



PRECIPITACIÓN COMO ESTRUVITA PARA REMOVER NUTRIENTES DE UN AGUA RESIDUAL AGROINDUSTRIAL

Magdalena López

Facultad de Ingeniería – Universidad de la República

Iván López (*)

Facultad de Ingeniería – Universidad de la República

(*): J.Herrera y Reissig 565 – Montevideo, Uruguay – CP 11300 Tel (598) 27114478

e-mail: ivanl@fing.edu.uy

FOTOGRAFIA
del
AUTOR
PRINCIPAL
del
TRABAJO

RESUMEN

Se evalúa la precipitación como estruvita mediante el agregado de magnesio y ajuste de pH para la remoción de nitrógeno y fósforo de un agua residual de origen agroindustrial. De las experiencias realizadas se encuentra que el tiempo de mezcla no es determinante. En las condiciones del efluente líquido de un digestor anaerobio de sólidos de tambo, la concentración de fósforo sería la limitante para la remoción de nitrógeno. En condiciones estequiométricas (con agregado adicional de fósforo) se obtiene una remoción del 92% de nitrógeno. Los costos de reactivos químicos se compensan con el valor del nuevo producto, que puede ser utilizado como fertilizante. En el diseño de un sistema de mezcla seguido de un sedimentador clásico se obtienen volúmenes relativamente pequeños. Otra alternativa más compacta y efectiva sería el uso de un reactor de lecho fluidizado.

Palabras Clave: estruvita, nitrógeno, fósforo.

INTRODUCCION

El nitrógeno es un nutriente esencial para los organismos vivos, sin embargo, puede provocar la eutrofización del agua cuando está presente en exceso. Por lo tanto, la eliminación del nitrógeno de las aguas residuales es de suma importancia para prevenir la contaminación del medio ambiente. Particularmente efluentes que provienen de la actividad agroindustrial, cría de ganado, tambos, frigoríficos etc. presentan altas concentraciones de materia orgánica, nitrógeno y fósforo. Por lo general, los tratamientos biológicos se aceptan como método principal para la remoción de la mayoría de la materia orgánica de dichos residuos. Sin embargo, cuando el contenido de nitrógeno es muy alto, lograr niveles de vertido implican costos de reactores y costos de operación muy altos. El uso de métodos químicos puede constituir entonces una alternativa a considerar.

Particularmente, la precipitación de estruvita puede ser una alternativa válida para la disminución de la alta concentración de amoníaco a partir de un efluente anaeróticamente digerido donde se ha disminuido la concentración de materia orgánica pero no de nutrientes. La estruvita es un fosfato de magnesio y amonio (MAP, $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$) que cristaliza como una estructura ortorrómbica blanca cristalina. Tal precipitado tiene una muy baja solubilidad y bajo contenido de metales pesados. La estruvita, además de reducir la carga de fósforo y nitrógeno en aguas residuales puede ser un producto de valor comercial, ya que puede ser utilizado como fertilizante. Sería un fertilizante de liberación lenta, aplicable a los cultivos en suelos con pH relativamente bajo. Sería ideal para cultivos que necesitan una dosis inicial alta de P seguida de una liberación continua y lenta de P. Además es compacto y se puede almacenar y transportar fácilmente.

Dado que el magnesio tiende a ser bajo en relación con las concentraciones de amoníaco y fosfato en las aguas residuales, el costo de la adición de sales de magnesio es una importante limitación económica a la aplicación de la cristalización de estruvita para la recuperación de nutrientes.

El objetivo de este trabajo es determinar las condiciones óptimas para disminuir la concentración de nitrógeno en residuos de aguas de origen agroindustrial a través de la precipitación de la estruvita por el agregado de magnesio. Particularmente interesaba evaluar la aplicación a aguas residuales provenientes de la digestión anaerobia de residuos sólidos de establos y tambo, esto es, la fracción líquida una vez separado mecánicamente el sólido digerido. Experiencias previas establecieron que el pH de trabajo ideal es de 9.0, que la relación molar Mg:N variaba entre 0.6 y 2.5 y el tiempo de agitación entre 3 y 15 minutos.

MÉTODOS

Se preparó una solución problema partir de efluentes de un reactor de laboratorio para simular materia orgánica remanente real y se ajustó la concentración de nitrógeno y fósforo a los valores de 1.72g/L y 0.7g/L respectivamente. Para ello primero se midió las concentraciones de nitrógeno y fósforo del efluente de partida y luego se calculó cuanto agregar de las sustancias elegidas para llegar a las concentraciones deseadas de la solución problema.

Para llegar a la concentración deseada de fósforo se evaluaron distintas alternativas, particularmente el agregado de K_2HPO_4 o H_3PO_4 . El primero se descartó debido a que el potasio compite con el amoníaco precipitando $MgKPO_4$ que disminuye el rendimiento de precipitación de estruvita (Huang *et al.*, 2011).

En el caso del nitrógeno para llegar a la concentración deseada primero se evaluó la posibilidad del agregado de amoníaco pero luego de ciertos ensayos se descartó debido a la volatilidad del mismo y por consecuencia la incertidumbre de la concentración de nitrógeno de la solución de partida. Por lo tanto se utilizó cloruro de amonio.

En la bibliografía consultada se encuentran referencias tanto a la utilización de $MgCl \cdot 6H_2O$ como de MgO para el agregado de magnesio. Debido a que el óxido de magnesio modifica el pH de la solución, por un tema de practicidad se agrega $MgCl \cdot 6H_2O$ y luego se regula el pH a 9.0 con NaOH. El precipitado se filtra, se seca y se pesa. Al líquido remanente, previamente digerido, se le mide la concentración de nitrógeno (método Kjeldahl), fósforo (método del Ácido Vanadomolibdofosfórico) y Magnesio (método de valoración con EDTA).

En la Tabla 1 se resumen las concentraciones de los tres elementos en el efluente original utilizado como base para las experiencias y las concentraciones deseadas para realizar las experiencias que se ajustaron con el agregado de los productos químicos antes mencionados.

Tabla 1 Concentraciones de fósforo, nitrógeno y magnesio en el efluente original y en las condiciones de ajuste para la experiencia.

	Concentración efluente de partida (g/L)	Concentración Deseada (g/L)
Fósforo	n.d.	0.70
Nitrógeno	0.50	1.72
Magnesio	n.d.	Relación Mg:N entre 0.6 y 2.5

(*) n.d., no detectable

En primera serie de experiencias se planteó un diseño experimental con dos factores: tiempo de agitación y relación Mg:N. Se utilizó un diseño "cuadrado" replicando por triplicado el punto central para evaluar la incertidumbre de la respuesta. Se trabajó con las concentraciones de fósforo y nitrógeno que se estimaba podían estar presentes en el agua residual proveniente de la fracción líquida separada de la salida de un digestor de residuos sólidos de establos y tambo. La tabla 2 muestra las condiciones de las experiencias realizadas en un equipo de jar test. Vale la pena observar que en esas condiciones la concentración de fósforo no alcanza a la proporción estequiométrica requerida para la precipitación de estruvita.

Tabla 2 Condiciones empleadas en la primer serie de experiencias.

Ensayo	1	2	3	4	5(A)	5(B)	5(C)
Relación molar Mg:N	0.6	2.5	2.5	0.6	1.55	1.55	1.55
Tiempos de agitación (min)	15	15	3	3	9	9	9

Para completar la información en otras condiciones se realizaron tres experiencias complementarias trabajando a menores relaciones Mg:N (ensayos 6 y 7) y en condiciones estequiométricas de Mg:N:P (ensayo 8), con agregado extra de ácido fosfórico respecto a los otros ensayos. En estos últimos ensayos se trabajó con un tiempo de agitación de 3 minutos.

Tabla 3 Condiciones empleadas en la primer serie de experiencias

Ensayo	6	7	8 (*)
Relación molar Mg:N	0.3	0.15	1

(*) Relación estequiométrica Mg:N:P, 1:1:1

RESULTADOS

En la tabla 4 se muestran los resultados obtenidos en la misma serie de experiencias. Puede observarse que en todos los casos de esta primera serie el porcentaje de remoción de nitrógeno está en torno al 35% y no se detecta fósforo en la solución. Esto está indicando que en estas condiciones el fósforo es limitante para la precipitación. De todos modos este porcentaje de remoción indica que la misma está funcionando adecuadamente en el sentido de remover prácticamente todo el nitrógeno que permite la relación estequiométrica.

Tabla 4 Resultados de la primera serie de ensayos.

Ensayo	1	2	3	4	5(A)	5(B)	5(C)
Nitrógeno (mg/L)	1101	1058	1073	1102	1119	1115	1104
Fósforo (g/L)	n.d. (*)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
% Remoción	35.2	37.8	36.9	35.2	34.2	34.5	35.1

(*) n.d., no detectable

Por otra parte no se registran diferencias apreciables en el tiempo de agitación y la observación visual indicó también que no se observan mayores cambios luego de los primeros instantes. Por lo tanto la variable tiempo de agitación pasa a no ser relevante y no fue considerada en las siguientes experiencias.

Con el precipitado de estruvita también se remueve algo de materia orgánica. Sobre una solución de partida de 220 mgDQO/L la remoción de DQO estuvo entre 55 y 70%.

Tabla 5 Resultados de los últimos ensayos.

Ensayo	6	7	8
Nitrógeno (mg/L)	1065	1177	134
Fósforo (g/L)	n.d. (*)	0.13	n.d.
% Remoción	37.4	30.8	92.1

(*) n.d., no detectable

Aún con relaciones Mg:N tan bajas como 0.3 (ensayo 6) se siguen encontrando básicamente las mismas condiciones que en los primeros ensayos. Recién en el ensayo 7, con relación Mg:N de 0.15 encontramos un nivel de remoción inferior y fósforo remanente, mostrando que en este caso la concentración de magnesio fue limitante.

En condiciones estequiométricas de nitrógeno, fósforo y magnesio (ensayo 8) se obtuvo una remoción de nitrógeno del 92%, lo cual indica que es posible implementar un sistema de remoción de nutrientes con una eficiencia elevada.

De los datos obtenidos en el ensayo 8 sabemos que por cada metro cúbico de efluente tratado se pueden obtener 16 kg de estruvita debemos agregando 12.5 kg de MgCl \cdot 6H $_2$ O y 14.0 L de H $_3$ PO $_4$. La cotización de mercado de estruvita, MgCl \cdot 6H $_2$ O y H $_3$ PO $_4$ es de 0.6U\$S/kg, 0.2U\$S/kg y 0.4U\$S/L respectivamente. Entonces tendríamos un costo total de 8,1 U\$S por agregado de reactivos (al que

habría que sumar el costo de ajuste de pH) y 9.6 U\$S recuperados como estruvita cada metro cúbico de efluente tratado. Por lo tanto en principio el proceso genera un producto con un valor no inferior a los insumos necesarios para obtenerlo. Además, a diferencia de los sistemas biológicos de desnitrificación, no es necesario gastar en energía para aireación.

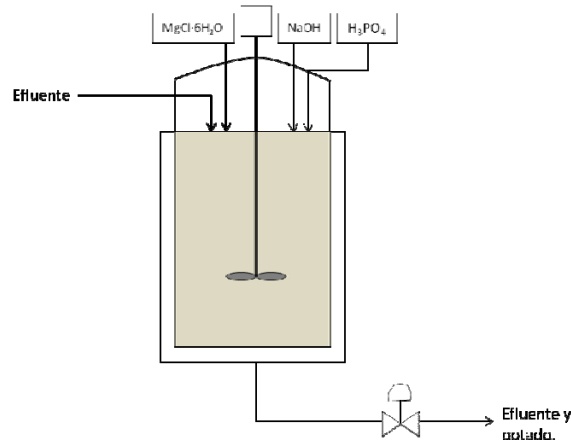


Figura 1 Esquema del tanque de mezcla y precipitación

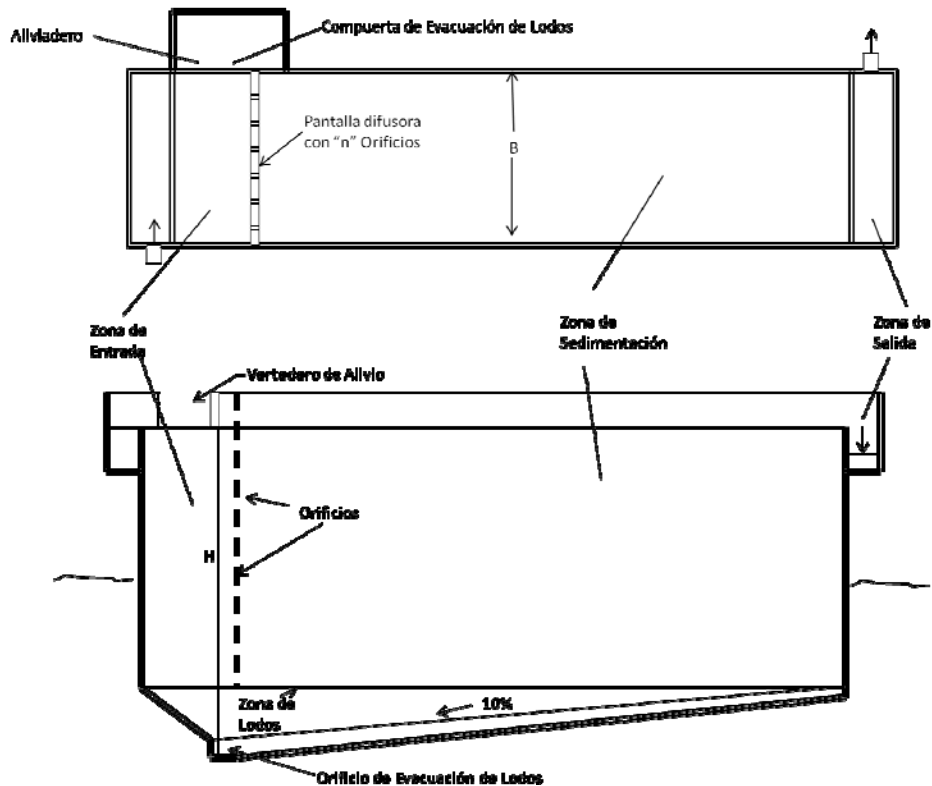


Figura 2 Esquema del sedimentador

Estos resultados alientan a plantear un sistema de recuperación de nitrógeno del efluente. El equipo en continuo constaría de un tanque de mezcla con un tiempo de retención de 3 minutos (Figura 1) y un sedimentador con un tiempo de residencia de menos de poco más de dos horas y media (Figura 2). Por

ejemplo, para un caudal de $300 \text{ m}^3/\text{d}$ el tanque de mezcla sería de 625 L y contaría con un dosificador de NaOH , un dosificador de H_3PO_4 , un dosificador de solución de MgCl , un agitador de paletas girando a 270 rpm , con una potencia de 1400 W . En función de la velocidad de sedimentación del precipitado (Figura 3) se puede dimensionar el sedimentador; para el caudal considerado de $300 \text{ m}^3/\text{d}$ se requiere un área de 22 m^2 para una profundidad de 1.5 m .

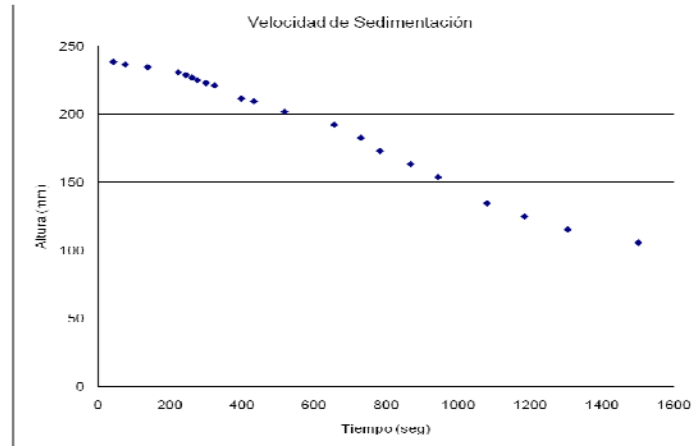


Figura 3 Curva de sedimentación del precipitado.

Alternativamente a un sistema tradicional de reacción y sedimentación puede utilizarse un reactor de lecho fluidizado (Ohlinger *et al.*, 2000; Bowers y Westerman, 2005; Harris *et al.*, 2008). Los sistemas de lecho fluidizado utilizados, en general con una geometría cónica logran una alta turbulencia en su parte inferior, y las propias partículas del lecho actúan como semillas para la cristalización. Luego de separado el precipitado debe ser secado para poder ser embolsado y utilizado para su consumo como biofertilizante.

CONCLUSIONES

La precipitación como estruvita (fosfato de magnesio y amonio) es una alternativa interesante para la remoción de nutrientes en aguas residuales. Constituye una alternativa sencilla y económica frente a otros tratamientos, por ejemplo los sistemas biológicos de desnitrificación.

Trabajando en condiciones de pH en el entorno de 9, el elemento determinante para la precipitación es la adición de magnesio, no siendo relevante la duración del tiempo de mezcla. Si lo que se pretende es eliminar nitrógeno, la concentración de fósforo es limitante inclusive en relaciones estequiométricas Mg:N tan bajas como 0.3. En cantidades estequiométricas Mg:N:P 1:1:1 la remoción de nitrógeno alcanza al 92%.

Los costos de reactivos químicos utilizados en la precipitación se compensan con el valor del nuevo producto, que puede utilizarse como fertilizante. A diferencia de los sistemas biológicos aerobios de remoción de nitrógeno, no hay mayor gasto en energía para la operación.

La precipitación puede implementarse a escala industrial en un sistema clásico que incluya un pequeño tanque de mezcla y un sedimentador. Alternativamente podrían utilizarse sistemas de lecho fluidizado que resultan aún más compactos y efectivos.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

Bowers, K.E., Westerman P. W. (2005) Performance of cone-shaped fluidized bed struvite crystallizers in removing phosphorus from wastewater, *Transaction of the ASAE*, **48** (3), 1-8.

- El Diwani, G., El Rafie, Sh., El Ibiari, N.N., El-Aila, H.I., (2007) Recovery of ammonia nitrogen from industrial wastewater treatment as struvite slow releasing fertilizer, *Desalination*, **214**, 200–214.
- Etter, B., Tilley, E., Khadka, R., Udert, K.M. (2011) Low-cost struvite production using source-separated urine in Nepal, *Water Research*, **45**, 852-862.
- Harris, W.G., Wilkie, A.C., Cao, X., Sirengo, R. (2008) Bench-scale recovery of phosphorus from flushed dairy manure wastewater, *Bioresource Technology*, **99**, 3036–3043
- Huang, H., Xu, C., Zhang, W. (2011) Removal of nutrients from piggery wastewater using struvite precipitation and pyrogenation technology, *Bioresource Technology*, **102**, 2523–2528.
- Kim, D., Ryu, H-D., Kim, M-S., Kim, J., Lee, S-I. (2007) Enhancing struvite precipitation potential for ammonia nitrogen removal in municipal landfill leachate, *Journal of Hazardous Materials* **146**, 81–85.
- Nelson, N.O., Mikkelsen, R.L., Hesterberg, D.L. (2003) Struvite precipitation in anaerobic swine lagoon liquid: effect of pH and Mg:P ratio and determination of rate constant *Bioresource Technology*, **89**, 229–236.
- Ohlinger, K.N., Young, T.M., Schroeder, E.D. (2000) Postdigestion struvite precipitation using a fluidized bed reactor *J. of Environmental Engineering, ASCE*, **126** (4), 361-368.
- Pastor, L., Mangin, D., Barat, R., Seco, A. (2008) A pilot-scale study of struvite precipitation in a stirred tank reactor: conditions influencing the process, *Bioresource Technology*, **99**, 6285–6291.
- Pastor, L., Mangin, D., Ferrer, J., Seco, A. (2010) Struvite formation from the supernatants of an anaerobic digestion pilot plant *Bioresource Technology*, **101**, 118–125.
- Quintana, M., Colmenarejo, M.F., Barrera, J., Sánchez, E., García, G., Travieso, L., Borja R. (2008) Removal of phosphorus through precipitation using a by-product of magnesium oxide production, *Chemical Engineering Journal*, **136**, 204–209.
- Ronteltap, M., Maurer, M., Hausherr, R., Gujer, W. (2010) Struvite precipitation from urine: Influencing factors on particle size, *Water Research*, **44**, 2038 – 2046.
- Ryu, H-D., Lee, S-I. (2010) Application of struvite precipitation as a pretreatment in treating swine wastewater, *Process Biochemistry*, **45**, 563–572.
- Uludag-Demirer, S., Demirer, G.N., Chen, S. (2005) Ammonia removal from anaerobically digested dairy manure by struvite precipitation, *Process Biochemistry*, **40**, 3667–3674.
- Wang, J., Song, Y., Yuan, P., Peng, J., Fan, M. (2006) Modeling the crystallization of MAP for phosphorus recovery, *Chemosphere*, **65**, 1182–1187.
- Wilsenach, J.A., Schuurbiens, C.A.H., van Loosdrecht, M.C.M. (2007) Phosphate and potassium recovery from source separated urine through struvite precipitation, *Water Research*, **41**, 458 – 466.