar entre 1-1,4.

Se ha desarrollado un programa de iteración en c++ donde la relación entre las alturas vaya variando entre los valores que lo acotan, siendo este el valor de entrada y obteniéndose el valor de las alturas correspondiente a este valor de entrada.

```

1  #include <iostream>
2  using namespace std;
3
4
5  #define MIN 1.0
6  #define MAX 1.4
7  #define PASO 0.01
8  double i, ha, hb;
9
10
11 int main() {
12     |
13     ⊖ for( i=MIN; i <= MAX; i+=PASO){
14         |
15         ha = 0.12 / ( (3.0/162.0) + ( i * (3.0/49.8) ) );
16
17         hb = i*ha;
18
19         cout << "i: " << i << ", ha: " << ha << ", hb: " << hb << endl;
20
21     }
22
23     return 0;
24 }

```

Ilustración 8: Programa de iteración Fuente: propia

Donde:

ha= altura de la sección A

hb = altura de la sección B

i = relación entre las alturas

El resultado de dicho programa se puede ver en la ilustración 9.

```
i: 1, ha: 1.52363, hb: 1.52363
i: 1.01, ha: 1.51206, hb: 1.52718
i: 1.02, ha: 1.50067, hb: 1.53068
i: 1.03, ha: 1.48945, hb: 1.53413
i: 1.04, ha: 1.47839, hb: 1.53753
i: 1.05, ha: 1.4675, hb: 1.54088
i: 1.06, ha: 1.45677, hb: 1.54418
i: 1.07, ha: 1.4462, hb: 1.54743
i: 1.08, ha: 1.43577, hb: 1.55063
i: 1.09, ha: 1.4255, hb: 1.55379
i: 1.1, ha: 1.41537, hb: 1.55691
i: 1.11, ha: 1.40538, hb: 1.55997
i: 1.12, ha: 1.39554, hb: 1.563
i: 1.13, ha: 1.38583, hb: 1.56599
i: 1.14, ha: 1.37625, hb: 1.56893
i: 1.15, ha: 1.36681, hb: 1.57183
i: 1.16, ha: 1.3575, hb: 1.5747
i: 1.17, ha: 1.34831, hb: 1.57752
i: 1.18, ha: 1.33924, hb: 1.58031
i: 1.19, ha: 1.3303, hb: 1.58306
i: 1.2, ha: 1.32147, hb: 1.58577
i: 1.21, ha: 1.31277, hb: 1.58845
i: 1.22, ha: 1.30417, hb: 1.59109
i: 1.23, ha: 1.29569, hb: 1.5937
i: 1.24, ha: 1.28731, hb: 1.59627
i: 1.25, ha: 1.27905, hb: 1.59881
i: 1.26, ha: 1.27089, hb: 1.60132
i: 1.27, ha: 1.26283, hb: 1.6038
i: 1.28, ha: 1.25488, hb: 1.60624
i: 1.29, ha: 1.24702, hb: 1.60866
i: 1.3, ha: 1.23926, hb: 1.61104
i: 1.31, ha: 1.2316, hb: 1.6134
i: 1.32, ha: 1.22403, hb: 1.61572
i: 1.33, ha: 1.21656, hb: 1.61802
i: 1.34, ha: 1.20917, hb: 1.62029
i: 1.35, ha: 1.20188, hb: 1.62253
i: 1.36, ha: 1.19467, hb: 1.62475
i: 1.37, ha: 1.18755, hb: 1.62694
i: 1.38, ha: 1.18051, hb: 1.6291
i: 1.39, ha: 1.17355, hb: 1.63124
i: 1.4, ha: 1.16668, hb: 1.63335
```

Ilustración 9: Resultados de la iteración Fuente: propia

Como se observa, para una relación de 1, la altura de A sería 1,5236 y la de B la misma, siendo la altura total 3,0472 (tendría que ser 4,3). Y si la relación fuera de 1,4,

la altura de A sería 1,1667 y la altura de B 1,6333, por tanto, la altura total 2,8 m (tampoco los 4,3 que debería salir).

Llegado este punto, se pone de manifiesto la falta de claridad de la patente y la falta de datos suficientes para el dimensionamiento. Se asume que la mejor opción es la de tener la altura que se indica en dicha patente, aunque ello conlleve un ligero aumento del volumen puesto que este es asumible sin riesgos a cometer graves errores. Además, al mantener las velocidades ascensoriales de la patente, se trabaja del lado de la seguridad.

A continuación, se expondrá el proceso de cálculo realizado para el diseño del cristizador en la EDAR El Copero, los datos de partida para ello son los siguientes:

- $Q = Q_{\text{marzo}} = Q_{\text{escurrido recup.}} = 815\text{m}^3/\text{h} + 476\text{m}^3/\text{d} = 1291\text{m}^3/\text{d}$
- $Q_{\text{recirculación}} = 1291\text{m}^3/\text{d}$
- $v_A = 162\text{m}/\text{h}$
- $v_B = 49,8\text{m}/\text{h}$

Del mismo modo que en el proceso anterior se asume que el caudal que circula por ambas secciones es el mismo, y es la suma del caudal del efluente y el caudal de recirculación.

$$Q = Q_A = Q_B = 1291 + 1291 = \frac{2582\text{m}^3}{\text{día}} \cdot \frac{1\text{ día}}{24\text{ h}} = 107,5833\text{m}^3/\text{h}$$

Puesto que se conoce la velocidad de cada sección y el caudal, con la expresión (4.2) se puede obtener la superficie de cada sección.

$$S_A = \frac{Q}{v_A} = \frac{107,5833\text{m}^3/\text{h}}{162\text{m}/\text{h}} = 0,6641\text{m}^2$$

$$S_B = \frac{Q}{v_B} = \frac{107,5833\text{m}^3/\text{h}}{49,8\text{m}/\text{h}} = 2,1603\text{m}^2$$

Conociendo la superficie de cada sección se puede obtener el radio a través de la expresión (5.1). Por tanto, el radio de cada sección es:

$$S_A = \pi r_A^2; \quad 0,6641\text{m}^2 = \pi r_A^2; \quad r_A^2 = \frac{0,6641\text{m}^2}{\pi} = 0,2114\text{m}^2; \quad r_A = 0,4598\text{m}$$

$$S_B = \pi r_B^2; \quad 2,1603\text{m}^2 = \pi r_B^2; \quad r_B^2 = \frac{2,1603\text{m}^2}{\pi} = 0,6876\text{m}^2; \quad r_B = 0,8292\text{m}$$

Procediendo de la misma forma que se ha hecho con anterioridad y haciendo uso de la expresión (6.2). Siendo el TRH, el mismo aplicado en la patente y calculado, y el caudal el mismo para ambas secciones.

$$V = TRH \cdot Q = 0,02h \cdot 107,5833m^3/h \cdot 2 = 4,3033m^3$$

Una vez se ha obtenido el volumen total, utilizando la expresión (3.1) y el parámetro de diseño de relación de alturas, se puede sacar la altura de cada una de las secciones que forman el cristalizador.

$$V_T = V_A + V_B = S_A h_A + S_B h_b$$

$$V_T = 0,6641 h_A + 2,1603 \cdot 1,2 \cdot h_A = 4,3033$$

Siendo la altura de la sección A 1,3215 m y la de la sección B 1,5858m. Por tanto, obteniendo la altura y la superficie de cada sección se puede calcular el volumen de cada una.

$$V_A = S_A h_A = 0,6641 \cdot 1,3215 = 0,8776m^3$$

$$V_B = S_B h_B = 2,1603 \cdot 1,5858 = 3,4258 m^3$$

- Cálculos precipitador de estruvita.

El ejemplo publicado en la patente con número de publicación internacional WO2015/128528 A1³⁸ aporta los siguientes datos:

- Volumen total del precipitador = 3,26 m³
- Altura total del precipitador = 1200 mm

Haciendo uso de la expresión (6.1), se calcula el TRH del precipitador.

$$TRH = \frac{V}{Q} = \frac{3,26 m^3}{3m^3/h} = 1,086h$$

Por otro lado, conociéndose el volumen y la altura se puede conocer la superficie.

$$S = \frac{V}{h} = \frac{3,26m^3}{1,2 m} = 2,7167m^2$$

Una vez conocida la superficie, se puede calcular la carga hidráulica a través de la expresión:

$$C_H = \frac{Q}{S} = \frac{3m^3/h}{2,7167m^2} = 1,1043m/h$$

A continuación, se expondrá el proceso de cálculo realizado para el diseño del precipitador en la EDAR El Coper, los datos de partida para ello son los siguientes:

- $Q = Q_{\text{marzo}} = Q_{\text{escurrido recup.}} = 815m^3/h + 476 m^3/d = 1291m^3/d$
- $Q_{\text{recirculación}} = 1291m^3/d$

Se procederá de la misma forma que anteriormente. En primer lugar, se va a calcular el volumen haciéndose uso de caudal y el TRH con la expresión (6.2).

$$V = TRH \cdot Q = 1,086h \cdot 107,5833m^3/h = 116,8355m^3$$

Por otro lado, se conoce que:

$$S = \frac{Q}{C_H} = \frac{107,5833m^3/h}{1,1043m/h} = 97,4221m^2$$

Haciendo uso de la expresión (5.1).

$$S = \pi r^2 ; \quad 97,4221m^2 = \pi r^2 ; \quad r^2 = \frac{97,4221m^2}{\pi} = 31,0104 ; \quad r = 5,5687m$$

Conociéndose todo esto, la altura del precipitador viene impuesta por:

$$h = \frac{V}{S} = \frac{116,8355m^3}{97,4221m^2} = 1,1993 m$$

6. RESULTADOS ESPERADOS, DISCUSIÓN Y CONTROL DEL PROCESO.

6.1. Ámbito de aplicación

Según se desprende de la bibliografía consultada, el diseño descrito de un sistema de recuperación de fósforo para aguas de rechazo de deshidratación y reboses de línea de fangos en EDAR es aplicable a aguas residuales con concentraciones de fosfato superiores a 50 mg P/L (preferiblemente mayores de 100 mg P/L).

La recuperación de los fosfatos por cristalización tiene lugar en forma de gránulos de estruvita, que pueden alcanzar un diámetro de hasta 5 mm, con concentraciones de fosfato en el efluente comprendidas entre 10 y 30 mg P/L, siendo el tamaño esperado para los citados cristales fuertemente dependiente del tiempo de retención de cristales en el precipitador.

La concentración de P de partida en el influente al sistema de precipitación en una EDAR convencional puede oscilar entre los 150 a 190 mg/L.

6.2. Propuesta de control y posible modelización del proceso

Una vez analizado el estado del arte del proceso de recuperación de fósforo de aguas residuales domésticas por precipitación de estruvita y teniendo en cuenta el diseño y dimensionamiento expuestos en el capítulo 5 del presente proyecto, se presenta a continuación un procedimiento de control destinado a la monitorización del proceso.

El reactor trabajará en continuo para la fase líquida y en discontinuo para la fase sólida, para proporcionar suficientes sólidos para el crecimiento y obtener cristales grandes (facilita su recuperación, transporte y operaciones comerciales).

La monitorización deberá llevarse a cabo de manera continuada durante un periodo prolongado de tiempo (al menos un año de operación), los resultados obtenidos pueden proporcionar datos suficientes para iniciar la modelización del proceso referido.

Los principales parámetros a controlar / monitorizar serán los siguientes:

- 1) Determinación del porcentaje de fosfatos retirados (se estima > 95%). Si se confirma la eliminación del resto de los iones principales (Ca^{++} , Mg^{++} y NH_4^+) la mayor parte del fosfato precipitado lo hará combinado con calcio y un cierto porcentaje con NH_4^+ y Mg^{++} como estruvita, el resto queda en disolución.

- 2) Toma de muestras diaria del efluente para medir P_{Total} , PO_4^- , NH_4^+ , Mg_{Total} y $\text{Mg}_{\text{Disuelto}}$. También se analizarán Ca_{Total} y $\text{Ca}_{\text{Disuelto}}$ en el efluente cuando sea necesario. Los análisis serán realizados de acuerdo con los métodos estándar³⁵.
- 3) Cristales de estruvita: se extraerán, limpiados con agua del grifo y secados al aire libre durante al menos 24 h. Se tamizarán con tamiz nominal de tamaños normalizados (4,75-0,5 mm) para ser posteriormente separados en fracciones.
- 4) Monitorización en continuo de las siguientes variables mediante un programa de adquisición de datos: pH, conductividad, temperatura y caudal de magnesita y NaOH (1 medición por minuto).
- 5) Determinación de la eficiencia del proceso: se realizará sobre la base de eliminación de fósforo calculándose dos tipos:
 - Eficiencia de precipitación (E_p): Eficiencia del proceso asumiendo que la sobresaturación puede ser casi completamente consumida; se corresponde con el caso con suficiente HTR. Se calcula como el porcentaje de P_{soluble} que ingresa al reactor que precipita.
 - Eficiencia de recuperación (E_r): Tiene en cuenta la precipitación y eficiencia de crecimiento de cristales. Se obtiene como el porcentaje de P_{total} que ingresa al reactor que no se pierde con el efluente, se calcula por tanto como P_{total} que ingresa el reactor - P_{total} que sale del reactor.

La diferencia entre E_p y E_r corresponde a los cristales finos perdidos en el efluente del reactor. E_p y E_r se pueden calcular a partir de los valores medios obtenidos de los análisis.

Los datos de pH, relación Mg/P y relación Ca/P se pueden enfrentar con las dos eficiencias. Se espera obtener un aumento de estas con el aumento de pH.

- 6) Determinación del efecto del pH sobre la precipitación de estruvita, y la relación molar Mg/P: Dicho efecto se puede observar con un solo parámetro, el índice de saturación para la estruvita (SI_{MAP}) resulta negativo, el sistema está insaturado con respecto a estruvita. Si es positivo, la solución está sobresaturada.

$$SI_{MAP} = \log \frac{[Mg^{2+}] \cdot [NH_4^+] \cdot [PO_4^{3-}]}{\frac{K_{SMAP}}{\gamma Mg^{2+} \cdot \gamma NH_4^+ \cdot \gamma PO_4^{3-}}}$$

Donde:

$[Mg^{2+}]$, $[NH_4^+]$ y $[PO_4^{3-}]$ = Concentración de los respectivos iones en mol/L

γ = Coeficientes de actividad de los iones

K_{SMAP} = Producto de solubilidad de la estruvita.

- 7) Efecto de la relación molar Ca/Mg sobre el tamaño del cristal y su distribución. Para un intervalo de ratio 0-2 permitirá relacionar el aumento de la concentración de calcio en el afluente (a valores constantes de pH, concentración de Mg y de otros iones) con la E_r y E_p .
- 8) La revisión de la literatura realizada indica que estruvita y $Mg_3(PO_4)_2$ son los únicos precipitados de Mg que se pueden formar. Teniendo en cuenta la disminución de la concentración de magnesio y fosfato, el porcentaje de fósforo precipitado como estruvita ($\% P_{MAP}$) se puede estimar mediante la ecuación:

$$\% P_{MAP} = \frac{[Mg_{in}^{2+}] - [Mg_{ef}^{2+}]}{[PO_4 - P_{in}] - [PO_4 - P_{in}]} \times 100$$

- 9) Determinación de la relación entre el TRH y la eficiencia del proceso, el tamaño y distribución de cristales y la extensión de la precipitación.
- 10) El CRT representa los días que los cristales de estruvita permanecen en el reactor y permite relacionar la edad del cristal con el tamaño final de los cristales. Los datos recogidos actualmente en bibliografía sitúan este valor comprendido entre $0,061 \text{ mm d}^{-1}$ - $0,173 \text{ mm d}^{-1}$.

La cuantificación periódica de los citados parámetros y relaciones permitirá conocer si el sistema propuesto tiene éxito cristalizando estruvita, cuantificar eficiencias y conocer si las variaciones de pH y relaciones molares Mg/P y Ca/P aumentan estas eficiencias.

6.3. Análisis económico

Los costes de operación en el proceso de cristalización de estruvita dependen principalmente de las fuentes de alcalinidad y magnesio utilizadas, las cuales representan alrededor de un 75% de los costes de operación totales.

Dockhorn (2009)⁴³ documentó costes que oscilan entre 2-3 € y 10 € por kg P separado como estruvita, en sistemas de cristalización de estruvita.

Señoráns et al. (2011)⁴⁴ determinaron un coste de operación de 2,89 €/kg P precipitado en un proceso de cristalización de estruvita a escala industrial, utilizando agua de mar como fuente de magnesio, debido principalmente al consumo de álcali.

El análisis realizado en el TFM²⁸ estima unos costes totales de operación de 0,30 €/kg en la EDAR objeto del presente estudio.

Para que esta tecnología sea más competitiva es necesario seleccionar adecuadamente las fuentes de magnesio y alcalinidad que se van a utilizar. Las fuentes de magnesio comúnmente empleadas en la cristalización de estruvita son MgCb, MgO, Mg(OH)₂ o agua de mar.

Por tanto, teniendo en cuenta la concentración de fósforo de entrada al reactor (177,36 mg/L) y el rendimiento de este se obtiene una concentración en el efluente de:

$$177,36mg/L \cdot 0,9 = 159,624mg/L > 10mg/L$$

$$\frac{159,624mg}{L} \cdot \frac{1g}{1000mg} \cdot \frac{1kg}{1000g} \cdot \frac{1000L}{1m^3} \cdot \frac{107,5833m^3}{1h} = 17,17kg P/h$$

Si el precio de la estruvita oscila entre 2-3€ y 10 € por kg P separado según bibliografía⁴³.

$$17,17kgP/h \cdot 2€ = 34,34€ /h$$

$$17,17kgP/h \cdot 10€ = 171,7€ /h$$

Siendo el coste de operación de 0,30 €/kg.

$$17,17kgP/h \cdot 0,30€ = 5,151€ /h$$

Como puede observarse en cualquiera de los escenarios contemplados, el proceso de recuperación de fósforo por precipitación de estruvita se muestra económicamente rentable.

7. CONCLUSIONES

La obligada sinergia entre la necesidad de eliminar fósforo del agua residual para proteger los cauces receptores y el interés de este recurso en sí mismo, pasan por optimizar los procesos de recuperación.

Una revisión bibliográfica del estado del arte del proceso de recuperación de fósforo por precipitación de estruvita demuestra ampliamente la viabilidad tecnológica del mismo a nivel de laboratorio, existiendo ya experiencias piloto que avalan así mismo el proceso.

Los reactores que se muestran como más recomendables por parte de la bibliografía son los CSTR y los FBR siendo éstos últimos lo que aportan, a priori, mayores rendimientos.

El paso de la investigación de laboratorio a escala piloto y real implica la manipulación de múltiples variables y fuentes de perturbación y constituye un reto científico en la actualidad, por lo que la implantación de una planta piloto en una EDAR abre el camino al diseño de cristalizadores, modelización y simulación del proceso.

De acuerdo con los resultados obtenidos, la recuperación de fósforo por precipitación de estruvita en EDAR Copero se presenta como un proceso viable para complementar la eliminación por vía biológica del fósforo, evitando la recirculación del fósforo liberado en la digestión de los fangos.

La estruvita, obtenida de una materia prima que no tiene coste y que es inagotable, como son las aguas residuales, representa la posibilidad de obtener fósforo a partir de materias primas terciarias valorizadas.

La estruvita es empleada como fertilizante en la agricultura y podría ser un recurso de gran interés dada la importancia del sector primario en Andalucía.

Para un caudal de escurridos de 1291 m³/d y una concentración en el mismo de fósforo de 177,36 mg/L se prevé una producción diaria de 412,08 kg P/d.

Para un caudal de escurridos de 1291 m³/d y una concentración de fósforo de 177,36 mg/L sería necesario la instalación de un cristizador formado por dos reactores en serie de tipo FBR de 0,9196 m de diámetro y 1,3215 m de altura y 1,3752 m de diámetro y 1,5858 m de altura respectivamente, seguidos de un precipitador de 11,1374 m de diámetro y 1,1993 m de altura.

La redisolución de fósforo en digestión anaerobia provoca escurridos en deshidratación con elevada concentración de fósforo lo que supone, retornos al EBPR con una concentración de fósforo superior a la concentración de fósforo de diseño para el influente al EBPR, ello implica sobrecargar el sistema biológico poniendo en juego su capacidad de respuesta y en definitiva su fiabilidad. Así mismo provoca incrustaciones espontáneas de estruvita en las instalaciones de

la EDAR. Todo ello supone que recuperar el fósforo aporta un triple beneficio: fiabilidad del EBPR, protección de las instalaciones y obtención de un recurso valorizable.

El proceso de recuperación de fósforo mediante precipitación de estruvita, es también un proceso rentable económicamente aunque la cuantificación de dicha rentabilidad depende fuertemente de los reactivos a aplicar.

8. LÍNEAS DE FUTURO

El desarrollo de modelos matemáticos específicos, aún inexistentes, considerando el comportamiento termodinámico y cinético para proporcionar bases del diseño, control y optimización del proceso, será un paso natural en el avance del presente proyecto.

Dadas las relevantes aplicaciones industriales del fósforo como fertilizante y, por tanto, garante de la seguridad alimentaria e incluso como material de construcción y con propiedades adsorbentes, será muy probable la transferencia de conocimiento al sector social a través de patentes de investigación.

9. BIBLIOGRAFÍA

1. Directiva 2000/60/CE, 23 de octubre de 2000, del Parlamento Europeo y del consejo, por la que se establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas.
2. Directiva 91/271/CEE, 21 de mayo de 1991, Del Consejo, sobre el tratamiento de las aguas residuales urbanas.
3. Directiva 98/15/CE, 27 de febrero de 1998, De la comisión, por la que se modifica la Directiva 91/271/CEE del Consejo en relación con determinados requisitos establecidos en su anexo I.
4. Real Decreto 2116/1998, 2 de octubre de 1998, por la que se establecen las normas aplicables al tratamiento de las aguas residuales urbanas.
5. Sanz, M. (2014). *Estudio de la Recuperación de Fósforo en la EDAR de Arazuri-Pamplona*. [Trabajo Final de Máster, Universidad de Valencia] <https://riunet.upv.es/bitstream/handle/10251/57813/MEMORIA%20TFM.pdf?sequence=1> Último acceso: 23/02/2022
6. Directiva 2008/105/CE, 16 de diciembre de 2008, del Parlamento Europeo y del Consejo, relativa a las normas de calidad ambiental en el ámbito de la política de aguas.
7. Directiva 2006/44/CE, 6 de septiembre de 2006, del Parlamento Europeo y del Consejo, relativa a la calidad de las aguas continentales que requieren protección o mejora para ser aptas para la vida de los peces.
8. Real Decreto Legislativo 1/2001, 20 de julio de 2001, por el que se aprueba el texto refundido de la Ley de Aguas.
9. Real Decreto 817/2015, 11 de septiembre de 2015, por el que se establecen los criterios de seguimiento y evaluación del estado de las aguas superficiales y las normas de calidad ambiental.
10. Real Decreto-ley 11/1995, 28 de diciembre, por el que se establecen las normas aplicables al tratamiento de las aguas residuales urbanas.
11. Real Decreto 509/1996, 15 de marzo de 1996, desarrollo del Real Decreto-Ley 11/1995
12. Resolución de 25 de mayo de 1998, de la Secretaría de Estado de Aguas y Costas, por la que se declaran las "zonas sensibles" en las cuencas hidrográficas intercomunitarias.
13. Resolución de 10 de julio de 2006, de la Secretaría de Estado para el territorio y la Biodiversidad, por la que se declaran las Zonas Sensibles en las Cuencas Hidrográficas Intercomunitarias.
14. Resolución de 30 de junio de 2011, de la Secretaría de Estado de Medio Rural y Agua, por la que se declaran las zonas sensibles en las cuencas intercomunitarias.
15. Real Decreto 1620/2007, 7 de diciembre de 2007, por el que se establece el régimen jurídico de la reutilización de las aguas depuradas.

16. Henze, M. and Comeau, Y. (2008). Wastewater characterization. In: Biological wastewater treatment: principles, modelling and design. (Eds.), ISBN: 9781843391883, IWA Publishing, London, UK.
17. Mino, T., van Loosdrecht, M.C.M. and Heijnen, J.J. (1998). Microbiology and biochemistry of the enhanced biological phosphate removal process. In: *Water Research*.
18. Wentzel, M.C., Comeau, Y., Ekama, G.A., van Loosdrecht, M.C.M. and Brdjanovic, D. (2008). Enhanced biological phosphorus removal. In: Biological wastewater treatment: principles, modelling and design.
19. Wentzel, M.C., Dold, P.L., Loewenthal, R.E., Ekama, G.A. and Marais, G.v.R. (1987). Experiments towards establishing the kinetics of biological excess phosphorus removal. In: Biological phosphate removal from wastewaters: Proceedings of an IAWPRC Specialized Conference, Rome, Italy, September 28-30, 1987 (Pergamon Press, Vol. 4, p. 79).
20. Comeau, Y., Rabionwitz, B., Hall, K.J. and Oldham, W.K. (1987). Phosphate release and uptake in enhanced biological phosphorus removal from wastewater. In: *Journal (Water Pollution Control Federation)*.
21. Smolders, G.J.F., van der Meij, J., van Loosdrecht, M.C.M. and Heijnen, J.J. (1994b). Stoichiometric model of the aerobic metabolism of the biological phosphorus removal process. In: *Biotechnology and Bioengineering*.
22. Nielsen, P.H., Mielczarek, A.T., Kragelund, C., Nielsen, J.L., Saunders, A.M., Kong, Y., Hansen, A.A. and Vollertsen, J. (2010). A conceptual ecosystem model of microbial communities in enhanced biological phosphorus removal plants. In: *Water Research*.
23. Wentzel, M.C., Comeau, Y., Ekama, G., Van L M.C.M. y Brdjano, D. (2017) Remoción Biológica Aumentada de Fósforo. In: *Tratamiento Biológico de Aguas Residuales Principios, Modelación y Diseño; 2017*
24. Parsons SA, Doyle JD. (2002) Struvite formation, control and recovery. In: *Water Research*.
25. Lopez-Vazquez, C.M., Oehmen, A., Hooijmans, C.M., Brdjanovic, D., Gijzen, H.J., Yuan, Z. and van Loosdrecht, M.C.M. (2009b). Modeling the PAO—GAO competition: effects of carbon source, pH and temperature. In: *Water Research*.
26. Carvalheira, M., Oehmen, A., Carvalho, G., Eusébio, M. and Reis, M.A. (2014). The impact of aeration on the competition between polyphosphate accumulating organisms and glycogen accumulating organisms. In: *Water Research*.
27. Saunders, A.M., Oehmen, A., Blackall, L.L., Yuan, Z. and Keller, J. (2003). The effect of GAOs on anaerobic carbon requirements in full-scale Australian EBPR plants. In: *Water Science and Technology*.
28. Valle, G. (2020). *Balance Técnico-Económico de La Producción de Polihidroxialcanoato (PHA) En La EDAR El Copero (Sevilla)*. [Trabajo Final de Máster, Universidad de Sevilla]

29. Mininni G, Laera G, Bertanza G, Canato M, Sbrilli A. (2015) Mass and energy balances of sludge processing in reference and upgraded wastewater treatment plants. In: *Environmental Science Pollution Research*.
30. Empresa Metropolitana de Abastecimiento y Saneamiento de Aguas de Sevilla, Sociedad Anónima. 30/05/2022 <https://www.emasesa.com/>
Último acceso: 01/06/2022
31. Ganrot Z, Slivka A, Dave G. (2008) Nutrient recovery from human urine using pretreated zeolite and struvite precipitation in combination with freezing-thawing and plant availability tests on common wheat. In: *Clean - Soil, Air, Water*.
32. Peng L, Dai H, Wu Y, et al. (2018) A comprehensive review of phosphorus recovery from wastewater by crystallization process. In: *Chemosphere*.
33. Li B, Huang HM, Boiarkina I, et al. (2019) Phosphorus recovery through struvite crystallisation: Recent developments in the understanding of operational factors. In: *Journal of Environmental Management*.
34. Crutchik, D., Garrido JM. Kinetics of the reversible reaction of struvite crystallisation. (2016). In: *Chemosphere*.
35. Loosdrecht X-DHC-CWLLMCM van. (2018) Struvite formation, analytical methods and effects of pH and Ca²⁺. In: *Water Science Technology*.
36. Hermassi, M., Valderrama, C., Dosta, J., Cortina, J.L., Batis NH. (2015) Evaluation of hydroxyapatite crystallization in a batch reactor for the valorization of alkaline phosphate concentrates from wastewater treatment plants using calcium chloride. In: *Chemical Engineering*.
37. Huang H, Mavinic DS et al. (2006) Production and basic morphology of struvite crystals from a pilot-scale crystallization process. In: *Environmental Technology*.
38. Garrido Fernández, JM (2015). *Procedimiento y sistema de cristalización de estruvita para la recuperación de fosfato en aguas residuales*. (Núm. De patente: WO2015/128528 A1) Universidad de Santiago de Compostela.
39. Le Corre KS, Valsami-Jones E, Hobbs P, Parsons SA. (2009) *Phosphorus Recovery from Wastewater by Struvite Crystallization: A Review*. Vol 39.; In: *Environmental Science and Technology*
40. Muryanto, S. (2017) On precipitation of struvite (MgNH₄PO₄·6H₂O). In: *Journal of Science and Science Education*, 1 (2), 21-29
41. Lozano Díaz, L. (2020). Reactor lecho fluidizado como productor de estruvita. [Trabajo Final de Máster, Universidad Rey Juan Carlos] <https://docplayer.es/207038662-El-reactor-de-lecho-fluidizado-como-productor-de-estruvita-the-fluidized-bed-reactor-as-a-producer-of-struvite.html>
42. Dirección General del Agua del Ministerio de Medio Ambiente, Manual para la gestión de vertidos. Autorización de vertidos.

https://www.miteco.gob.es/es/agua/publicaciones/Manual_para_la_gestion_de_vertidos_tcm30-137170.pdf Último acceso: 13/06/2022

43. Dockhorn, International Conference on Nutrient Recovery from Wastewater Streams, pp. 145-158 (2009)
44. Señoráns et. al., Tecnología del agua 335, 26-35 (2011)