



**PROGRAMA DE DOCTORADO EN INGENIERÍA  
INDUSTRIAL**

**TESIS DOCTORAL:**

**ESTUDIO DE LA RECUPERACIÓN DE  
NUTRIENTES PRESENTES EN  
EFLUENTES DE SISTEMAS DE  
DIGESTIÓN ANAEROBIA EN FORMA DE  
ESTRUVITA**

Presentada por Francisco Corona Encinas para  
optar al grado de  
Doctor por la Universidad de Valladolid

Dirigida por:  
Dr. Gregorio Antolín Giraldo  
Dra. M<sup>a</sup> Dolores Hidalgo Barrio

Valladolid, junio 2020



*A mis padres y mi hermano*



*“Nosotros no heredamos la tierra de nuestros ancestros,  
solo la tomamos prestada de nuestros hijos”*

Proverbio Nativo Americano

*“Eso desean los que viven en estos tiempos,  
pero no nos toca a nosotros decidir qué tiempo vivir,  
sólo podemos elegir qué hacer con el tiempo que se nos ha dado”*

Gandalf – El Señor de los Anillos

*“I was just guessing at numbers and figures*

*Pulling your puzzles apart*

*Questions of science, science and progress...”*

The Scientist - Coldplay

*“Lo más importante es intentar inspirar a las personas,  
para que ellos puedan ser grandes en lo que sea que quieran hacer”*

Kobe Bryant



## Agradecimientos

Creo que cuando uno inicia el camino que supone el desarrollo de una tesis doctoral no es consciente de todo lo que le depara esta travesía y de la enorme experiencia que supone, no sólo desde el punto de vista académico si no también en el plano personal. Al llegar al ansiado momento que supone la finalización de dicho trabajo, uno repara en los conocimientos y madurez adquiridos durante el viaje y en que gran parte del éxito de éste se debe a una serie de personas que de una forma u otra han estado relacionadas con su desarrollo. Por lo tanto, es para mí un verdadero placer reconocer todo el apoyo recibido.

En primer lugar, querría agradecer al profesor, Dr. Gregorio Antolín, su orientación e inestimable apoyo para la realización de esta tesis.

A la Dra. M<sup>a</sup> Dolores Hidalgo (Loly), codirectora de la tesis, por proponerme la realización de este trabajo. Gracias por toda tu paciencia, ayuda, guía y consejo. Es un placer trabajar contigo y gracias por haberme aportado tanto desde el punto de vista intelectual y humano.

A a la Fundación CARTIF y a su Director General, D. José Ramón Perán, por facilitar e impulsar que los investigadores del Centro Tecnológico logremos conseguir el grado de doctor.

A David y Ana, mucha culpa de que haya llegado hasta aquí es vuestra. Gracias por vuestro apoyo y ayuda incondicional desde que comencé mi carrera como investigador en el Centro. Nunca podré agradeceros todo lo que he aprendido de vosotros estos años. ¿Y los siguientes? ¿vosotros?

A mis compañeros de la División de Agroalimentación y Procesos de la Fundación CARTIF. A Jesús, por haber compartido gran parte de este trayecto como doctorando y por su importante ayuda en el plano técnico y personal. A Juan, Sergio y Lidia, por ser un constante apoyo y por su ayuda con la operación de la planta piloto. A todos los que han compartido el día a día de la evolución de la tesis, Pedro, Belén, María, Marisa, Borja, Alicia, Teba, Nerea, Cristina... (gracias por vuestro apoyo y consejos).

A las chicas del Laboratorio de Análisis y Ensayos (LAE), por el incalculable valor de su ayuda con las técnicas analíticas. Gracias a Anabel, Antía, Sandra y en especial a Mónica, sin vosotras esto no hubiera sido posible.

A todos los que de alguna forma u otra me han ayudado o se han interesado por el tema de esta tesis doctoral, Nacho, Jaime, Rocío, José Carlos, Rubén, Tamara...

To Professor Dr. Erik Meers and all his team of the Ecochem Research Group from the Ghent University (Evi, Ivona, Marcella, Ana, Jai, Claudio, Aleksandra, Hongzhen, Xiaolin, Reinhart, Karel, Joachim, Melgü, Angela, Lila, Reindert, Han, Amrita, Caleb, Béatrice, Ediu, Mihaela...). Thank you for all your hospitality, your selfless help and for making me feel at home during the time I was working with you through my research stay.

Al Instituto de Tecnologías Avanzadas de la Producción (ITAP), que con su soporte y gestión ha facilitado la consecución de esta tesis.

A mis amigos, que tanto en la cercanía como en la distancia nunca han dejado de apoyarme ni de preocuparse por mí y por la evolución de la tesis. No recuerdo las veces que me han podido decir eso de: “Fran, ¿Y el tema del doctorado cuando lo terminas...?” Gracias por vuestro ánimo capital durante todos estos años.

Y no quisiera concluir, sin dedicar unas palabras a los pilares fundamentales de vida, junto con mis amigos, mi familia. Gracias a todos mis tíos y primos, gracias a mi padrino José Luis, por sus ánimos. Gracias a mis abuelos, espero que allá donde estén puedan sentirse orgullosos de su nieto. Y, por último, a lo más importante que existe en mi vida, gracias a mi padre Francisco, a mi madre Pilar y a hermano a Álex, por servirme como referente en esta vida y por haberme otorgado tantos valores y tantas enseñanzas, que han propiciado que me convierta en la persona que soy. Gracias por vuestra sencillez, vuestra honestidad, vuestro esfuerzo y capacidad de sacrificio, vuestra visión para disfrutar de la vida y vuestro alto sentido de la responsabilidad. Ni con un millón de palabras podré agradeceros todo lo que me habéis dado y, por supuesto, infinitas gracias por vuestro amor puro e incondicional.







## Preámbulo

De acuerdo con la normativa para la presentación y defensa de la tesis doctoral en la Universidad de Valladolid (según refleja la Resolución del 8 de junio de 2016, del Rectorado de la Universidad de Valladolid de 8 de junio de 2016, publicada en el BOCYL del 15 de junio de 2016 y basándose en el Real Decreto 99/2011, del 28 de enero, por el que se regulan las enseñanzas oficiales de doctorado), esta Tesis Doctoral se presenta como modalidad ordinaria, cumpliendo esta memoria con los criterios de estructura y contenido exigidos por la citada normativa. No obstante, en la parte final del trabajo se han recogido los artículos publicados concernientes a este trabajo, así como, otros trabajos realizados en el marco de esta línea de investigación, en distintos Proyectos de I+D+I y los que están en proceso de elaboración para su posterior publicación.



## Resumen

Debido al escenario que vivimos hoy en día, en el que la mayoría de los países a nivel mundial tienen marcado como objetivo el cambio de una Economía Lineal, basada en productos de origen fósil, a una Economía Circular, basada en bioproductos, es necesario afrontar una serie de desafíos para poder llevarlo a cabo. Uno de los retos más importantes al que nos enfrentamos consiste en realizar una gestión más equilibrada y práctica de los recursos, que tenga como principal consecuencia el cierre de los ciclos de nutrientes, no solo económicamente, sino también desde el punto de vista ambiental.

En los últimos doscientos años, la población mundial ha sufrido una importante aceleración en su crecimiento. Una de las principales consecuencias de dicha aceleración es el aumento constante de la demanda de alimentos, ya sean de origen agrícola o ganadero (carne, productos lácteos, etc.) a lo que, además, se suma en los últimos años un ascenso en la popularidad de los cultivos energéticos. Por tanto, debido a todos estos antecedentes, se está generando un importante estrés en la agricultura y la ganadería que, a su vez, provoca un constante incremento en la demanda de fertilizantes minerales y en la generación de residuos agroganaderos.

La producción, logística y dosificación de los fertilizantes minerales precisan de un consumo intensivo de las reservas minerales (N, P y K) y de energía de origen fósil. Por ello, esta fuerte dependencia de recursos no renovables puede poner en peligro la seguridad alimentaria y el medio ambiente si no se proponen otras alternativas más sostenibles. Sin ir más lejos, uno de los minerales con peores pronósticos en cuanto a sus reservas es el fósforo, ya que se estima que, teniendo en cuenta el ritmo de crecimiento al que progresa la población y la demanda de nutrientes minerales, las reservas de fósforo se agotarán en un máximo de 300 años. A todo esto, debe sumarse el problema que supone tanto el tratamiento como la eliminación de residuos (residuos agroganaderos, aguas residuales, etc.), en cuanto a que provocan una dispersión incontrolada de nutrientes.

Considerando todo lo anterior, es necesario redibujar el escenario actual mediante soluciones amparadas en los postulados de la Economía Circular, que den lugar a la mejora en la gestión y uso de los nutrientes con una minimización del impacto ambiental y garantizando, a su vez, el suministro tanto de alimentos como de energía de una manera sostenible. De entre las múltiples soluciones existentes para la gestión y uso sostenible de nutrientes, un grupo muy importante es el que se centra en el reciclado de nutrientes, como el nitrógeno y del fósforo, de residuos agroganaderos. Comúnmente, estos residuos se utilizan para la producción de biogás, pero, además del propio biogás, las plantas de digestión anaerobia producen digestato, que es una corriente líquida residual, rica en materia orgánica, así como en macro y micronutrientes. Por tanto, los nutrientes contenidos en el digestato pueden extraerse y concentrarse mediante la aplicación de diferentes tecnologías y procesos que dan lugar a un producto final con mayores concentraciones de nutrientes que el digestato sin procesar, adecuado para su uso como biofertilizante, cerrando así el ciclo de los nutrientes.

Una de las técnicas más prometedoras para la recuperación del fósforo y el nitrógeno, contenidos en el digestato procedente de la digestión anaerobia de residuos agroganaderos, es la precipitación en forma de estruvita, que es una sal de fosfato, amonio y magnesio ( $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). De este modo, se obtendrá un producto final, que es un fertilizante de liberación lenta con nutrientes valiosos para las plantas, sin originar ningún impacto en el medio ambiente.

Habida cuenta de las ventajas potenciales que puede presentar la precipitación de nitrógeno y fósforo procedente de residuos agroganaderos en forma de estruvita, en esta Tesis se ha abordado el estudio del proceso de recuperación de los nutrientes presentes en el digestato procedente de la digestión anaerobia del purín de cerdo a escala de laboratorio. Con los resultados obtenidos se ha desarrollado un sistema de cristalización de estruvita en lecho fluidizado a escala piloto y se ha evaluado su viabilidad desde el punto de vista técnico. Por otro lado, se ha demostrado el poder agronómico de la estruvita obtenida mediante la fertilización de césped, así como su comparativa con un fertilizante tradicional y una estruvita comercial. Finalmente, se ha realizado un estudio sobre la viabilidad económica de la tecnología de obtención de estruvita para valorar la posibilidad de su implantación a nivel industrial.

## Abstract

Due to the scenario we live in today, in which most countries worldwide have set the change from a Linear Economy, based on fossil products, to a Circular Economy, based on bioproducts, as their objective, it is necessary to face a series of challenges in order to accomplish that goal. One of the most important challenges we face is to achieve a more balanced and practical management of resources, with the main consequence of closing the nutrient cycles, not only economically, but also from an environmental point of view.

In the last 200 years, the world population has undergone a significant acceleration in its growth, one of its main consequences being the constant increase in demand for food, whether of agricultural or livestock origin (meat, dairy products, etc.), to which, in addition, in recent years there has been a rise in the popularity of energy crops. Therefore, due to all these antecedents, an important stress is being generated in agriculture and livestock, which, in consequence, has caused a constant increase in the demand of mineral fertilizers and the generation of agricultural waste.

The production, logistics and application of mineral fertilizers require an intensive consumption of mineral reserves (N, P and K) and energy of fossil origin. Thus, this heavy dependence on non-renewable resources may jeopardize food security and the environment if other more sustainable alternatives are not proposed. For example, one of the minerals with the worst reserve prognosis is phosphorus, as it is estimated that, at the rate of population growth and demand for mineral nutrients, phosphorus reserves will be depleted within a maximum of 300 years. In addition, there is the problem of both, treatment and disposal of waste (agricultural and livestock waste, wastewater, etc.), since they cause uncontrolled dispersal of nutrients.

Taking into account all of the above, it is necessary to redraw the current scenario by means of solutions based on the postulates of the Circular Economy, which will lead to an improvement in the management and use of nutrients with a minimization of the environmental impact and, at the same time, guarantee the supply of both, food and energy, in a sustainable manner. Among the many existing solutions for the sustainable management and use of nutrients, a very important group includes the solutions which focus on recycling or recovering of nutrients, such as nitrogen and phosphorus, from livestock and agricultural waste. Livestock wastes are commonly used for biogas production, but in addition to the biogas itself, anaerobic digestion plants produce digestate, which is a liquid waste stream, rich in organic matter as well as macro and micronutrients. For that reason, the nutrients contained in the digestate can be extracted and concentrated through the application of different technologies and processes that result in an end product with higher concentrations of nutrients than the unprocessed digestate, suitable for use as a biofertilizer; thus closing the cycle of nutrients.

One of the most promising techniques for the recovery of phosphorus and nitrogen, contained in the digestate from the anaerobic digestion of agro-livestock waste is precipitation in the form of struvite, which is a salt of phosphate, ammonium and magnesium ( $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). Therefore, a slow-release fertilizer with valuable

nutrients for the plants will be obtained as end-product, without causing any impact on the environment.

Taking into account the potential advantages that the precipitation of nitrogen and phosphorus from agricultural waste in the form of struvite can present, this Thesis work has addressed the study of the process of nutrient recovery present in the digestate from the anaerobic digestion of pig slurry at laboratory scale. With the results obtained, a struvite crystallization system, in fluidized bed reactor, has been developed at pilot scale and its viability has been evaluated from the technical point of view. On the other hand, it has been demonstrated the agronomic potential of struvite obtained through grass fertilization, as well as its comparison with a traditional fertilizer and a commercial struvite. Finally, an economic study of struvite technology has been carried out to assess the possibility of its implementation at an industrial level.



## Índice General

1	MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS.....	1
1.1	Antecedentes y motivación.....	5
1.2	Hipótesis de partida.....	6
1.3	Objetivos.....	7
1.4	Referencias bibliográficas.....	8
2	INTRODUCCIÓN.....	11
2.1	Recuperación de nutrientes.....	17
2.2	Nitrógeno y fósforo.....	18
2.3	La importancia de la recuperación del fósforo para la agricultura.....	21
2.4	Métodos de recuperación del fósforo.....	22
2.5	Recuperación del fósforo y el nitrógeno a partir de digestato.....	23
2.6	Procesamiento de digestato para la recuperación de nutrientes.....	26
2.7	Cristalización.....	40
2.8	Estruvita.....	54
2.9	Referencias bibliográficas.....	65
3	CRISTALIZACIÓN DE ESTRUVITA VERSUS STRIPPING DE AMONIACO.....	75
3.1	Resumen.....	79
3.2	Introducción.....	79
3.3	Materiales y métodos.....	80
3.4	Resultados y discusión.....	87
3.5	Conclusiones.....	97
3.6	Referencias bibliográficas.....	98
4	ESTUDIO DE LA CRISTALIZACIÓN DE ESTRUVITA A ESCALA DE LABORATORIO.....	103
4.1	Resumen.....	107
4.2	Introducción.....	107
4.3	Materiales y métodos.....	109
4.4	Fundamento teórico y diseño de experimentos.....	115
4.5	Resultados.....	120
4.6	Discusión de resultados.....	133
4.7	Conclusiones.....	141
4.8	Referencias bibliográficas.....	142
5	ESTUDIO DE LA CRISTALIZACIÓN DE ESTRUVITA A ESCALA PILOTO.....	147
5.1	Resumen.....	151

5.2	Introducción .....	151
5.3	Materiales y métodos.....	153
5.4	Diseño de experimentos y fundamento teórico .....	160
5.5	Resultados .....	163
5.6	Discusión de resultados.....	174
5.7	Conclusiones .....	182
5.8	Referencias bibliográficas.....	184
6	ESTUDIO DEL PRETRATAMIENTO DEL DIGESTATO PROCEDENTE DEL PURÍN DE CERDO PARA SU POSTERIOR VALORIZACIÓN MEDIANTE ESTRUVITA 191	
6.1	Resumen .....	195
6.2	Introducción .....	196
6.3	Materiales y métodos.....	197
6.4	Diseño de experimentos .....	200
6.5	Resultados .....	202
6.6	Discusión de resultados.....	206
6.7	Conclusiones .....	208
6.8	Referencias bibliográficas.....	209
7	EVALUACIÓN ECONÓMICA DEL PROCESO DE PRECIPITACIÓN DE ESTRUVITA .....	211
7.1	Resumen .....	215
7.2	Introducción .....	215
7.3	Fundamento teórico.....	218
7.4	Metodología.....	221
7.5	Resultados .....	227
7.6	Discusión de resultados.....	235
7.7	Conclusiones .....	238
7.8	Referencias bibliográficas.....	239
8	CONCLUSIONES Y TRABAJOS FUTUROS .....	241
8.1	Conclusiones y aportaciones de la tesis .....	245
8.2	Trabajos futuros.....	246
9	ACERCA DEL AUTOR .....	249
	ANEXO 1 PLANES DE NEGOCIO DEL CAPÍTULO 7 .....	255
	ANEXO 2 APORTACIÓN RELACIONADA CON LA TESIS DOCTORAL.....	287

## Índice de Figuras

Figura 2-1. Capacidad de fijación de fósforo de los suelos agrícolas a nivel mundial (Fuente: Kochian, 2012) .....	20
Figura 2-2. Reservas mundiales de fósforo (The Broker, 2009) .....	22
Figura 2-3. Tecnologías más destacadas para el procesamiento de digestato (Adaptado de: Schoumans et al., 2015) .....	27
Figura 2-4. Previsión por región del balance de N, P y K para 2022 (Adaptado de: FAO, 2019) .....	29
Figura 2-5. Estructuras de las dislocaciones de arista y helicoidal (Jones, 2002) .....	41
Figura 2-6. Diagrama Solubilidad-Supersolubilidad (Adaptado de: Mullin, 2004) .....	42
Figura 2-7. Histograma de frecuencia .....	50
Figura 2-8. Relación entre la fracción másica acumulada y la diferencial.....	51
Figura 2-9. Estructura cristalina de la estruvita .....	55
Figura 2-10. Diagrama descriptivo del proceso NuReSys (Desmidt et al., 2015) .....	58
Figura 2-11. Descripción esquemática del proceso Phosnix (Ochi & Matsushita, 2018) .....	59
Figura 2-12. Descripción esquemática del proceso Phosnix (Desmidt et al., 2015) ....	60
Figura 2-13. Diagrama de flujo del proceso Crystalactor (van Houwelingen & Piekema, 2018) .....	61
Figura 2-14. Relación de la TIR y el PRI con la concentración de fósforo (Adaptado de: Sánchez et al., 2011) .....	63
Figura 3-1. Anillos Pall de polipropileno .....	80
Figura 3-2. Diagrama de la instalación experimental de stripping de amoníaco .....	81
Figura 3-3. Dispositivo experimental obtención de estruvita.....	82
Figura 3-4. Destilador Tecator .....	84
Figura 3-5. Bureta digital Brand .....	84
Figura 3-6. Digestor Selecta .....	85
Figura 3-7. Espectrofotómetro UV-VIS.....	85
Figura 3-8. pH-metro.....	85
Figura 3-9. Espectrofotómetro de plasma ICP-OES.....	86
Figura 3-10. Balanza analítica .....	86
Figura 3-11. Balanza granataria.....	86
Figura 3-12. Centrífuga.....	87
Figura 3-13. Estufa .....	87
Figura 3-14. Microscopio SEM.....	87
Figura 3-15. Eliminación de amoníaco a diferentes relaciones gas-líquido G/L y relaciones de recirculación (L/R).....	90
Figura 3-16. Eliminación de amoníaco a diferentes niveles de pH y relaciones gas-líquido G/L.....	90
Figura 3-17. Efecto del pH en la eliminación de fósforo y nitrógeno (relación molar N/P = 8 y Mg/P = 1) .....	94
Figura 3-18. Efecto de la relación molar Mg/P en la eliminación del P (relación N/P = 8, pH = 10,5 y tiempo de reacción = 25min).....	95
Figura 3-19. Efecto de la relación molar Ca/Mg en la eliminación del P, Ca y Mg (relación N/P = 8, pH = 10,5 y tiempo de reacción = 25min).....	96
Figura 3-20. Imágenes del SEM de los precipitados de estruvita obtenidos.....	96

Figura 4-1. Estudio de la sobresaturación en la precipitación de estruvita con digestato sintético .....	109
Figura 4-2. Sistema de filtrado a vacío utilizado en la experimentación (izquierda) y aspecto de una muestra cristalizada a partir de digestato sintético (derecha).....	111
Figura 4-3. Centrífuga utilizada en los ensayos de centrifugación y aspecto de la muestra posteriormente a la centrifugación .....	111
Figura 4-4. Reacción de cristalización de las muestras de digestato .....	112
Figura 4-5. Aspecto de una muestra cristalizada después de su secado .....	113
Figura 4-6. Difractómetro de rayos X .....	114
Figura 4-7. Equipo medición distribución tamaño de partícula .....	115
Figura 4-8. Influencia de la sobresaturación en el tamaño de partícula utilizando $MgCl_2$ .....	121
Figura 4-9. Influencia de la sobresaturación en el tamaño de partícula utilizando $MgO$ .....	121
Figura 4-10. Influencia de la relación Mg/P en la reacción de cristalización de estruvita utilizando $MgCl_2$ .....	123
Figura 4-11. Influencia de la relación N/P en la reacción de cristalización de estruvita utilizando $MgCl_2$ .....	124
Figura 4-12. Influencia del pH en la reacción de cristalización de estruvita utilizando $MgCl_2$ .....	124
Figura 4-13. Influencia de la temperatura en la reacción de cristalización de estruvita utilizando $MgCl_2$ .....	125
Figura 4-14. Imagen SEM de estruvita obtenida utilizando $MgCl_2$ .....	126
Figura 4-15. Difractograma de estruvita obtenida utilizando $MgCl_2$ .....	127
Figura 4-16. Influencia de la relación Mg/P en la reacción de cristalización de estruvita utilizando $MgO$ .....	129
Figura 4-17. Influencia de N/P en la reacción de cristalización de estruvita utilizando $MgO$ .....	129
Figura 4-18. Influencia del pH en la reacción de cristalización de estruvita utilizando $MgO$ .....	130
Figura 4-19. Influencia de la temperatura en la reacción de cristalización de estruvita utilizando $MgO$ .....	130
Figura 4-20. Imagen SEM de estruvita obtenida utilizando $MgO$ .....	131
Figura 4-21. Difractograma de estruvita obtenida utilizando $MgO$ .....	132
Figura 4-22. Influencia del tipo de reactivo de magnesio en el rendimiento de eliminación de P .....	133
Figura 4-23. Efectos de los parámetros del proceso en el rendimiento de eliminación de P .....	135
Figura 4-24. Efectos de los parámetros del proceso sobre el tamaño de partícula ...	136
Figura 4-25. Efectos de los parámetros del proceso en el rendimiento de eliminación de P .....	139
Figura 4-26. Efectos de los parámetros del proceso en el tamaño de partícula .....	140
Figura 5-1. Esquema del reactor de cristalización de lecho fluidizado .....	154
Figura 5-2. Reactor de cristalización de lecho fluidizado en operación .....	155
Figura 5-3. Centrifugación de las muestras después de la etapa de reacción.....	156
Figura 5-4. Aspecto muestra cristalizada después de su secado.....	156
Figura 5-5. Secuencia de cultivo y fertilización del césped.....	157
Figura 5-6. Analizador LECO .....	159

Figura 5-7. Centrífuga utilizada para la eliminación de sólido del digestato .....	160
Figura 5-8. Influencia de la concentración de Mg en la reacción de cristalización de la estruvita.....	165
Figura 5-9. Influencia de la concentración de P en la reacción de cristalización de la estruvita.....	166
Figura 5-10. Influencia del caudal de aire en la reacción de cristalización de la estruvita .....	166
Figura 5-11. Influencia del tiempo de reacción en la cristalización de estruvita.....	167
Figura 5-12. Imagen SEM de la estruvita obtenida en los experimentos a escala piloto .....	168
Figura 5-13. Difractograma de la estruvita obtenida en los experimentos a escala piloto .....	169
Figura 5-14. Evolución del cultivo del césped con el tiempo .....	171
Figura 5-15. Concentración de N, P y Mg en las distintas fracciones de suelo (en base seca).....	173
Figura 5-16. Concentración de N, P y Mg en las distintas fracciones de césped (en base seca).....	174
Figura 5-17. Efectos de los parámetros del proceso en el rendimiento de eliminación de P a escala piloto .....	176
Figura 5-18. Efectos de los parámetros del proceso en el tamaño de partícula de la estruvita a escala piloto .....	178
Figura 6-1. Agitador multipuesto con las muestras experimentales.....	198
Figura 6-2. Fracción sólida de digestato después del secado.....	198
Figura 6-3. Diagrama del procedimiento experimental para el pretratamiento con ácido .....	199
Figura 6-4. P liberado en función del pH y del tipo de digestato para las muestras crudas .....	204
Figura 6-5. P liberado en función del pH y del tipo de digestato para la fracción sólida .....	204
Figura 6-6. P liberado en función del pH y del tipo de digestato para la fracción líquida .....	205
Figura 7-1. Diagrama de proceso sin pretratamiento ácido.....	222
Figura 7-2. Diagrama de proceso con pretratamiento ácido.....	222
Figura 7-3. Influencia de la concentración de P en el VAN .....	235
Figura 7-4. Influencia de la concentración de P en el TIR y el Pay-Back Period .....	236
Figura 7-5. Relación entre la TIR y el Pay-Back Period con la potencia de la planta.	238



## Índice de Tablas

Tabla 2-1. Distribución de los constituyentes principales del digestato después de la separación sólido-líquido (Adaptado de: Guilayn et al., 2019).....	30
Tabla 2-2. Grado de separación de los sólidos y nutrientes en el digestato mediante prensa de husillo (Adaptado de: Guilayn et al., 2019).....	31
Tabla 2-3. Separación de los principales componentes del digestato mediante decantador centrífugo (Adaptado de: Guilayn et al., 2019) .....	32
Tabla 2-4. Rendimientos típicos en procesos de evaporación de digestato (Adaptado de: Fuchs & Drosch, 2013) .....	39
Tabla 2-5. Propiedades de la estruvita (Adaptado de: Le Corre et al., 2009) .....	55
Tabla 2-6. Propiedades de la estruvita.....	56
Tabla 3-1. Condiciones de operación de las experimentaciones de stripping de amoníaco .....	82
Tabla 3-2. Condiciones de operación de las experimentaciones de cristalización de estruvita.....	83
Tabla 3-3. Rango de amoníaco eliminado para cada experimento de stripping de amoníaco.....	88
Tabla 3-4. Efecto de la recirculación de la corriente líquida en el proceso de stripping de amoníaco.....	91
Tabla 3-5. Caracterización del digestato inicial .....	91
Tabla 3-6. Resultados experimentales del efecto del pH en la cristalización de estruvita .....	92
Tabla 3-7. Resultados experimentales del efecto de la concentración de magnesio en la cristalización de estruvita.....	92
Tabla 3-8. Resultados experimentales del efecto de la concentración de calcio en la cristalización de estruvita.....	93
Tabla 3-9. Comparación de las técnicas de stripping de amoníaco y cristalización de estruvita.....	98
Tabla 4-1. Composición del digestato sintético en experimentos con concentraciones de Mg variables .....	110
Tabla 4-2. Composición del digestato sintético en experimentos con concentraciones de P variables.....	110
Tabla 4-3. Composición del digestato sintético en experimentos con concentraciones de Mg y P variables .....	110
Tabla 4-4. Caracterización del digestato procedente del purín de cerdo.....	111
Tabla 4-5. Masa de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ , MgO y $NaH_2PO_4$ añadida en cada experimento ...	112
Tabla 4-6. DOE del estudio de cristalización a escala de laboratorio .....	119
Tabla 4-7. DOE $L_9$ ortogonal.....	119
Tabla 4-8. Resultados del estudio de sobresaturación.....	120
Tabla 4-9. Masas de cristales del estudio de cristalización de estruvita a partir de $MgCl_2$ .....	122
Tabla 4-10. Cantidades de N, P y Mg para el estudio de cristalización de estruvita a partir de $MgCl_2$ .....	122
Tabla 4-11. Rendimiento de eliminación de P y tamaño de partícula para el estudio de cristalización de estruvita a partir de $MgCl_2$ .....	123
Tabla 4-12. Masas de cristales del estudio de cristalización de estruvita a partir de MgO .....	127

Tabla 4-13. Cantidades de N, P y Mg para el estudio de cristalización de estruvita a partir de MgO.....	128
Tabla 4-14. Rendimiento de eliminación de P y tamaño de partícula para el estudio de cristalización de estruvita a partir de MgO .....	128
Tabla 4-15. Relación S/N para rendimiento de eliminación de P y tamaño de partícula .....	134
Tabla 4-16. Respuesta de las relaciones S/N para el rendimiento de eliminación de P y el tamaño de partícula .....	134
Tabla 4-17. Relación S/N para rendimiento de eliminación de P y tamaño de partícula utilizando MgO.....	138
Tabla 4-18. Respuesta de las relaciones S/N para el rendimiento de eliminación de P y el tamaño de partícula utilizando MgO.....	138
Tabla 5-1. Composición del digestato.....	153
Tabla 5-2. Masa de MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O y de Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ·12H <sub>2</sub> O añadida en cada experimento .....	155
Tabla 5-3. Composición y dosis de los fertilizantes.....	158
Tabla 5-4. DOE del estudio de cristalización a escala piloto .....	162
Tabla 5-5. DOE L <sub>9</sub> ortogonal.....	162
Tabla 5-6. Masas de cristales del estudio de cristalización de estruvita a escala piloto .....	164
Tabla 5-7. Cantidades de P, N para el estudio de cristalización de estruvita a escala piloto a pH 9,0 y 25 °C .....	164
Tabla 5-8. Rendimiento de eliminación de P, error de cierre de balance, N perdido como NH <sub>3</sub> y tamaño de partícula para el estudio de cristalización de estruvita a escala piloto a pH 9,0 y 25 °C .....	165
Tabla 5-9. Resultados de los experimentos realizados a escala piloto a un pH de 10,5 y una temperatura de 35 °C.....	168
Tabla 5-10. Composición de la estruvita experimental y la estruvita comercial (en base húmeda) .....	170
Tabla 5-11. Composición de los suelos y césped para cada uno de los fertilizantes (en base seca).....	172
Tabla 5-12. Relación S/N para el rendimiento de eliminación de P y tamaño de partícula a escala piloto.....	175
Tabla 5-13. Respuesta de las relaciones S/N para el rendimiento de eliminación de P y el tamaño de partícula a escala piloto.....	175
Tabla 6-1. Caracterización inicial para el digestato fresco y el digestato viejo.....	197
Tabla 6-2. Estudio del DOE para la liberación de P .....	201
Tabla 6-3. Condiciones experimentales para cada prueba .....	202
Tabla 6-4. Experimentos sobre el rendimiento de recuperación de P por precipitación .....	202
Tabla 6-5. P liberado para las distintas fracciones de material del digestato fresco ..	203
Tabla 6-6. P liberado para las diversas fracciones de material del viejo digestato ....	203
Tabla 6-7. Resultados de los experimentos sobre el rendimiento de la recuperación de fósforo por precipitación del digestato fresco .....	205
Tabla 7-1. Factores para el cálculo de los costes de equipamiento .....	227
Tabla 7-2. Características de cada uno de los escenarios .....	227
Tabla 7-3. Determinación flujo másico de estruvita .....	228
Tabla 7-4. Costes de materias primas .....	229



Tabla 7-5. Costes de equipamiento para el Escenario 1 .....	232
Tabla 7-6. Costes de inversión totales para el Escenario 1 .....	232
Tabla 7-7. Cash-Flows para el Escenario 1 .....	233
Tabla 7-8. Rentabilidad económica en función del escenario.....	234
Tabla 7-9. Rentabilidad económica en función de la potencia de la planta de DA.....	237
Tabla A-1. Plan de negocio para 440.000 m <sup>3</sup> /a de digestato y 180 mg P/L de concentración .....	257
Tabla A-2. Plan de negocio para 440.000 m <sup>3</sup> /a de digestato y 150 mg P/L de concentración .....	259
Tabla A-3. Plan de negocio para 440.000 m <sup>3</sup> /a de digestato y 120 mg P/L de concentración .....	261
Tabla A-4. Plan de negocio para 440.000 m <sup>3</sup> /a de digestato y 90 mg P/L de concentración .....	263
Tabla A-5. Plan de negocio para 440.000 m <sup>3</sup> /a de digestato y 1.000 mg P/L de concentración .....	265
Tabla A-6. Plan de negocio para 220.000 m <sup>3</sup> /a de digestato y 180 mg P/L de concentración .....	267
Tabla A-7. Plan de negocio para 220.000 m <sup>3</sup> /a de digestato y 150 mg P/L de concentración .....	269
Tabla A-8. Plan de negocio para 220.000 m <sup>3</sup> /a de digestato y 120 mg P/L de concentración .....	271
Tabla A-9. Plan de negocio para 220.000 m <sup>3</sup> /a de digestato y 90 mg P/L de concentración .....	273
Tabla A-10. Plan de negocio para 220.000 m <sup>3</sup> /a de digestato y 1.000 mg P/L de concentración .....	275
Tabla A-11. Plan de negocio para 55.000 m <sup>3</sup> /a de digestato y 180 mg P/L de concentración .....	277
Tabla A-12. Plan de negocio para 55.000 m <sup>3</sup> /a de digestato y 150 mg P/L de concentración .....	279
Tabla A-13. Plan de negocio para 55.000 m <sup>3</sup> /a de digestato y 120 mg P/L de concentración .....	281
Tabla A-14. Plan de negocio para 55.000 m <sup>3</sup> /a de digestato y 90 mg P/L de concentración .....	283
Tabla A-15. Plan de negocio para 55.000 m <sup>3</sup> /a de digestato y 1.000 mg P/L de concentración .....	285



## Listado de Abreviaturas

ACV	Análisis de ciclo de vida
AGV	Ácidos grasos volátiles
ANOVA	Análisis de la varianza (Analysis of Variance)
BSTR	Reactor discontinuo de tanque agitado (Batch Stirred Tank Reactor)
CAPEX	Costes de inversión (Capital Expenditure)
CE	Comisión Europea
CFO	Cash-Flow operativo
COT	Carbono orgánico total
CRM	Materia prima crítica (Critical Raw Material)
CSTR	Reactor continuo de tanque agitado (Continuous Stirred Tank Reactor)
DA	Digestión anaerobia
DBO	Demanda biológica de oxígeno
DQO	Demanda química de oxígeno
DOE	Diseño de experimentos (Design of Experiments)
DTB	Cristalizador de turbulencia por placa de tubo difusor (Draft-Tube and Baffled)
EBPR	Mejora de la eliminación biológica del fósforo (Enhanced Biological Phosphorus Removal)
EC	Estruvita comercial
EDAR	Estación depuradora de aguas residuales
EDTA	Ácido etilendiaminotetraacético
EE	Estruvita experimental
ESPP	Plataforma europea de fósforo sostenible (European Sustainable Phosphorus Platform)
FBR	Reactor de lecho fluidizado (Fluidised Bed Reactor)
FC	Cristalizador de circulación forzada (Forced Circulation)
FT	Fertilizante tradicional
MAP	Fosfato de magnesio y amonio (Magnesium Ammonium Phosphate)
OPEX	Costes de explotación o de operación (Operational Expenditures)
PBC	Cadena de Enlace Periódico (Periodic Bond Chain)
PLC	Control lógico programable (Programmable Logic Controller)
POP	Contaminantes orgánicos persistentes (Persistent Organic Pollutant)
PRI	Periodo de recuperación de la inversión (Pay-Back Period)
PT	Fósforo total
PTE	Elemento potencialmente tóxico (Potentially Toxic Element)
r	Tasa de descuento
SD	Desviación estándar (Standard Deviation)
SR	Reactor agitado (Stirrer Reactor)
ST	Sólidos totales
SV	Sólidos volátiles
TIR	Tasa interna de rentabilidad
TRH	Tiempo de retención hidráulico
UASB	Reactor anaerobio de flujo ascendente (Upflow Anaerobic Sludge Blanket)
UE	Unión Europea
VAN	Valor actual neto
XRD	Difracción de rayos X (X-Ray Diffraction)



# **1 MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS**

---



## Contenido

1.1	Antecedentes y motivación .....	5
1.2	Hipótesis de partida .....	6
1.3	Objetivos .....	7
1.3.1	Objetivo general .....	7
1.3.2	Objetivos específicos .....	7
1.4	Referencias bibliográficas .....	8





## 1.1 Antecedentes y motivación

Uno de los tipos de residuos más importantes en los que resulta fundamental centrar la atención de la recuperación de nutrientes son los residuos de origen agroganadero.

Durante los últimos años, el ritmo de vida de la sociedad actual ha dado lugar a una intensificación de las explotaciones ganaderas, produciendo un incremento de las cantidades de residuos o desechos originados por estos animales, los cuales presentan graves problemas ambientales si no se gestionan adecuadamente. En la Unión Europea (UE) existen aproximadamente 400 millones de cabezas de ganado (considerando porcino, bovino, ovino y caprino) (Eurostat, 2019) y según Scarlat *et al.* (2018) se generan alrededor de 1.200 Mt/a de estiércol.

Los enfoques convencionales relacionados con las deyecciones ganaderas se centran en la aplicación directa del estiércol a la tierra. Sin embargo, esta práctica da lugar a la pérdida de nutrientes y a graves problemas ambientales. Los problemas más comunes vinculados directamente a la eliminación de estiércol sin tratar son: la formación de olores, emisiones de metano y amoníaco, liberación de nutrientes y agentes patógenos que pueden afectar a la salud humana y los problemas estéticos (Bernal, 2017). Además, debido a la concentración y a la situación de las explotaciones, aproximadamente un 30 % de los estiércoles generados no disponen de terreno agrícola para su aplicación.

Esta problemática puede ser convertida en una oportunidad si se tiene en cuenta que las deyecciones ganaderas son un recurso renovable y que, si se gestionan correctamente, pueden servir como materia prima a la industria de fertilizantes.

La tecnología de digestión anaerobia (DA) promueve la bioconversión de los residuos ganaderos, aparte de otros residuos de naturaleza orgánica como pueden ser los de la industria agroalimentaria, en metano (CH<sub>4</sub>) y dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), permitiendo su valorización energética. Esto ha provocado que el número de plantas de DA haya proliferado muchísimo en la UE en los últimos años (18.202 en 2018 según la European Biogas Association, 2020). Tan importante como maximizar el rendimiento en biogás, dentro del concepto de la Economía Circular, es proporcionar al digestato (residuo líquido de la DA) un valor potencial y que pueda ser aprovechable en el marco del sistema objeto de estudio. Hay que recordar que este subproducto suele ser similar en volumen al ocupado por los residuos de partida, aunque también cabe destacar que presenta ventajas significativas. El digestato tiene una composición homogénea, tanto más cuanto mayor sea el tiempo de retención dentro del digestor. Además, gracias a las transformaciones que suceden durante la DA, reduce el olor respecto a la corriente residual de partida y no emite compuestos orgánicos volátiles (Shi *et al.*, 2018). Por tanto, el proceso consigue una cierta estabilización de los residuos que, como se expuso anteriormente, tienen en la emisión de olores uno de sus impactos negativos más notables. Por otro lado, algunas sustancias que inhiben los procesos de compostaje (polifenoles y otras sustancias) son reducidas durante la DA lo cual facilita la obtención de productos para uso agrícola. En cuanto al valor agronómico del digestato, es importante destacar que el contenido en nutrientes (nitrógeno (N), fósforo (P) y potasio (K)) del sustrato se mantiene estable en el digestato tras la DA. La DA no reduce significativamente la concentración de NPK, siendo fundamental realizar, en todos los

casos, un balance de nutrientes antes de la aplicación del digestato a las tierras de cultivo, con el fin de minimizar el impacto ambiental. En muchos casos es, además, imprescindible acudir a técnicas de reducción o recuperación de estos nutrientes (Vaneckhaute *et al.*, 2017).

La cristalización de N y P en forma de fosfato de magnesio y amonio hexahidratado ( $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) también conocido como MAP (magnesium ammonium phosphate) o estruvita, es una de las posibles técnicas utilizadas para eliminar y/o recuperar los nutrientes del digestato, obteniéndose un producto que puede ser aplicable como base en fertilizantes ecológicos de alta calidad. Además, la recuperación de fosfato y amonio en forma de estruvita permite, a su vez, la administración sostenible de un recurso natural no renovable, el fosfato, y la mejora de la calidad de los ecosistemas acuáticos (Le Corre *et al.*, 2009).

## 1.2 Hipótesis de partida

Los requisitos nutricionales de las plantas incluyen macro y micronutrientes como N, P, K, Ca, Mg, Fe, Zn, Fe, etc. La composición de la estruvita es de un 28,9 %p/p de  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 5,7 %p/p de N y 16,4 %p/p de MgO. Por esta razón, debido a estas buenas características nutricionales, especialmente en fósforo, es por lo que se le considera como un biofertilizante potencial muy importante y necesario para los suelos de cultivo (Le Corre *et al.*, 2009).

Por otra parte, los incrementos de consumo y precio que sufren los fertilizantes químicos tradicionales, así como la tendencia a la aplicación de la Economía Circular en las diferentes actividades productivas, hacen necesaria una búsqueda de alternativas a estos tipos de fertilizantes que sean económicamente más viables, garanticen la aportación agronómica de nutrientes y la conversión de los residuos ganaderos en subproductos.

Bridger *et al.* (1962) fueron unos de los primeros autores que identificaron la baja solubilidad de la estruvita y que, debido a esto, resultaba interesante como fertilizante de liberación lenta, por lo que podía ser utilizada en una sola dosis sin peligro de perjudicar el crecimiento de las plantas. En muchas ocasiones se desea que los fertilizantes tengan una baja solubilidad, por ejemplo, aquellos que se emplean en prados o bosques, campos de golf, etc., donde normalmente los fertilizantes se aplican cada varios años. Es en estos casos donde el empleo de estruvita sería muy útil. Además, la presencia de magnesio en la estruvita la convierte en una atractiva alternativa a los fertilizantes que actualmente se usan en algunos cultivos agrícolas, como por ejemplo de remolacha azucarera, que necesitan magnesio (Ryu *et al.*, 2012). Su naturaleza insoluble en aguas de pH neutro previene los problemas de eutrofización en los acuíferos próximos y disminuye su filtración a las aguas subterráneas, lo que le confiere otra ventaja en su empleo como fertilizante (Rahman, 2011). Por último, pero no por ello menos importante, el bajo contenido en elementos potencialmente tóxicos (Potentially Toxic Elements, PTEs) de la estruvita es otro factor que apoya su utilización como biofertilizante.

La utilidad de la estruvita como biofertilizante de liberación lenta se conoce desde prácticamente su descubrimiento y son numerosos los estudios en los que se ha

demostrado que sus propiedades son similares a las de los fertilizantes químicos que se emplean tradicionalmente (Bridger *et al.*, 1962; Johnston & Richards, 2003; Rahman *et al.*, 2014). En un estudio reciente, Talboys *et al.* (2016) demostraron que la estruvita alteró significativamente el patrón de absorción de P de la planta durante la temporada de crecimiento con respecto al de los fertilizantes inorgánicos tradicionales con alta solubilidad de P (como el fosfato dicálcico). La menor tasa de liberación de P de la estruvita redujo la captación de P por parte de la planta durante el crecimiento temprano, pero sin perjudicar el rendimiento final. Así, la estruvita se muestra como una prometedora estrategia de fertilización más sostenible que el uso de cualquiera de los fertilizantes inorgánicos, ya que maximiza la nutrición temprana de los cultivos, a la vez que suministran P en etapas posteriores del desarrollo de la planta cuando la demanda de P está en su punto máximo, y proporcionan una fuente potencial de P residual disponible para cultivos posteriores.

Debido a la complejidad de los residuos ganaderos, es necesario evaluar el efecto que cada factor clave pueda tener en la cristalización del fosfato de magnesio y amonio. Es por ello que las investigaciones se deben centrar en los efectos de los factores de control del índice de saturación de la estruvita, como el valor de pH de la solución inicial, la concentración de magnesio, la concentración de fósforo, la temperatura de reacción, etc.

### 1.3 Objetivos

#### 1.3.1 Objetivo general

El objetivo general de presente trabajo de Tesis doctoral ha sido estudiar el proceso de recuperación de los nutrientes contenidos en efluentes procedentes de procesos de DA de residuos ganaderos y agroalimentarios, por cristalización como estruvita y su posterior utilización como biofertilizante de liberación lenta.

Este biofertilizante contendrá nutrientes para las plantas en una forma tal que retrasará su disponibilidad después de la aplicación, y la ajustará a las necesidades de las plantas, a lo largo de su ciclo vegetativo, ofreciendo importantes ventajas frente a los fertilizantes convencionales, como son: la disminución de la cantidad de trabajo destinado a realizar la fertilización, la reducción significativa de posibles pérdidas de nutrientes y una utilización del N y del P más eficiente de forma que en muchas ocasiones suponga un incremento del rendimiento de los cultivos.

#### 1.3.2 Objetivos específicos

El objetivo general engloba los siguientes objetivos técnicos específicos:

- Estudiar la influencia del pH y de las relaciones molares Mg/P y N/P, de las soluciones de efluentes, en la precipitación de estruvita.
- Estudio del efecto de la sobresaturación en la cristalización de la estruvita.
- Influencia del tipo de sal de Mg utilizada en la reacción de cristalización.
- Analizar las características de la estruvita formada, en cuanto a tamaño y forma, a partir de los análisis de tamaño de partícula y de la observación de cristales al microscopio.
- Estudiar la influencia de las características de los digestatos en la precipitación y recuperación de fósforo en forma de estruvita.

- Analizar el efecto de pretratamientos del digestato para mejorar la liberación del fósforo.
- Comparativa técnico-económica del proceso de tratamiento de digestatos por stripping con el de obtención de estruvita.
- Evaluación del comportamiento de la estruvita como fertilizante en comparación con fertilizantes tradicionales.
- Evaluación de la viabilidad técnica y económica de la posible implantación industrial del proceso.

## 1.4 Referencias bibliográficas

- Bernal, M. P. (2017). Grand challenges in waste management in agroecosystems. *Frontiers in Sustainable Food Systems*, 1, 1.
- Bridger, G. L., Salutsky, M. L., & Starostka, R. W. (1962). Micronutrient sources, metal ammonium phosphates as fertilizers. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 10(3), 181-188.
- European Biogas Association. (2020). Annual report 2019. Recuperado en abril de 2020 de: <https://www.europeanbiogas.eu/wp-content/uploads/2020/01/EBA-AR-2019-digital-version.pdf>
- Eurostat (2019). Agricultural production - livestock and meat. Recuperado en abril de 2020 de: [https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=Agricultural\\_production\\_-\\_livestock\\_and\\_meat](https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=Agricultural_production_-_livestock_and_meat)
- Johnston, A. E., & Richards, I. R. (2003). Effectiveness of different precipitated phosphates as phosphorus sources for plants. *Soil Use and Management*, 19(1), 45-49.
- Le Corre, K. S., Valsami-Jones, E., Hobbs, P., & Parsons, S. A. (2009). Phosphorus recovery from wastewater by struvite crystallization: A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 39(6), 433-477.
- Rahman, M. M., Liu, Y., Kwag, J. H., & Ra, C. (2011). Recovery of struvite from animal wastewater and its nutrient leaching loss in soil. *Journal of Hazardous Materials*, 186(2-3), 2026-2030.
- Rahman, M. M., Salleh, M. A. M., Rashid, U., Ahsan, A., Hossain, M. M., & Ra, C. S. (2014). Production of slow release crystal fertilizer from wastewaters through struvite crystallization—A review. *Arabian Journal of Chemistry*, 7(1), 139-155.
- Ryu, H. D., Lim, C. S., Kang, M. K., & Lee, S. I. (2012). Evaluation of struvite obtained from semiconductor wastewater as a fertilizer in cultivating Chinese cabbage. *Journal of Hazardous Materials*, 221, 248-255.
- Scarlat, N., Fahl, F., Dallemand, J. F., Monforti, F., & Motola, V. (2018). A spatial analysis of biogas potential from manure in Europe. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 94, 915-930.

- Shi, L., Simplicio, W. S., Wu, G., Hu, Z., Hu, H., & Zhan, X. (2018). Nutrient recovery from digestate of anaerobic digestion of livestock manure: A review. *Current Pollution Reports*, 4(2), 74-83.
- Talboys, P. J., Heppell, J., Roose, T., Healey, J. R., Jones, D. L., & Withers, P. J. (2016). Struvite: a slow-release fertiliser for sustainable phosphorus management?. *Plant and Soil*, 401(1-2), 109-123.
- Vaneeckhaute, C., Lebuf, V., Michels, E., Belia, E., Vanrolleghem, P. A., Tack, F. M., & Meers, E. (2017). Nutrient recovery from digestate: systematic technology review and product classification. *Waste and Biomass Valorization*, 8(1), 21-40.



## **2 INTRODUCCIÓN**

---





## Contenido

2	INTRODUCCIÓN.....	11
2.1	Recuperación de nutrientes .....	17
2.2	Nitrógeno y fósforo .....	18
2.2.1	Ciclo del nitrógeno.....	18
2.2.2	Ciclo del fósforo.....	19
2.2.3	Ciclos alterados de nitrógeno y fósforo.....	20
2.3	La importancia de la recuperación del fósforo para la agricultura .....	21
2.4	Métodos de recuperación del fósforo.....	22
2.5	Recuperación del fósforo y el nitrógeno a partir de digestato.....	23
2.5.1	Digestato .....	23
2.5.2	Características del digestato para su uso como fertilizante.....	23
2.5.2.1	Contenido en sólidos totales.....	24
2.5.2.2	Valor del pH.....	24
2.5.2.3	Contenido en nitrógeno .....	24
2.5.2.4	Contenido de fósforo .....	25
2.5.2.5	Impurezas y contaminantes .....	25
2.6	Procesamiento de digestato para la recuperación de nutrientes .....	26
2.6.1	Descripción general de las tecnologías de procesamiento de digestato .....	26
2.6.2	Factores más importantes para el procesamiento de digestato en la recuperación de nutrientes .....	27
2.6.2.1	Marco legal y estandarización del producto.....	28
2.6.2.2	Balace de nutrientes.....	29
2.6.2.3	Logística.....	29
2.6.3	Separación sólido-líquido.....	30
2.6.3.1	Prensa de husillo.....	31
2.6.3.2	Decantador centrífugo .....	31
2.6.3.3	Filtro de bandas.....	32
2.6.3.4	Centrífuga discontinua.....	32
2.6.3.5	Mejora en la eliminación de sólidos .....	33
2.6.3.5.1	Precipitación/Floculación.....	33
2.6.3.5.2	Flotación.....	34
2.6.3.5.3	Tamices y filtros .....	34
2.6.4	Procesamiento de la fracción sólida .....	35
2.6.4.1	Compostaje .....	35
2.6.4.2	Secado .....	35

2.6.5	Procesamiento de la fracción líquida del digestato .....	36
2.6.5.1	Recuperación de nitrógeno.....	36
2.6.5.1.1	Stripping de amoníaco.....	36
2.6.5.1.2	Intercambio iónico .....	37
2.6.5.1.3	Precipitación de estruvita.....	37
2.6.5.2	Concentración de nutrientes y purificación de agua.....	38
2.6.5.2.1	Tecnologías de membranas .....	38
2.6.5.2.2	Evaporación .....	38
2.7	Cristalización .....	40
2.7.1	Defectos cristalinos.....	41
2.7.2	Equilibrios de fase .....	41
2.7.2.1	Solubilidad.....	41
2.7.2.2	Modos de cristalización y precipitación .....	42
2.7.2.3	Sobresaturación .....	43
2.7.3	Nucleación.....	44
2.7.3.1	Nucleación primaria.....	44
2.7.3.1.1	Nucleación homogénea.....	44
2.7.3.1.2	Nucleación heterogénea.....	44
2.7.3.2	Nucleación secundaria .....	45
2.7.3.2.1	Nucleación de contacto .....	45
2.7.3.2.2	Nucleación verdadera.....	45
2.7.3.2.3	Nucleación inintencionada o falsa .....	45
2.7.4	Tipos de cristalizador.....	46
2.7.4.1	Tanque sin agitar.....	46
2.7.4.2	Tanque agitado.....	46
2.7.4.2.1	Cristalizador DTB .....	46
2.7.4.2.2	Cristalizador de circulación forzada .....	46
2.7.4.2.3	Cristalizador de lecho fluidizado de Oslo.....	47
2.7.5	Características de las partículas .....	47
2.7.6	Partículas individuales .....	47
2.7.6.1	Tamaño de las partículas .....	47
2.7.6.2	Dimensiones equivalentes .....	48
2.7.6.3	Forma de la partícula.....	48
2.7.6.4	Factores de forma .....	48
2.7.7	Distribución granulométrica de las partículas.....	49

2.7.7.1	Histograma de frecuencia.....	49
2.7.7.2	Fracción másica .....	50
2.7.7.3	Tamaño medio de partícula .....	51
2.7.7.3.1	Tamaño medio de la propiedad .....	51
2.7.7.3.2	Media del tamaño de la propiedad.....	51
2.7.7.4	Tamaño medio de las distribuciones.....	51
2.7.7.4.1	Peso (o volumen) tamaño medio ( $d_{wm}$ ) .....	51
2.7.7.4.2	Peso medio (o volumen) ( $d_{mw}$ ) .....	52
2.7.7.4.3	Tamaño medio de la superficie ( $d_{sm}$ ) .....	52
2.7.7.4.4	Tamaño medio de la superficie ( $d_{ms}$ ) .....	52
2.7.7.5	Superficie específica ( $S_p$ ).....	53
2.7.7.6	Coefficiente de variación (CV) .....	53
2.7.8	Técnicas para el dimensionamiento y la caracterización de partículas ..	53
2.7.8.1	Difracción láser.....	53
2.7.8.2	Tamizado.....	54
2.8	Estruvita .....	54
2.8.1	Características de la estruvita.....	55
2.8.2	Tecnologías de recuperación de estruvita a nivel industrial .....	56
2.8.2.1	Phospaq .....	57
2.8.2.2	Anphos .....	57
2.8.2.3	Nuresys .....	58
2.8.2.4	Phosnix.....	59
2.8.2.5	Ostara Pearl .....	60
2.8.2.6	Crystalactor .....	61
2.8.3	Factores económicos de la producción de estruvita.....	62
2.8.4	Beneficios ambientales del uso de la estruvita.....	63
2.8.5	Situación actual y perspectivas de las políticas europeas para el uso sostenible del fósforo.....	64
2.9	Referencias bibliográficas.....	65



## 2.1 Recuperación de nutrientes

En la actual transición a una Economía Circular, se ha convertido en un reto crítico cerrar al máximo los ciclos de nutrientes y migrar hacia una gestión de recursos más efectiva y sostenible, tanto desde una perspectiva económica como medioambiental (Puyol *et al.*, 2017).

La situación actual es clara: la demanda agrícola de fertilizantes minerales aumenta continuamente y esta dependencia de la agricultura de los fertilizantes minerales basados en reservas fósiles debe considerarse una amenaza muy grave para la futura seguridad alimentaria ganadera y humana. Según la FAO (2019), se estima que la demanda mundial de nutrientes totales para fertilizantes ( $N+P_2O_5+K_2O$ ) crecerá a un ritmo del 0,8 al 1,5 % anual, alcanzando los 201 Mt (previstos) para finales de 2022. Además, las estimaciones de las reservas de P son muy inciertas, pero sobre la base del crecimiento de la población y la demanda futura de nutrientes, se espera que el agotamiento se produzca en un corto período de tiempo.

A pesar de estas circunstancias, cada día se dispersan grandes cantidades de nutrientes en el medio ambiente, de forma controlada o incontrolada, a través de la eliminación de flujos de residuos. Además, la intensificación de la producción animal y los consiguientes excesos de estiércol, combinados con una limitada disponibilidad de tierras cultivables para la eliminación de residuos (estiércol, fangos, etc.) y el uso excesivo de fertilizantes minerales químicos, han dado lugar a una fertilización excesiva y a la acumulación de nutrientes en muchos suelos de todo el mundo. Estos hechos han causado con frecuencia contaminación ambiental (Foged *et al.*, 2012a).

Como consecuencia, está claro que se necesita un nuevo esfuerzo mundial para dibujar un nuevo escenario en el que la mejora de la eficiencia en el uso de nutrientes y, al mismo tiempo, las reducciones de las pérdidas de nutrientes proporcionen las bases para que una economía más ambientalmente sostenible produzca más alimentos y energía y reduzca al mismo tiempo el impacto ambiental.

Existen muchas opciones para mejorar el manejo de nutrientes. La agricultura es un sector clave en el que se debe actuar. Mejorar la eficiencia en el uso de nutrientes en la producción de cultivos y en la producción animal es una buena estrategia, ya que su objetivo es aumentar la producción mundial de alimentos, optimizar el uso de recursos externos y minimizar la contaminación ambiental debida a estas actividades (Moraine *et al.*, 2017).

En lo que se refiere a la producción animal, ésta se ha centrado tradicionalmente en pequeñas granjas familiares y se ha realizado a pequeña escala. Sin embargo, a medida que la demanda de productos de origen animal, como los huevos, la leche y la carne, ha aumentado en todo el mundo, la ganadería se ha ido separando gradualmente y la producción animal se ha vuelto más intensiva, especialmente en los países desarrollados. Esto ha llevado a una concentración geográfica de los sistemas de producción animal para vincular más estrechamente los componentes de alimentación, producción, transformación, distribución y comercialización, en particular para la producción de aves de corral y porcinos. En consecuencia, el número de animales en las granjas ha crecido, las granjas se han consolidado y la producción de estiércol ha aumentado, superando a menudo la capacidad de las tierras de cultivo cercanas para

reciclar eficientemente los nutrientes del estiércol. Esta aplicación excesiva de estiércol ha exacerbado los problemas en zonas vulnerables con la lixiviación de nitratos a las aguas subterráneas, las emisiones de amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) y óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ) a la atmósfera y la saturación de los suelos con P hasta el punto de que las pérdidas de P en el flujo superficial y la lixiviación son motivo de grave preocupación (Kuhn *et al.*, 2018).

En el grupo de acciones clave para los residuos y el reciclaje también hay varias oportunidades para optimizar la gestión de los nutrientes. Es necesario llevar a cabo el reciclaje de N y P de las corrientes residuales, como los sistemas de aguas residuales municipales, el estiércol o los efluentes industriales. Las tecnologías para hacerlo ya existen, pero no se aplican por igual en todo el mundo.

Hoy en día existen varias tecnologías disponibles, por ejemplo, para el tratamiento de aguas residuales y la recuperación de nutrientes; sin embargo, de todas estas tecnologías, solo un número limitado se utiliza plenamente a escala industrial. De hecho, la cantidad de nutrientes recuperados en Europa a partir de las aguas residuales representa solo un porcentaje mínimo del potencial de estas corrientes (Husgafvel *et al.*, 2016).

Uno de los mayores desafíos es, por lo tanto, implementar las tecnologías existentes, especialmente considerando la infraestructura que pueda ser necesaria, o rediseñando y mejorando los sistemas de tratamiento existentes (Foged *et al.*, 2012b).

## 2.2 Nitrógeno y fósforo

### 2.2.1 Ciclo del nitrógeno

El ciclo del N representa la circulación de este elemento en varias formas a través de la naturaleza. El N, un componente de las proteínas y los ácidos nucleicos, es esencial para la vida en la Tierra. Aunque el 78 %v de la atmósfera es gas nitrógeno ( $\text{N}_2$ ), este abundante reservorio existe en una forma inutilizable para la mayoría de los organismos. Sin embargo, a través de una serie de transformaciones microbianas, el N se pone a disposición de las plantas que, a su vez, en última instancia, sustentan toda la vida animal y vegetal (Mosier *et al.*, 2013). Las etapas de este ciclo, que no son totalmente secuenciales, se clasifican en las siguientes categorías: fijación de N, asimilación de N, amonificación, nitrificación y desnitrificación.

La fijación del N, en la que el gas nitrógeno se convierte en compuestos inorgánicos de nitrógeno, es realizada en su mayor parte (90 %) por ciertas bacterias y algas verde-azuladas. Una cantidad mucho menor de N libre se fija por medios abióticos (por ejemplo, rayos, radiación ultravioleta, equipos eléctricos...) y por conversión a amoníaco a través del proceso Haber-Bosch.

Los nitratos y el amoníaco resultantes de la fijación del nitrógeno se asimilan a los tejidos específicos de algas y plantas superiores. Los animales entonces ingieren estas algas y plantas, convirtiéndolas en sus propios compuestos corporales.

Los restos de todos los seres vivos y sus desechos son descompuestos por microorganismos en el proceso de amonificación, que produce amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) y amonio ( $\text{NH}_4^+$ ). En condiciones anaerobias o libres de oxígeno, pueden aparecer

productos putrefactos malolientes, pero también se convierten a amoníaco con el tiempo. El amoníaco puede salir del suelo o convertirse en otros compuestos de N, dependiendo en parte de las condiciones del suelo.

La nitrificación es un proceso llevado a cabo por bacterias nitrificantes y transforma el amoníaco del suelo en nitratos ( $\text{NO}_3^-$ ), que las plantas pueden incorporar a sus propios tejidos.

Los nitratos también son metabolizados por bacterias desnitrificantes, que son especialmente activas en suelos anaerobios encharcados. La acción de estas bacterias tiende a agotar los nitratos del suelo, formando nitrógeno atmosférico libre.

### 2.2.2 Ciclo del fósforo

El P es un elemento importante para todas las formas de vida. Como fosfato ( $\text{PO}_4^{3-}$ ), constituye una parte importante del marco estructural que mantiene unidos el ADN y el ARN. Los fosfatos también son un componente crítico del ATP (el portador de energía celular) ya que sirven como "liberadores" de energía para que los organismos la utilicen en la síntesis de proteínas o en el fortalecimiento muscular. Al igual que el calcio (Ca), el P es importante para los vertebrados, el 80 % del P se encuentra en los dientes y los huesos (Qureshi & Deeba, 2019).

Los ciclos de agua ( $\text{H}_2\text{O}$ ), carbono (C), nitrógeno y azufre (S) incluyen al menos una fase en la que el elemento se encuentra en estado gaseoso. El ciclo del P difiere de los otros ciclos biogeoquímicos importantes en que no incluye una fase gaseosa; aunque pueden llegar a la atmósfera pequeñas cantidades de ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), contribuyendo, en algunos casos, a la lluvia ácida. Muy poco P circula en la atmósfera porque a las temperaturas y presiones normales de la Tierra, el P y sus diversos compuestos no son gases. La mayor reserva de P se encuentra en la roca sedimentaria (Ruttenberg, 2003).

Es en estas rocas donde comienza el ciclo del P. Cuando llueve, los fosfatos se eliminan de las rocas y se distribuyen tanto en el suelo como en el agua (Figura 2-1). Las plantas absorben los iones de fosfato del suelo. Los fosfatos luego pasan de las plantas a los animales cuando los herbívoros comen plantas y los carnívoros comen plantas o herbívoros. Los fosfatos absorbidos por el tejido animal a través del consumo, regresan al suelo por medio de la excreción de orina y heces, así como de la descomposición final de plantas y animales después de la muerte.

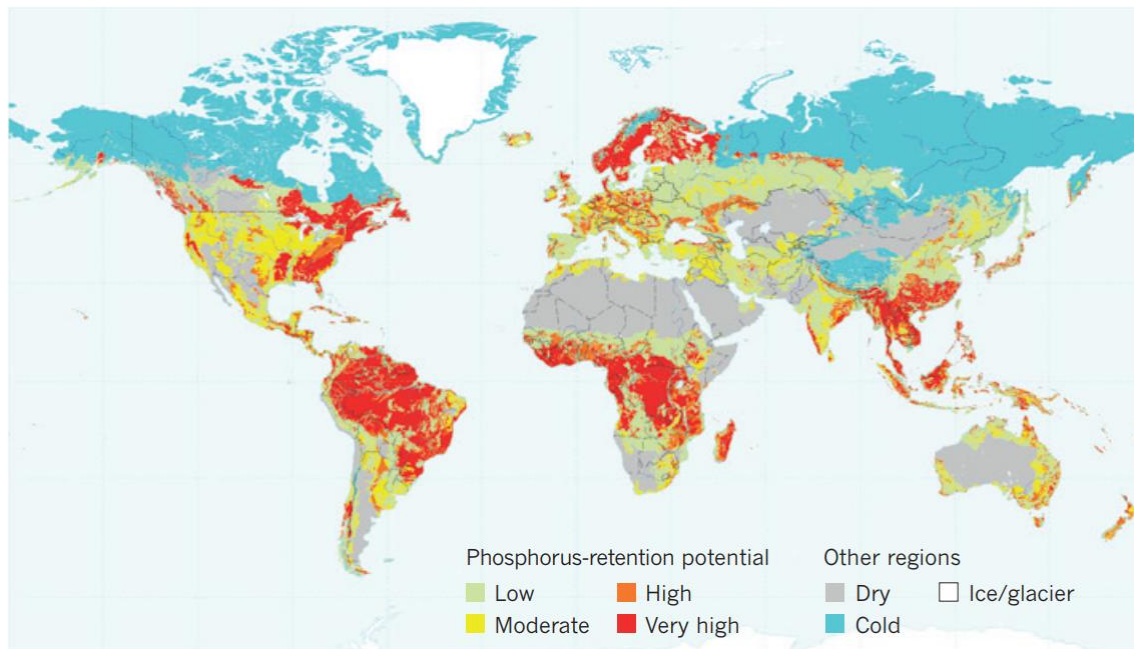


Figura 2-1. Capacidad de fijación de fósforo de los suelos agrícolas a nivel mundial (Fuente: Kochian, 2012)

El mismo proceso ocurre dentro del ecosistema acuático. El P no es altamente soluble, se une fuertemente a las moléculas del suelo, por lo tanto, llega al agua viajando con partículas de suelo de escorrentía. Los fosfatos también entran a las vías fluviales a través de la escorrentía de fertilizantes, filtración de aguas residuales, depósitos minerales naturales y desechos de otros procesos industriales. Estos fosfatos tienden a depositarse en los fondos oceánicos. A medida que se agitan los sedimentos, los fosfatos pueden volver a entrar en el ciclo del P, pero con mayor frecuencia son puestos a disposición de los organismos acuáticos al estar expuestos a través de la erosión. Las plantas acuáticas absorben el fosfato transmitido por el agua, que luego viaja a través de las sucesivas etapas de la cadena alimentaria acuática.

Aunque obviamente es beneficioso para muchos procesos biológicos, en las aguas superficiales una concentración excesiva de P se considera un contaminante. El fosfato estimula el crecimiento del plancton y de las plantas, favoreciendo a las especies de malezas sobre las demás. El crecimiento excesivo de estas plantas tiende a consumir grandes cantidades de oxígeno (O<sub>2</sub>) disuelto, asfixiando potencialmente a los peces y otros animales marinos, mientras que también bloquea la luz solar disponible para las especies que habitan en el fondo. Esto se conoce como eutrofización (Ngatia *et al.*, 2019).

### 2.2.3 Ciclos alterados de nitrógeno y fósforo

Debido a las actividades humanas los ciclos naturales de N y P han sido perturbados. Así, la cantidad de N en circulación se ha duplicado desde la revolución industrial y en el caso del P, se ha triplicado la cantidad disponible. La producción de fertilizantes minerales depende en gran medida de las energías no renovables y contribuye a la emisión global de gases de efecto invernadero de la agricultura. Para fabricar una tonelada de amoníaco que se utilizará posteriormente en la síntesis de fertilizantes se consumen 35 GJ de energía y supone unas emisiones de 2,34 t CO<sub>2</sub>eq/t NH<sub>3</sub>; además



la fabricación de un fertilizante como el nitrato de amonio genera huella ambiental de 7,99 kg CO<sub>2</sub>eq/kg N (Kool *et al.*, 2012).

Los seres humanos pueden alterar el ciclo del P de muchas maneras, incluyendo la tala de los bosques y el uso de fertilizantes agrícolas (Yuan *et al.*, 2018). Los ecosistemas de las masas forestales (como la selva tropical), con pocas o ninguna reserva de nutrientes en sus suelos, se apoyan principalmente en el reciclaje de nutrientes. A medida que el bosque es cortado y/o quemado, los nutrientes originalmente almacenados en plantas y rocas son rápidamente arrastrados por las fuertes lluvias, causando que la tierra se vuelva improductiva. La escorrentía agrícola proporciona gran parte del fosfato que se encuentra en las vías fluviales. Los cultivos a menudo no pueden absorber todo el fertilizante de los suelos, lo que provoca un exceso de escorrentía de fertilizantes y un aumento de los niveles de fosfato en los ríos y otras masas de agua. Durante un tiempo, el uso de detergentes contribuyó a concentraciones significativas de fosfatos en ríos, lagos y arroyos, pero la mayoría de los detergentes ya no incluyen el P como ingrediente.

Por todo ello, la recuperación de nutrientes es un tema prioritario a abordar tanto en Europa como en todo el mundo. Una proporción importante de nutrientes que se originan en el sistema de producción de alimentos fluye al medio ambiente como contaminantes atmosféricos y acuáticos. La perturbación de los ciclos naturales de P y el uso ineficiente de éste generan enormes flujos de residuos y productos tóxicos que están dando lugar a problemas industriales, económicos y sociales.

### 2.3 La importancia de la recuperación del fósforo para la agricultura

La agricultura industrial moderna depende de las entradas continuas de P extraído no renovable. Las reservas de roca de fosfato utilizadas para fabricar fertilizantes son finitas, y existe preocupación ya que están en peligro de agotamiento. El P es un recurso esencial, no renovable e irremplazable (solo un 2 % de las aplicaciones tienen un sustituto viable) como materia prima de nutrientes esenciales para sostener la agricultura de una manera competitiva. Los riesgos político-económicos amenazan la seguridad del suministro de fosfatos de la UE, ya que la demanda de P se importa casi por completo desde Marruecos, Túnez, la región de Jordania y desde Rusia (Figura 2-2). Los fertilizantes inorgánicos convencionales, que dominan el mercado de fertilizantes, se extraen y se fabrican a partir de roca fosfórica con alto contenido de cadmio (Cd) y uranio (U), una materia prima crítica (Critical Raw Material, CRM), estando en línea con el consumo indeseable de recursos y el modelo de Economía Lineal insostenible (Kratz *et al.*, 2016).

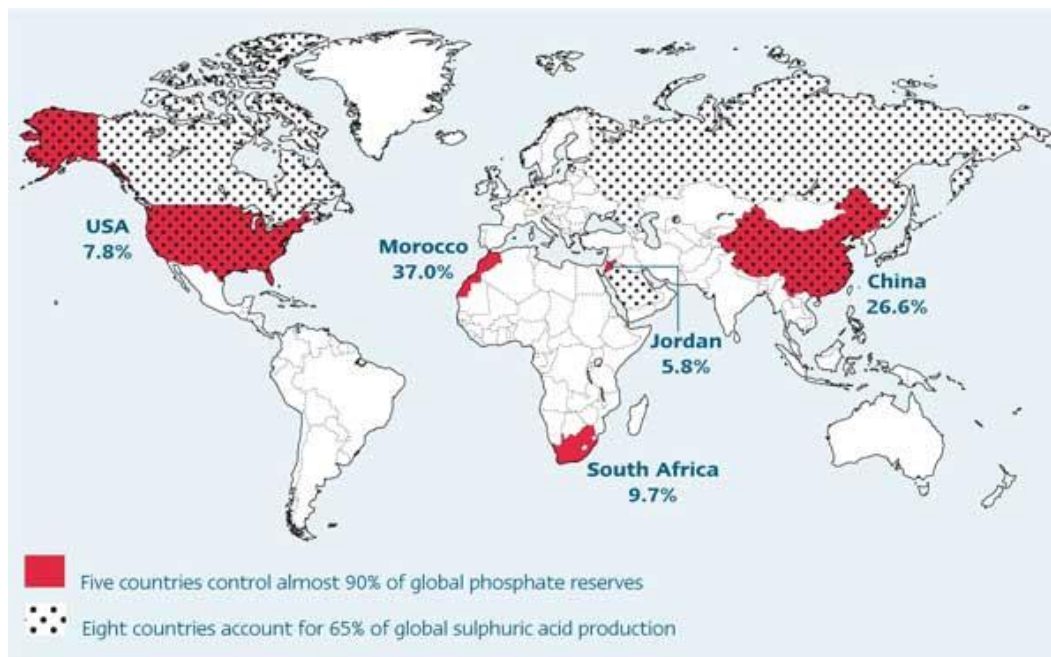


Figura 2-2. Reservas mundiales de fósforo (The Broker, 2009)

La lista, elaborada por la UE, de CRM deja patente la gran importancia económica que supone para la propia UE las CRMs, así como el alto riesgo asociado a su suministro. Las rocas de fosfato se enumeran en la lista de CRM (COM (2014) 297 final) (European Commission–Enterprise and Industry, 2014) y el P se encuentra en el centro de las acciones de la UE para mejorar su uso sostenible. El mineral de P como CRM es crucial para la seguridad de Europa en el suministro de alimentos y la economía, y esencial para mantener y mejorar nuestra calidad de vida.

Por otra parte, la mayoría de los depósitos de roca de fosfato son de origen sedimentario y con altos niveles de Cd y otros PTEs, incluido el U, con origen ígneo. Con los procesos actuales, la eliminación de Cd aumenta significativamente el coste del fertilizante fosfatado. La cantidad de Cd contenida en un fertilizante de fosfato depende de la fuente de la roca que se utilizó para fabricarlo (varía de casi cero a más de 300 mg de Cd/kg de  $P_2O_5$ ). El contenido promedio de U de la roca fosfatada es superior a 300 mg U/kg  $P_2O_5$  (Ohtake & Tsuneda, 2019). Con los procesos actuales, gran parte del Cd de la roca pasa a los fertilizantes fosfatados. La acumulación de Cd y U en los suelos debido al uso de fertilizante de P genera preocupaciones sobre la salud humana y el daño ambiental (Bigalke *et al.*, 2017; de Ridder *et al.*, 2012). Las principales fuentes antropogénicas de Cd en los suelos cultivados son los fertilizantes de P. Las plantas absorben y bioacumulan fácilmente el Cd y otros PTEs del suelo y pueden concentrarse en todas las partes de la planta.

## 2.4 Métodos de recuperación del fósforo

De forma general, el P puede ser recuperado tanto de los residuos ganaderos como de las aguas residuales. De acuerdo con Sarvajayakesavalu *et al.* (2018), el P puede recuperarse de la fase líquida del residuo, del fango debido a su concentración o de la ceniza del propio fango.

Los métodos más sencillos de recuperación de P es el uso directo de los fangos activos o de los digestatos como fertilizante o su compostaje (Cordell *et al.*, 2011). Sin embargo, solo el transporte y la gestión del residuo, el cual presenta una alta humedad (generalmente más del 50 %), puede generar entre el 25 y el 65 % del coste total de funcionamiento de una planta de tratamiento (Li *et al.*, 2014; Xie *et al.*, 2011). Al mismo tiempo, los residuos, sobre todo en el caso de fangos de depuradora, pueden contener cantidades significativas de contaminantes orgánicos potencialmente peligrosos (por ejemplo, hidrocarburos aromáticos) y PTEs. Las regulaciones legales que restringen el uso de estos residuos como fertilizantes son cada vez más estrictas, especialmente las que definen las concentraciones máximas permitidas de PTEs en los residuos que se vierten al suelo (Suciu *et al.*, 2015; Tarayre *et al.*, 2016; Zhou *et al.*, 2016). Por esta razón, las tecnologías para el tratamiento de residuos para la recuperación indirecta de P son cada vez más populares. Así pues, existen varias tecnologías para recuperar el P de residuos líquidos, como la precipitación química, la eliminación biológica del P y la cristalización. En cuanto a la recuperación a partir de residuos sólidos, las prácticas más comunes son los procesos como la digestión, la precipitación y la acidificación. Además, para recuperar el P de las cenizas de los residuos, se pueden utilizar procesos termoquímicos y procesos termomecánicos (Desmidt *et al.*, 2015; Kleemann *et al.*, 2017).

## 2.5 Recuperación del fósforo y el nitrógeno a partir de digestato

### 2.5.1 Digestato

El digestato es un producto que se obtiene en proceso de DA, además del biogás. Se trata del efluente o sustrato digerido que se elimina del reactor de la DA (digestor) después de la recuperación del biogás. Aunque, de forma general, el digestato es normalmente líquido, en ocasiones puede tener una naturaleza semi-sólida, esto último suele suceder cuando el digestor presenta un grado de humedad bajo. En el proceso de obtención de biogás, el sustrato, que puede ser una mezcla de diversos sustratos (co-digestión) o un monosustrato puro, se retiene dentro del digestor durante varias semanas. Durante ese tiempo, se descompone secuencialmente por una variedad de microorganismos a través de un complejo proceso bioquímico en ausencia de O<sub>2</sub> (condiciones anaerobias). Finalmente, el sustrato digerido se elimina del digestor como digestato y se almacena. Lo que hace que el digestato sea un producto interesante es su excelente calidad como fertilizante vegetal, basado en un rico contenido en macronutrientes para las plantas que incluyen N, P, K y S, diversos micronutrientes además de materia orgánica (Drosg *et al.*, 2015).

### 2.5.2 Características del digestato para su uso como fertilizante

Los sustratos tradicionales para la DA son subproductos agroganaderos (purines), residuos orgánicos (residuos alimentarios, residuos orgánicos municipales, etc.), cultivos energéticos (maíz, remolacha azucarera, hierba) o subproductos de la industria alimentaria y agrícola (subproductos animales de los mataderos, residuo industria cervecera, etc.) (Hidalgo *et al.*, 2015). Además, recientemente, se han comenzado a utilizar residuos de las industrias de bioetanol y biodiesel (Zahedi *et al.* 2018).

Las características fisicoquímicas del digestato varían, dependiendo en gran medida de la naturaleza y composición de los sustratos, así como de los parámetros operacionales del proceso de DA. Según la información proporcionada por numerosos autores (Fouda, 2011; Möller & Müller, 2012; Risberg *et al.*, 2017; Tambone *et al.*, 2010; Zirkler *et al.*, 2014), el digestato generalmente tiene menor contenido en sólidos totales (ST) y carbono orgánico total (COT), menor proporción de carbono a nitrógeno (C/N) y menor viscosidad que los purines. Por el contrario, el valor del pH y la proporción de  $\text{NH}_4^+$  son más altos en el digestato.

A continuación, se detallan algunos parámetros relevantes del digestato que influyen en su calidad como fertilizante.

#### 2.5.2.1 Contenido en sólidos totales

El contenido de ST (o materia seca) disminuye durante la DA, por lo que el digestato puede contener entre el 50 y 80 %p/p menos de ST en comparación con el sustrato entrante (ARBOR, 2013; Masih-Das & Tao, 2018). El contenido de ST del digestato depende principalmente del contenido inicial de ST del sustrato (entre 3-15 %p/p ST para DA en estado húmedo y hasta 30 %p/p ST para DA con bajo índice de humedad), así como, del contenido de materia orgánica digerible. En general, los materiales leñosos que contienen cantidades relativamente grandes de lignina tienen una digestibilidad muy baja, mientras que sustratos que contengan grasas, azúcares y alcoholes tienen una digestibilidad muy alta. Hasta el 70 %p/p del contenido de ST del digestato puede ser orgánico, representado por sólidos volátiles (SV). Esto implica que la aplicación de digestato en los suelos tiene el potencial de mejorar la estructura del suelo a través de la adición de materia orgánica inerte y fibras (principalmente lignocelulosa), lo que contribuye a la formación de humus a medio y largo plazo.

#### 2.5.2.2 Valor del pH

Normalmente el valor de pH del digestato fresco suele ser superior al valor del purín. El valor medio del digestato suele estar comprendido entre 7,5 y 8,0; mientras que el pH del purín está más próximo a 7,0 (ARBOR, 2013). Si bien, las características del sustrato pueden influir en el pH del digestato, el mayor peso suele recaer en la bioquímica del proceso de DA (ARBOR, 2013; WRAP, 2012). Así, la formación de carbonatos ( $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ), el desprendimiento de  $\text{CO}_2$ , el consumo de ácidos grasos volátiles (AGV) durante la DA o las concentraciones de cationes básicos como  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{K}^+$ , son condicionantes que fomentan el aumento del pH (ARBOR, 2013). Sin embargo, la precipitación de carbonatos como la calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) y los fosfatos de hierro contribuyen a la disminución del pH (Hjorth *et al.*, 2010).

El valor pH en el digestato es un factor importante, ya que, un valor elevado de pH, es indicativo de una baja carga orgánica (debido a la degradación de los AGV), lo que reduce las emisiones de olores; pero, por el contrario, provocará un aumento en el grado de volatilización del nitrógeno en forma de amoníaco.

#### 2.5.2.3 Contenido en nitrógeno

La mayor parte del N contenido en el digestato se encuentra en forma amoniacal, es decir, como  $\text{NH}_4^+$ . Esto es debido a que, durante el proceso de DA, el N orgánico se degrada a  $\text{NH}_4^+$ . El contenido en  $\text{NH}_4^+$  del digestato es un indicativo de las propiedades agronómicas de éste, ya que el  $\text{NH}_4^+$  está inmediatamente biodisponible para el

crecimiento de las plantas. Lógicamente, el contenido de  $\text{NH}_4^+$  en el digestato está directamente relacionado con el contenido total de N en el sustrato. Como el purín de cerdo tiene un mayor contenido de N y  $\text{NH}_4^+$  que el purín de vaca, esto se reflejará directamente en la composición del digestato dominado por dichos sustratos (Fouda, 2011). Sin embargo, las concentraciones de N en las plantas DA en las que se codigieren residuos orgánicos, presentan una gran variación, debido a las distintas concentraciones de N que presentarán los respectivos sustratos. Además, debido al efecto de dilución, parámetros del proceso de DA, tales como la cantidad de agua fresca introducida y el grado de recirculación pueden influir en las concentraciones totales de N.

### 2.5.2.4 *Contenido de fósforo*

El contenido de P del digestato se suele expresar como P total (PT) o como equivalentes de fosfato. El proceso de DA no afecta al contenido de fosfato en el digestato, por tanto, es completamente dependiente del contenido en el sustrato. Sin embargo, al co-digerir sustratos con alto contenido en fosfato (como el purín de cerdo) con sustratos con bajo contenido en fosfato, se reducirá el contenido de fosfato en el digestato producido debido a una dilución simple (ARBOR, 2013).

### 2.5.2.5 *Impurezas y contaminantes*

La presencia de impurezas y contaminantes en el digestato, ya sean de naturaleza física, química o biológica, tiene una relación directa con su concentración en los sustratos originales. Hasta cierto punto, los contaminantes biológicos (patógenos) pueden degradarse de forma efectiva durante el proceso de DA (esto depende de la temperatura del proceso y del tiempo de residencia dentro del digestor). Según Angelidaki & Ellegaard (2003), el tratamiento termófilo a una temperatura de al menos 52 °C y un tiempo mínimo de residencia de 10 h corresponde a un saneamiento controlado a 70 °C durante 1 h. La mayoría de los patógenos problemáticos se eliminan bajo estas condiciones. Sin embargo, este no es el caso para los contaminantes físicos (trozos de materiales inertes), así como de los contaminantes químicos (elementos potencialmente tóxicos (PTEs) y contaminantes orgánicos persistentes (POPs)), que son capaces de pasar por el proceso de DA sin ser afectados. La presencia de cualquier tipo de impurezas en el digestato es un riesgo ambiental potencial y tiene un impacto negativo en su calidad e idoneidad para ser utilizado como fertilizante, así como en la aceptación del producto por parte de los agricultores (Al Seadi & Lukehurst, 2012). La selección cuidadosa de sustratos "limpios" o el acondicionamiento de los sustratos antes de la DA es, por tanto, la forma más sostenible de evitar que las impurezas y contaminantes terminen en el digestato. Existen estándares de calidad, sistemas nacionales de certificación y listas positivas de sustratos ya adoptados en varios países, con el objetivo de garantizar que solo el digestato de alta calidad se certifique como materia prima para fertilizante (Al Seadi & Lukehurst, 2012). Los resultados de investigaciones llevadas a cabo por Muhmood *et al.* (2018) y Tang *et al.* (2019) indican que la concentración de PTEs en el P recuperado como mineral de estruvita es muchas veces inferior a los valores umbral permitidos por la legislación para los fertilizantes. La explicación es que los contaminantes presentes en el residuo utilizado como materia prima, como los PTEs y los POPs, no están involucrados en el proceso de cristalización de la estruvita. Por lo tanto, solo pueden aparecer en el producto de estruvita en cantidades ínfimas.



## 2.6 Procesamiento de digestato para la recuperación de nutrientes

Hasta hace poco, el objetivo del procesamiento del digestato era producir un biofertilizante estandarizado (sólido o líquido), en el que se mejorara la calidad y comerciabilidad del residuo de la DA. Sin embargo, debido a las restricciones de su aplicación directa, el procesamiento de digestato también se puede abordar desde el punto de vista del tratamiento éste. Este enfoque es similar al tratamiento de aguas residuales, donde los nutrientes y la materia orgánica del efluente se eliminan para permitir la descarga al sistema de alcantarillado o a una planta de tratamiento de aguas residuales (Shi *et al.*, 2018).

### 2.6.1 Descripción general de las tecnologías de procesamiento de digestato

Si bien en el apartado 2.4 se han enumerado, de forma general, las tecnologías más frecuentes para la recuperación de P a partir de residuos ganaderos y aguas residuales, es necesario llevar a cabo una revisión algo más amplia de las principales tecnologías para la recuperación del N y el P del digestato procedente de la DA de residuos agroganaderos (motivo principal de estudio de este trabajo).

El procesamiento de digestato implica la aplicación de diferentes tecnologías. Estas tecnologías son en su mayoría comparables a las tecnologías existentes de procesamiento de purines, tratamiento de fangos y tratamiento de aguas residuales. El procesamiento de digestato puede ser parcial, principalmente con el propósito de reducir el volumen, o puede ser completo, refinando el digestato a, por ejemplo, una corriente líquida purificada y una fracción sólida (que suele ser usada como biofertilizante) (Flotats *et al.*, 2011).

El primer paso en el procesamiento de digestato es separar la fase sólida de la fase líquida.

Como se ilustra en la Figura 2-3, actualmente se están aplicando una amplia gama de tecnologías para el procesamiento de digestato. El enfoque más frecuente es la separación sólido-líquido del digestato, donde, dependiendo de la consistencia del digestato, se aplican con mayor frecuencia el prensado o la centrifugación.

Una vez separadas las fases, la fracción sólida puede aplicarse directamente como biofertilizante en agricultura (dependiendo de su estabilización y concentración de nutrientes). En el caso de que no sea posible su aplicación directa puede someterse a diversos procesos como el compostaje o una concentración por secado o evaporación (esta alternativa suele ser viable cuando se puede utilizar el exceso de calor generado en la unidad de cogeneración de la planta de biogás). En línea con la evaporación o el secado de la fracción sólida del digestato, se pueden considerar métodos termoquímicos (pirólisis o gasificación), mediante los que se pueden obtener biochar o cenizas enriquecidas con P u otros nutrientes. Para mejorar la separación sólido-líquido, se pueden agregar agentes de floculación o precipitación.

En lo que respecta a los nutrientes contenidos en la fase líquida del digestato, estos pueden ser recuperados por diversas tecnologías. Las tecnologías de membranas, son muy costosas, pero, además de aislar los nutrientes, permite obtener un efluente final

de alta calidad. El stripping permite recuperar el N del efluente líquido mediante su desorción en una torre de relleno como amoníaco en forma gaseosa y su posterior absorción en un medio ácido, produciendo sulfato de amonio. Por otra parte, la precipitación mediante cristalización, recupera el N y P de la fase líquida del digestato, dando lugar a una sal que puede ser utilizada como fertilizante de liberación lenta. Otras tecnologías que también se aplican incluyen el intercambio iónico, procesos biológicos aerobios, etc.

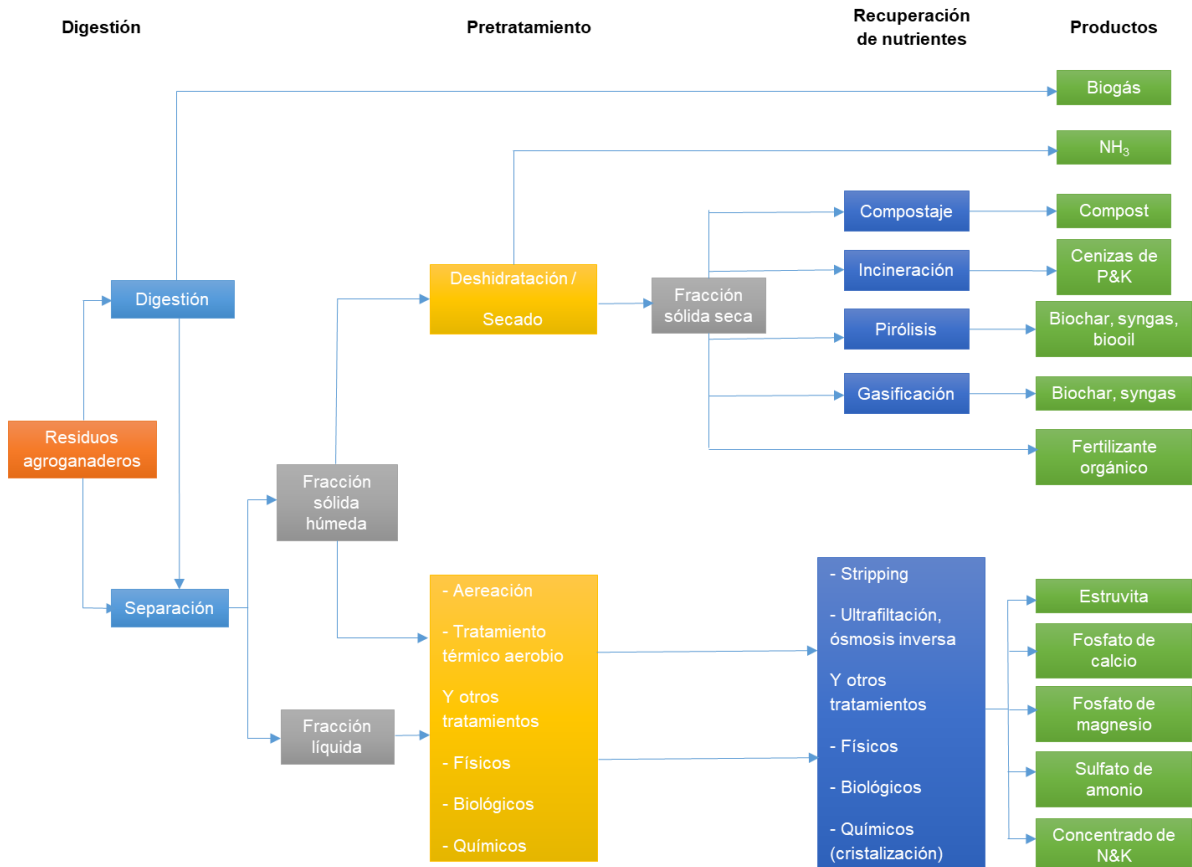


Figura 2-3. Tecnologías más destacadas para el procesamiento de digestato (Adaptado de: Schoumans et al., 2015)

### 2.6.2 Factores más importantes para el procesamiento de digestato en la recuperación de nutrientes

El digestato puede ser utilizado de forma directa como fertilizante en actividades agrícolas. Sin embargo, esta opción no suele ser la recomendable, ya que puede dar lugar a una sobrefertilización, a la volatilización del N en forma amoníaco y a la pérdida de nutrientes a las masas de aguas cercanas, lo que puede causar eutrofización. Además, puede causar contaminación química (PTEs), biológica (patógenos) o física (por ejemplo, plásticos), lo que reduce la productividad de los cultivos a largo plazo del suelo.

Por otra parte, la aplicación directa del digestato depende de la etapa de crecimiento del cultivo, del tipo de suelo y de la época del año (no se aplica en los meses de invierno ni en condiciones climáticas adversas). Por lo tanto, el digestato necesita ser almacenado, lo que provocaría un aumento de los costes, así como la emisión gases de efecto invernadero.

Los problemas ambientales, de almacenamiento y de sobrefertilización podrían solucionarse mediante el transporte del digestato a largas distancias, pero su alta humedad no lo hace una opción rentable, ya que, los nutrientes se encuentran muy diluidos y no son competitivos con los fertilizantes tradicionales.

Por todo ello, la aplicación de tecnologías para recuperar los nutrientes del digestato, para su posterior uso eficiente, se antoja la única solución viable tanto económica como ambientalmente.

#### *2.6.2.1 Marco legal y estandarización del producto*

Las políticas a todos los niveles, ya sean nacionales o internacionales, desempeñan un papel fundamental en la promoción de una gestión adecuada de los nutrientes. Sin embargo, es necesario superar las prácticas tradicionales y desarrollar nuevos modelos e instrumentos para alcanzar los objetivos de la nueva política de nutrientes. Debido a la compleja cadena de causas y efectos en la gestión de nutrientes, junto con la gran diversidad de mercados, culturas, agentes sociales y organizaciones, no es de extrañar que los mismos instrumentos políticos puedan tener resultados diferentes según el país o la región donde se apliquen. Las políticas actuales relacionadas con los nutrientes, especialmente el N y el P, difieren de una región del mundo a otra, pero lo que está claro es que existe una necesidad común de mejorar la eficiencia en el uso de los nutrientes en toda la cadena para poder producir más alimentos con menos contaminación, menos energía y menos demanda de nutrientes.

En el caso de Europa, las condiciones para el uso de fertilizantes han sido armonizadas, de forma parcial, por el Reglamento (CE) N° 2003/2003 del Parlamento Europeo y del Consejo y sus posteriores modificaciones. Este Reglamento cubre, casi exclusivamente, los fertilizantes basados en materiales inorgánicos tanto extraídos de las minas o producidos químicamente. Pero para cumplir con los principios de la Economía Circular, también sería necesario utilizar materiales reciclados u orgánicos con fines de fertilización (como es el caso del digestato). En la actualidad, se encuentra en proceso de redacción una Propuesta de Reglamento del Parlamento Europeo y del Consejo por el que se establecen disposiciones relativas a la comercialización de los productos fertilizantes con el mercado CE y se modifican los Reglamentos (CE) n.º 1069/2009 y (CE) n.º 1107/2009. Este nuevo Reglamento busca condiciones armonizadas para hacer fertilizantes a partir de tales materiales reciclados u orgánicos disponibles en todo el mercado interno de la UE.

Así pues, una legislación que fomente la utilización y estandarización de productos fertilizantes obtenidos a partir de materiales reciclados u orgánicos facilitará el desarrollo y comercialización de éstos. Debe enfatizarse que estas barreras inducidas por el consumidor a menudo no se basan en parámetros cuantificables, sino en la actitud social hacia el residuo y su heterogeneidad inherente.

En lo que respecta al uso agrícola del digestato, actualmente en el caso España, se contempla en el Real Decreto 506/2013, de 28 de junio, sobre productos fertilizantes.



2.6.2.2 *Balace de nutrientes*

En la Figura 2-4 se muestra la situación del balance de nutrientes prevista para 2020 en diferentes regiones, calculada como la diferencia entre la oferta y la demanda de fertilizantes. Como puede observarse de forma clara, el uso de nutrientes está desequilibrado, produciendo importantes problemas ambientales, económicos y de salud. En los países en desarrollo, incluidos el África subsahariana y grandes zonas de América Latina, solo una minoría de agricultores utiliza fertilizantes sintéticos (comerciales), mientras que la mayoría produce a nivel de subsistencia basándose en la rotación de cultivos y el reciclaje de residuos de cultivos, excrementos de animales y residuos orgánicos. Por otra parte, en todo el mundo desarrollado, y también en regiones de rápido desarrollo como el Asia oriental y meridional, existe el problema del uso desproporcionado de nutrientes que genera consecuencias incontroladas.

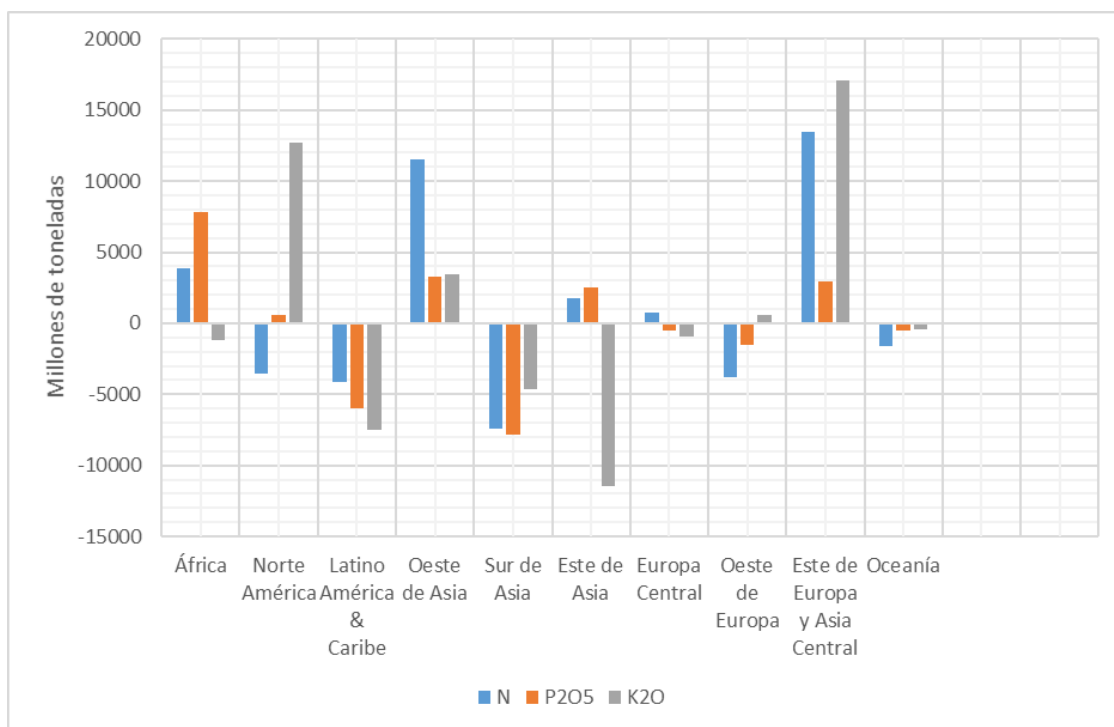


Figura 2-4. Previsión por región del balance de N, P y K para 2022 (Adaptado de: FAO, 2019)

Según se menciona en el apartado 2.3, las reservas naturales de fosfatos se concentran en determinadas áreas del mundo y se extraen a través de actividades mineras, con el K ocurre un problema similar. Dependiendo de los autores, se estima que los recursos fácilmente extraíbles de P se habrán agotado para fines de este siglo (Neset & Cordell, 2012) o en los próximos 300 años (Cordell & White, 2011), mientras que la demanda mundial de nutrientes aumentará continuamente, creando un desequilibrio entre la disponibilidad y la demanda, con el consecuente incremento de los precios de los nutrientes esenciales de las plantas (Vaneckhaute *et al.*, 2013). Por lo tanto, una gestión adecuada de los nutrientes contenidos en el digestato contribuirá a un equilibrio en el balance de nutrientes y a una estabilización de sus precios.

2.6.2.3 *Logística*

La influencia de la logística del digestato para su aplicación directa es muy importante debido a sus altos costes asociados. Los principales parámetros que influyen en la

logística del digestato son: el tipo de tratamiento previo al que debe someterse antes de su aplicación, la capacidad de almacenamiento, el medio de transporte, la distancia desde la planta de DA hasta el lugar de utilización del digestato y los costes de aplicación de éste.

Según Bojesen *et al.* (2014), para las plantas de DA de pequeña a mediana escala, el transporte de sustrato y digestato puede representar aproximadamente el 33 % de los costes totales de producción de biogás lo que hace que la minimización del transporte sea un criterio crucial en la reducción de costes. Así, el transporte del digestato para su aplicación directa solo es recomendable para un radio máximo de 15 km, alrededor de la planta de DA (Epp *et al.*, 2008).

Se pueden obtener ahorros importantes en los costes de transporte para los agricultores asociados con una planta de DA, si la propia planta incluyese un sistema de tratamiento del digestato (como es el caso de una planta de producción de estruvita).

### 2.6.3 Separación sólido-líquido

La separación sólido-líquido es el primer paso más frecuente en el procesamiento de digestato. En muy pocos casos, el digestato fresco se procesa sin una etapa previa de separación sólido-líquido (por ejemplo, secado del digestato fresco). Para establecer el mejor proceso de separación sólido-líquido, se debe buscar la tecnología correcta (o combinación de tecnologías) para una separación de la fracción sólida eficiente, pero a la vez rentable. El grado correcto de separación de la fracción sólida del digestato es esencial para llevar a cabo un tratamiento posterior.

En la Tabla 2-1 se presentan los rangos de distribución típicos de los constituyentes principales entre la fracción sólida y la fracción líquida del digestato, dependiendo de la eficiencia. La fracción sólida separada se puede aplicar directamente para fines agrícolas con la ventaja de tener unos costes de transporte considerablemente inferiores debido a la reducción del contenido en agua. Otra ventaja es que la fracción sólida se puede almacenar en condiciones mucho más simples. Como alternativa a la aplicación directa a la tierra, se puede lograr una mayor estabilización y transformación en un producto comercializable a través del secado o compostaje. Típicamente, los productos sólidos finales obtenidos se usan como biofertilizante. Otra aplicación, como la producción de pelets para calefacción, actualmente se encuentra en estudio ya que no se ha dado solución al alto contenido de N y al aumento asociado de las emisiones de óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>).

*Tabla 2-1. Distribución de los constituyentes principales del digestato después de la separación sólido-líquido (Adaptado de: Guilayn *et al.*, 2019)*

Fracción	Grado de distribución (%p/p)								
	Masa	SV	NT	NH <sub>4</sub> -N	P	K	S	Ca	Mg
<b>Fracción sólida</b>	10-29	55-83	15-87	15-38	30-84	9-50	16-92	20-92	26-98
<b>Fracción líquida</b>	71-90	17-65	13-85	62-85	16-70	50-91	8-84	8-80	2-74

La fracción principal que se deriva de la etapa de separación es la fracción líquida. Dependiendo de las características del digestato inicial y de la eficacia de la eliminación de sólidos, su composición está sujeta a una gran variación. Frecuentemente, parte de

la fracción líquida se recircula en la planta de DA para ajustar la concentración de materia seca del sustrato de entrada. Para la fracción líquida restante, existe una variedad de opciones de recuperación y tratamiento. El caso más simple es su aplicación directa en tierras agrícolas. Sin embargo, se puede aplicar un tratamiento adicional con el objetivo de reducir el volumen y recuperar los nutrientes. En la mayoría de los casos, la separación inicial y los tratamientos adicionales se lograrán a través de un proceso con varias etapas.

### 2.6.3.1 Prensa de husillo

Los separadores de prensa de husillo se usan a menudo si el digestato tiene un alto contenido en fibra (Drosg *et al.*, 2015). En este método, un husillo presiona las fibras contra un tamiz cilíndrico y la fracción líquida del digestato abandona el separador a través del tamiz. Debido a que el husillo tiene un diámetro creciente, la presión aumenta a medida que las fibras avanzan a lo largo del separador. Finalmente, la fracción sólida (que contiene las fibras) sale al extremo del separador, donde la resistencia se puede ajustar mecánicamente. El grado de separación puede verse influido por el tamaño de malla del tamiz, por lo que las partículas más pequeñas (diámetros entre 0,5-1,0 mm) permanecen en el líquido.

A diferencia de los decantadores centrífugos, los separadores de prensa de husillo no pueden separar partículas pequeñas del digestato. Si el digestato contiene principalmente fibras, la cantidad de fracción sólida que se acumulará dependerá del contenido de materia seca del digestato.

Guilayn *et al.* (2019) recopilaron la eficiencia de separación de diferentes compuestos en el digestato. Las ventajas de un separador de prensa de husillo en comparación con los decantadores centrífugos son los bajos costes de inversión (aproximadamente 20.000 € para una planta de DA de 500 kWe, Bauer *et al.*, 2009) y bajo consumo de energía (0,4-0,5 kWh/m<sup>3</sup>, Drosg *et al.*, 2015).

Con respecto a la distribución de nutrientes, la Tabla 2-2 muestra el porcentaje de nutrientes en la fase sólida, en función del grado de separación de sólidos por medio de una prensa de husillo, basándose en datos obtenidos de diferentes plantas de DA.

Tabla 2-2. Grado de separación de los sólidos y nutrientes en el digestato mediante prensa de husillo (Adaptado de: Guilayn *et al.*, 2019)

Fracción	Grado de separación (%p/p)						
	Materia seca	SV	NT	Norg	NH <sub>4</sub> -N	P	K
Fracción sólida	34,0	38,0	12,0	20,0	8,0	26,0	9,0
Fracción líquida	66,0	62,0	88,0	80,0	92,0	74,0	91,0

### 2.6.3.2 Decantador centrífugo

Los decantadores centrífugos se utilizan con frecuencia en el procesamiento de digestato. Concretamente, se usan para separar partículas pequeñas y coloides del digestato. Además, se pueden usar para separar la mayor parte del P contenido en el digestato con la fracción sólida (Guilayn *et al.*, 2019). Hoy en día, existen varias marcas comerciales de decantadores centrífugos que se usan para la separación de digestato, con rendimientos muy similares. El digestato se introduce al decantador a través de una

entrada central y a continuación se alimenta al centro de éste. Las partículas son separadas por la fuerza centrífuga. El rendimiento de separación depende del tamaño y la forma de la partícula, la diferencia de densidad entre las partículas y el fluido, así como de la viscosidad de éste. Las partículas separadas se acumulan en las paredes del cilindro y son transportadas y comprimidas por un husillo. La fracción sólida abandona el decantador por la salida final, mientras que el líquido clarificado sale por otra de las salidas del decantador. El consumo de energía es bastante alto (3-5 kWh/m<sup>3</sup>, Drosig *et al.*, 2015), en comparación con otras tecnologías de separación sólido-líquido.

En la Tabla 2-3, se muestra el efecto de la separación de digestato por decantador centrífugo.

Tabla 2-3. Separación de los principales componentes del digestato mediante decantador centrífugo (Adaptado de: Guilayn *et al.*, 2019)

Fracción	Grado de separación (%p/p)						
	Materia seca	SV	N <sub>T</sub>	Norg	NH <sub>4</sub> -N	P	K
<b>Fracción sólida</b>	73,0	86,0	23,0	73,0	13,0	64,0	24,0
<b>Fracción líquida</b>	27,0	14,0	77,0	27,0	87,0	36,0	76,0

### 2.6.3.3 Filtro de bandas

Los filtros de bandas se pueden usar para el procesamiento de digestato. Existen dos tipos: filtro de bandas tipo prensa y filtros de bandas a vacío.

El filtro de bandas tipo prensa consiste en un circuito cerrado de una malla o banda textil enrollada alrededor de cilindros. El digestato se aplica continuamente al comienzo del filtro de bandas. La primera deshidratación ocurre por gravedad. En el siguiente paso, el material se presiona entre dos filtros de bandas. Posteriormente, se aplican fuerzas mecánicas variables para que la torta del filtro se deshidrate más. Finalmente, la torta deshidratada se retira del filtro de bandas mediante un dispositivo mecánico. La banda del filtro se limpia después de la operación mediante lavado por pulverización y luego se usa nuevamente para la filtración.

En el filtro de bandas a vacío, el digestato se alimenta a un filtro de bandas y se aplica vacío en su parte inferior, donde el líquido se filtra y la torta permanece en la cinta. Para el procesamiento de digestato en filtros de bandas, es indispensable la adición de agentes precipitantes y floculantes (ver apartado 2.6.3.5.1) para mejorar la eficiencia de la separación. Los factores que influyen en la eficacia de la separación son las propias características del digestato, la cantidad y el tipo de agentes precipitantes y floculantes añadidos y la luz de malla del filtro. Las ventajas del filtro de bandas son una mayor eficacia de separación en comparación con la prensa de husillo y una menor demanda de energía (1,5-2,0 kWh/m<sup>3</sup>) (Drosig *et al.*, 2015) en comparación con un decantador centrífugo. Sin embargo, un inconveniente es la gran cantidad de agentes de precipitación/floculación necesarios, que puede ser de 2 a 3 veces mayor que la necesaria para un decantador centrífugo.

### 2.6.3.4 Centrífuga discontinua

Además de los decantadores centrífugos, también se pueden utilizar centrífugas discontinuas para el procesamiento de digestato. Estas centrífugas funcionan por lotes,

lo que significa que se va centrifugando una cierta cantidad de digestato en ciclos consecutivos. En estos ciclos, el digestato se alimenta continuamente a la centrífuga. El sobrenadante (fracción líquida) también abandona la centrífuga de forma continua mientras que la fracción sólida separada permanece en la centrífuga y se elimina al final de cada ciclo. Posteriormente, se inicia un nuevo ciclo.

La demanda de energía y la eficiencia son comparables con los decantadores centrífugos, sin embargo, se puede lograr una concentración ligeramente más alta de sólidos totales en la fracción sólida. Aunque una centrífuga discontinua se puede operar de forma totalmente automática, puede mostrar un mayor riesgo de fallo en el proceso debido al funcionamiento por lotes. En la práctica, la centrifugación discontinua del digestato no está muy extendida, por lo que existen pocas experiencias prácticas disponibles. Meixner *et al.* (2015) realizaron estudios para la centrifugación de digestato obtenido a partir de vinaza (un subproducto de la producción de bioetanol).

### 2.6.3.5 Mejora en la eliminación de sólidos

Los siguientes procesos de eliminación de sólidos difieren de los principales procesos de separación descritos anteriormente en que se aplican para “refinar” la fracción líquida mediante un paso posterior de eliminación de sólidos. La necesidad de una mayor eliminación de sólidos depende del tipo de procesamiento de digestato que se vaya a aplicar.

#### 2.6.3.5.1 Precipitación/Floculación

A menudo se añaden agentes de precipitación y floculantes al digestato para aumentar la eficacia de separación de sólidos en suspensión o P en prácticamente cualquier proceso de separación sólido-líquido. Además, también se puede considerar una etapa de precipitación/sedimentación después de la separación principal sólido-líquido. En general, aunque el P se concentra en la fracción sólida en cualquier proceso de separación sólido-líquido (Tabla 2-1), la eficiencia de separación se puede aumentar drásticamente (por encima del 95 % de separación total) mediante la adición de agentes precipitantes/floculantes (Meixner *et al.*, 2015).

El principio de la floculación consiste en que las pequeñas partículas suspendidas en el digestato a menudo tienen una carga negativa y, por lo tanto, permanecen en solución. Mediante la adición de los agentes precipitantes y los floculantes, los iones cargados positivamente se agregan alrededor de las partículas y este proceso conduce a la formación de partículas más grandes (coagulación). Como consecuencia, las partículas más grandes formadas por floculación se pueden separar más fácilmente. Además, se pueden añadir polímeros orgánicos para aumentar la agrupación de los flóculos y, por lo tanto, el rendimiento de la floculación.

Los agentes precipitantes más comunes son el sulfato de aluminio ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ), el cloruro de hierro (III) ( $\text{FeCl}_3$ ), el sulfato de hierro (III) ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ), y el hidróxido de calcio ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ). La dosificación de los agentes de precipitación o floculantes se puede realizar por separado en tanques agitados antes de la separación sólido-líquido o bien en línea, lo que significa que se inyectan directamente en la línea de proceso, donde los sistemas de mezcla se integran para proporcionar suficiente turbulencia.

Los polímeros se utilizan frecuentemente en las plantas de tratamiento de aguas residuales durante la deshidratación de los fangos, que luego se aplican en las tierras de cultivo. Algunas plantas de co-digestión de residuos agrícolas también han aplicado polímeros, pero el uso está limitado a unas pocas plantas. Por tanto, todavía no hay información suficiente con respecto a la toxicidad potencial y el destino final de ciertos polímeros cuando se aplican en las tierras de cultivo. El uso extensivo de polímeros en el sector de tratamiento de aguas residuales no ha llevado consigo la notificación de impactos negativos en el medio ambiente, sin embargo, no existen estudios detallados al respecto. Por lo tanto, el principio de precaución prevalece en la mayoría de los casos y ello puede ser una barrera para la aceptación de productos del digestato que contienen polímeros (Henriksson, 2010).

#### 2.6.3.5.2 Flotación

La flotación es un proceso que rara vez se aplica en el procesamiento de digestato debido a los costes adicionales que conlleva. El principio de la flotación es que la fuerza de elevación de las partículas suspendidas se incrementa mediante la unión de pequeñas burbujas de gas a ellas. En consecuencia, se elevan hacia la superficie donde producen una capa flotante que luego se puede cosechar. En general, los equipos de flotación ocupan entre un 30 y un 50 % menos de espacio que los equipos de sedimentación estándar, ya que la fuerza de ascensión es generalmente mucho mayor que la fuerza de sedimentación.

Existen dos procesos de flotación diferentes: flotación por descompresión o flotación por gaseado. En el primer proceso, se inyecta agua presurizada saturada de aire en la cámara de flotación. La reducción repentina de la presión conduce a la formación de microburbujas. En el segundo proceso, el aire se inyecta directamente a través de boquillas especiales que producen pequeñas burbujas de aire. El primer proceso produce burbujas más pequeñas y se aplica más comúnmente en el tratamiento de aguas residuales. Para que cualquier proceso de flotación sea eficiente es necesaria la adición de agentes de flotación, que son similares a los agentes de precipitación/floculación (ver apartado 2.6.3.5.1). Además de aumentar el tamaño y el volumen del conglomerado, también se mejora la capacidad de las burbujas de aire para unirse a éstos.

#### 2.6.3.5.3 Tamices y filtros

Los tamices vibratorios simples y los tamices vibratorios curvados se suelen utilizar en el procesamiento de digestato. La fracción líquida del digestato se aplica en el tamiz y cualquier material sólido permanece en la parte superior de éste (y se eliminan constantemente), mientras que el líquido pasa a través de él. Para evitar una rápida obstrucción de los tamices, se opera bajo vibración. Las luces de malla típicas son de 150 a 250  $\mu\text{m}$  para tamices vibratorios simples y de 100 a 300  $\mu\text{m}$  para tamices vibratorios curvados. Sin embargo, las luces de malla demasiado pequeñas pueden provocar una rápida obstrucción. Además de los tamices, también se usan filtros de seguridad que tienen la función de retener partículas más grandes que puedan haber pasado accidentalmente en los pasos previos de la separación sólido-líquido, como su función es diferente a los tamices, el material retenido no se elimina constantemente.



#### 2.6.4 Procesamiento de la fracción sólida

La fracción sólida que se acumula en la separación sólido-líquido suele contener entre el 50 y el 80 %p/p de los SV. Esta fracción se estabiliza parcialmente para facilitar el almacenamiento y la aplicación directa como biofertilizante o mejorador de suelos en terrenos agrícolas. Sin embargo, esta fracción todavía contiene material biodegradable, en otras palabras, la actividad microbiana aún puede ocurrir y pueden producirse emisiones de olores. Si se desea obtener un biofertilizante estable y comercializable, es necesario un procesamiento posterior, como puede ser compostaje, secado u otra forma de estabilización.

##### 2.6.4.1 Compostaje

En el proceso de compostaje, los microorganismos se degradan y transforman la materia orgánica, en condiciones aerobias, en compost, que es materia orgánica estabilizada, que contiene sustancias húmicas. El compost es un biofertilizante ideal ya que libera nutrientes lentamente y muestra un buen rendimiento como mejorador del suelo. Sin embargo, como la fracción sólida del digestato está húmeda y parcialmente degradada, es necesaria la adición de material de relleno (como astillas de madera) para que se produzca un proceso de compostaje estable. El material de relleno ayuda a que el aire entre a la pila de compost y las condiciones aerobias se mantengan más fácilmente. Dependiendo de la disponibilidad de material de forma local, puede ser ventajoso realizar el compostaje en una instalación de compostaje centralizada. En general, el compostaje de la fracción sólida aumenta la concentración de nutrientes en la fracción sólida, pero también puede dar como resultado la pérdida de N en forma de amoníaco.

##### 2.6.4.2 Secado

Los procesos para el secado de la fracción sólida de digestato tienen como objetivo estabilizar el producto, así como reducir su masa total y aumentar la concentración de nutrientes. Si se produce energía eléctrica en la planta de DA, por ejemplo, en una unidad de cogeneración, el exceso de calor puede utilizarse para el secado. Además de secar la fracción sólida, también es posible secar todo el digestato (sin separación previa sólido-líquido). Sin embargo, como el exceso de calor no suele ser suficiente para secar todo el digestato, se aplica con mayor frecuencia al secado de la fracción sólida.

Para secar todo el digestato o la fracción sólida, se pueden aplicar las siguientes técnicas: secador de bandas, secador de tambor, secador rotatorio, etc. Para las aplicaciones de digestato, el secador de bandas es el que se aplica con más frecuencia (Drosg *et al.*, 2015).

Otra alternativa más económica y ambientalmente sostenible sería la aplicación de sistemas de secado solar para el digestato. Además, se puede apoyar estos sistemas con el exceso de calor de una unidad cogeneración.

Como el escape de los secadores de digestato contiene polvo, amoníaco y otras sustancias volátiles (por ejemplo, ácidos volátiles), se deben aplicar sistemas de limpieza de gases de escape para reducir las emisiones. Dichos sistemas contienen un filtro de polvo, así como unidades de lavado o scrubbers.

El digestato seco se puede comercializar tal cual o se puede peletizar para una mejor comercialización.

### 2.6.5 Procesamiento de la fracción líquida del digestato

Después de la separación sólido-líquido, la fracción líquida todavía contiene cantidades considerables de sólidos en suspensión y nutrientes. Las concentraciones exactas dependen del sustrato, así como de la tecnología de separación y de la aplicación de cualquier mejora en la eliminación de nutrientes.

La fracción líquida obtenida por separación sólido-líquido no cumplirá con los estándares ambientales para el vertido directo. Parte de la fracción líquida se puede reutilizar durante el mezclado del sustrato que entra en el proceso de DA. Esta cantidad depende, por una parte, del contenido de agua del sustrato y, por otra parte, del efecto de la concentración del nitrógeno amoniacal y las sales en el proceso, lo que podría conducir a la inhibición en el digestor. En cualquier caso, se recomienda al menos una reutilización parcial como agua de proceso ya que esto reduce la dificultad del tratamiento para la fracción líquida. En los casos donde las instalaciones de compostaje están ubicadas al lado de las plantas de DA, la fracción líquida se utiliza para hidratar las pilas de compost. En tales casos, se recomienda reducir la concentración de amoniacal para disminuir sus emisiones.

#### 2.6.5.1 Recuperación de nitrógeno

##### 2.6.5.1.1 Stripping de amoniacal

El stripping es un proceso mediante el cual las sustancias volátiles se eliminan de un líquido mediante el flujo de gas a través de éste. En el procesamiento de digestato, el objetivo es eliminar/recuperar N del líquido, en forma de  $\text{NH}_3$  gaseoso. La volatilidad del amoniacal en una solución acuosa se puede mejorar aumentando la temperatura y el pH. Por lo tanto, en el procesamiento de digestato, el exceso de calor generado en la planta de DA puede utilizarse para calentar el digestato y el pH puede aumentarse eliminando el  $\text{CO}_2$  por desgasificación o mediante la adición de un álcali.

En el stripping del amoniacal del digestato, se puede llevar a cabo utilizando aire, vapor (Shi *et al.*, 2018) o incluso el propio biogás generado en la planta de DA. En el stripping con aire, el digestato calentado se alimenta en una columna de stripping. Como se elimina el  $\text{CO}_2$  mediante un tratamiento previo, da lugar a una reducción de la capacidad de amortiguación (buffer). El amoniacal, que se encuentra como  $\text{NH}_4^+$  en el digestato líquido, se transfiere hasta la corriente de gas de arrastre en una columna de stripping con material de relleno para aumentar el área superficial disponible para la transferencia de masa del amoniacal. Después de esto, el gas de stripping, que está saturado de  $\text{NH}_3$ , se pone en contacto con una solución ácida (generalmente ácido sulfúrico,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Cuando el ácido sulfúrico se utiliza para capturar amoniacal, se forma una solución de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (Laureni *et al.*, 2013). Opcionalmente, el ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ), más caro, también se puede utilizar para capturar amoniacal que producirá  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , que sin embargo es más interesante para la fertilización. El gas limpio se puede reutilizar en la columna de stripping. Para el stripping por vapor, se necesita una temperatura mucho más alta para producir el vapor. La configuración puede ser similar a la del stripping con aire, solo que no hay necesidad de un depurador final, ya que el amoniacal se puede



condensar directamente junto con el vapor para producir agua amoniacal con una concentración de hasta el 25-35 %v de NH<sub>3</sub>.

Un gran problema del stripping del digestato es el uso de columnas de relleno, ya que los sólidos residuales que estén presentes en el líquido pueden obstruir dichas columnas. Además, se trata de un proceso que suele tener asociados altos costes de mantenimiento y limpieza. Por tanto, la clave para un proceso de stripping eficiente está en el diseño del sistema de contacto entre el digestato rico en NH<sub>4</sub><sup>+</sup> y el gas para extraer el NH<sub>3</sub>. El objetivo es maximizar el nivel de contacto mientras se minimizan los costes de energía.

Como alternativa, se han obtenido resultados prometedores con un método de stripping in situ realizado en los propios biodigestores donde se realiza la DA (Serna-Maza *et al.*, 2017), pero actualmente se desconoce hasta qué punto el método mencionado anteriormente puede cumplir con los supuestos beneficios a escala industrial.

La gran ventaja del stripping de amoníaco es que se puede recuperar un fertilizante de N. Además, el fertilizante líquido puede usarse para enriquecer otras fracciones del digestato en el procesamiento de éste, hasta una concentración de N estándar; con lo que puede aumentar su comerciabilidad.

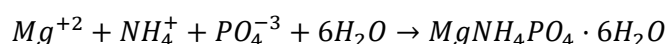
### 2.6.5.1.2 Intercambio iónico

Las columnas de intercambio iónico están compuestas principalmente por resinas con cadenas cargadas. Los iones cargados (por ejemplo, Na<sup>+</sup>) que están unidos a estas cadenas de la resina pueden reemplazarse por otros iones igualmente cargados (por ejemplo, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> en el caso de digestato). Al hacerlo, su concentración en el líquido se reduce. Dichas resinas de intercambio iónico contienen una gran cantidad de cavidades, de modo que existe un área de contacto e intercambio elevada. Después de un cierto tiempo y a medida que los iones se reemplazan estequiométricamente, la resina de intercambio iónico está completamente cargada y debe regenerarse mediante, por ejemplo, cloruro de sodio (NaCl). Entonces, se puede comenzar un nuevo ciclo.

En la práctica, el intercambio iónico se aplica en el procesamiento de digestato de una manera muy marginal. Una de las razones de todo ello es que, para el uso del intercambio iónico, el digestato debe estar libre de cualquier partícula. Además, Zarebska *et al.* (2015) compararon el coste de operación del intercambio iónico, el stripping y la formación de estruvita, obteniendo como resultado que el coste del intercambio iónico era mucho más alto que el de las otras dos tecnologías.

### 2.6.5.1.3 Precipitación de estruvita

El amonio y el fosfato se pueden eliminar del digestato mediante la precipitación de una sal de fosfato y amonio denominada estruvita. La reacción que tiene lugar se describe a continuación:



En la práctica se trabaja con exceso de magnesio (Mg), para obtener una mejora en el rendimiento de reacción y, por tanto, en la eficiencia de recuperación de los nutrientes. Como la concentración de N suele ser muy superior a la del Mg y el P en el digestato, se puede añadir una fuente de Mg y una fuente de P al digestato de forma externa. El

pH de operación suele estar entre 8,5 y 9,0. La estruvita resultante es un buen fertilizante de liberación lenta. La adición química de los reactivos y la precipitación de los cristales de estruvita se pueden llevar a cabo en el mismo reactor o en diferentes etapas.

La principal desventaja de la precipitación de estruvita es que se necesita aporte de una gran cantidad de productos químicos, lo que se traduce en incremento de los costes de operación.

### 2.6.5.2 Concentración de nutrientes y purificación de agua

#### 2.6.5.2.1 Tecnologías de membranas

La purificación por membranas, es un proceso de separación física en el que el líquido a purificar (alimentación) pasa a través de una membrana porosa. Dependiendo del tamaño de poro de la membrana y la presión transmembra, algunas partículas son retenidas por la membrana y permanecen en el concentrado o retenido. Otras partículas y el agua parcialmente purificada (el permeado) pasan a través de la membrana.

Los procesos de membrana se clasifican según el tamaño de sus poros. Para la microfiltración, dependiendo de la membrana correspondiente, se pueden separar las partículas de hasta diámetros de 0,1  $\mu\text{m}$ , mientras que la ultrafiltración puede separar los coloides hasta diámetros inferiores a 0,01  $\mu\text{m}$ . Con la nanofiltración y la ósmosis inversa, incluso pueden separarse del agua pura las sales disueltas (iones).

Los nutrientes del digestato pueden concentrarse debido a la disminución del volumen y el agua separada puede utilizarse para fertirrigación. Autores como Masse *et al.* (2008) obtuvieron una concentración del  $\text{NH}_4^+$  de hasta 7-10 g/L por ósmosis directa, y una eficiencia de retención de hasta el 99 %. Sin embargo, Gerardo *et al.* (2015), consiguieron una menor eficiencia de separación de N en comparación con el P por nanofiltración (23 y 98 %, respectivamente). Si bien es cierto que los costes energéticos de la nanofiltración son inferiores, ya que requiere una presión menor.

El tratamiento de digestato mediante estas tecnologías, conlleva que las membranas de ósmosis directa y ultrafiltración se ensucien muy rápidamente, por lo tanto, en ocasiones suelen utilizarse la microfiltración o la ultrafiltración como los métodos de pretratamiento. Aun así, el ensuciamiento de las membranas es inevitable debido al alto contenido de sólidos en suspensión en el digestato (Bolzonella *et al.*, 2018). Por lo tanto, suele ser necesaria una limpieza química para regenerar las membranas ensuciadas mediante la adición de productos químicos (ácidos, álcalis, oxidantes, etc.), lo cual redundará en un aumento de los costes de operación del proceso.

Otro inconveniente de estos procesos de purificación de membrana es que solamente se consigue transformar en agua purificada una cantidad limitada del digestato, ya que, aproximadamente el 50 % del digestato son subproductos. Con el fin de reducir las cantidades de estas fracciones, el retenido de filtración se recicla a menudo en las plantas de DA y/o en la etapa de separación sólido-líquido. La purificación por membranas es bastante costosa y además requiere una cantidad considerable de energía.

#### 2.6.5.2.2 Evaporación

La evaporación del digestato solo es interesante para las plantas de DA donde se dispone de exceso de calor en cantidad suficiente, o donde se puede utilizar el exceso

de calor de otras fuentes cercanas a la planta. Como muchas plantas de DA están ubicadas en áreas rurales alejadas de otras industrias, la utilización del calor puede ser problemática. En países como Alemania, las plantas de DA reciben subvenciones adicionales por la utilización del calor, lo que es un incentivo para el procesamiento térmico del digestato y, en consecuencia, se han construido varias plantas de evaporación.

Como tecnologías predominantes en la evaporación del digestato, se utilizan evaporadores de circulación forzada, aunque también pueden aplicarse evaporadores de circulación natural. En estos procesos de evaporación, el digestato se calienta por encima de la temperatura de evaporación en un intercambiador de calor y luego se mantiene en el evaporador. En los evaporadores de circulación forzada se utiliza una bomba para lograr la circulación del digestato, mientras que, en los evaporadores de circulación natural, la circulación se produce automáticamente a medida que la mezcla de digestato y vapor asciende por el evaporador. La razón por la cual se aplican estos dos tipos de evaporadores es que son robustos con respecto al contenido en sólidos del digestato.

En un proceso típico de evaporación de digestato, primero se elimina la fracción sólida. Esto se puede hacer, por ejemplo, combinando una prensa de husillo y un tamiz vibratorio. En dicho proceso, se eliminan especialmente las fibras para reducir la posible obstrucción de los evaporadores. Como siguiente paso, se agrega H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y se elimina el CO<sub>2</sub>. Mediante la adición de ácido, el pH se reduce típicamente a 4,5 y el N está completamente en forma de NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. Por estos medios, prácticamente todo el N permanece en el concentrado durante el proceso de evaporación.

Después del paso de acidificación, el digestato se concentra a través de un sistema de evaporación a baja presión en 3 efectos. Como se aplica baja presión, se puede usar exceso de calor a 90 °C para la evaporación. El vapor se condensa en el proceso y, como contiene bajas cantidades de amoníaco y ácidos volátiles, no se puede descargar directamente. Por lo tanto, normalmente se usa como agua de proceso en la planta de DA. Alternativamente, se puede descargar a una planta de tratamiento de aguas residuales. Si se deben cumplir los límites de vertido, es necesario un tratamiento posterior por ósmosis inversa o intercambio iónico.

Si se usa el exceso de calor de una unidad de cogeneración, normalmente se puede obtener una reducción de volumen del digestato del 50 %. Según la experiencia general, se necesita una demanda de energía térmica de alrededor de 300 a 350 kWh/t de agua evaporada. En la Tabla 2-4 se proporcionan los datos de rendimiento típicos para un proceso de evaporación.

*Tabla 2-4. Rendimientos típicos en procesos de evaporación de digestato (Adaptado de: Fuchs & Drosig, 2013)*

<b>Corriente</b>	<b>ST (%p/p)</b>	<b>SV (%p/p)</b>	<b>NT (mg/kg)</b>	<b>PO<sub>4</sub>-P (mg/kg)</b>	<b>DQO (mg/kg)</b>
<b>Alimentación</b>	3,1	1,5	3.100	300	45.000
<b>Concentrado</b>	10-12	7,5-9,0	8.000-10.000	800-1.200	95.000-120.000
<b>Condensado</b>	0,05	0,05	30-50	0	<1.000

## 2.7 Cristalización

La cristalización es un importante proceso de separación gracias al cual se produce una purificación de los fluidos mediante la formación de sólidos. La cristalización es también un proceso de formación de partículas por el cual moléculas en solución o vapor se transforman en una fase sólida de estructura regular a base de celdas, que se refleja en las caras externas. Según autores como Mullin (2004) y Myerson (2005), los factores cristalográficos y moleculares influyen de una manera muy importante en la forma, la pureza y la estructura de los cristales. La estructura cristalina interna y las características de tamaño y forma de las partículas externas son indicadores importantes de la calidad del producto y pueden afectar notablemente tanto al procesamiento posterior, como a la separación sólido-líquido. Así, las partículas más grandes se separan de los fluidos más rápidamente que los finos y son menos propensas a la formación de polvo, mientras que las partículas más pequeñas se disuelven más rápidamente.

El cristal sólido ideal está formado por una red rígida de iones, átomos o moléculas, cuya ubicación es característica de la sustancia. La regularidad de la estructura interna de este cuerpo sólido hace que el cristal tenga una forma característica; a medida que un cristal crece se desarrollan superficies lisas o caras y los planos de estas caras son paralelos a los planos atómicos en el entramado.

Una característica particular de los cristales es que los ángulos entre las dos caras correspondientes de una sustancia dada son constantes, reflejando su estructura de red interna (McKie & McKie, 1986). El tamaño relativo de las caras individuales puede variar, cambiando, por tanto, la forma general de crecimiento, pero los ángulos correspondientes permanecen constantes. Así pues, en la práctica, dos cristales raramente se ven exactamente iguales debido a las diferentes condiciones experimentadas durante sus procesos de crecimiento (Mullin, 2004).

El hábito del cristal es la forma que adopta un cristal de acuerdo a las proporciones ocupadas por cada cara de cristal. Siguiendo las ideas de equilibrio heterogéneo de Gibbs (1948), aplicado a los cristales por Curie (1885), Wulff (1901) sugirió que la forma de equilibrio de un cristal se relaciona con las energías libres de las caras y sugirió que las caras del cristal crecerían a velocidades proporcionales a sus respectivas energías libres. Bravais (1866), Donnay & Harker (1937) y Friedel (1907) investigaron inicialmente la relación entre la estructura externa de un cristal y su disposición molecular interna, cuyos estudios se conocen colectivamente como la teoría BFDH. Ofrecieron un enfoque rápido para identificar las formas cristalográficas más probables que dominan un hábito cristalino. Más tarde, la teoría de la Cadena de Enlace Periódico o Periodic Bond Chain (PBC) de Hartman & Perdok (1955) cuantificó la morfología cristalina en términos de la energía de interacción entre las unidades cristalizantes. Los datos de cristalografía de rayos X proporcionan las coordenadas asimétricas necesarias de la celda unidad para cada cristal. Estos datos se utilizan para predecir la morfología de los cristales. El modelado molecular ofrece hoy en día un método sofisticado para predecir formas cristalinas inorgánicas y moleculares (Coombes *et al.*, 1996; Coombes *et al.*, 1997; Docherty *et al.*, 1988; Docherty *et al.*, 1991; Lommerse *et al.*, 2000; Myerson, 1999; Potter *et al.*, 1999; Price & Wibly, 1997; Willock *et al.*, 1995).

### 2.7.1 Defectos cristalinos

Los sólidos cristalinos a temperaturas por encima del cero absoluto nunca son perfectos. Las imperfecciones existen, aunque toda la estructura cristalina esté ocupada de forma completamente regular. La formación de los sitios de la red es un proceso endotérmico; esto es, se requiere una pequeña cantidad de energía. Se producen defectos puntuales, de los cuales los dos principales son un sitio de la red vacío y un átomo intersticial que ocupa un volumen entre un grupo de átomos en sitios normales que afectan a la pureza del cristal.

Los otros defectos mayores en los sólidos cristalinos ocupan mucho más volumen en el entramado y se conocen como defectos de línea. De acuerdo con Jones (2002), existen dos tipos: dislocaciones de arista y dislocaciones helicoidales (Figura 2-5). Así, los defectos de línea juegan un papel importante en la determinación del crecimiento cristalino y del proceso de nucleación secundaria.

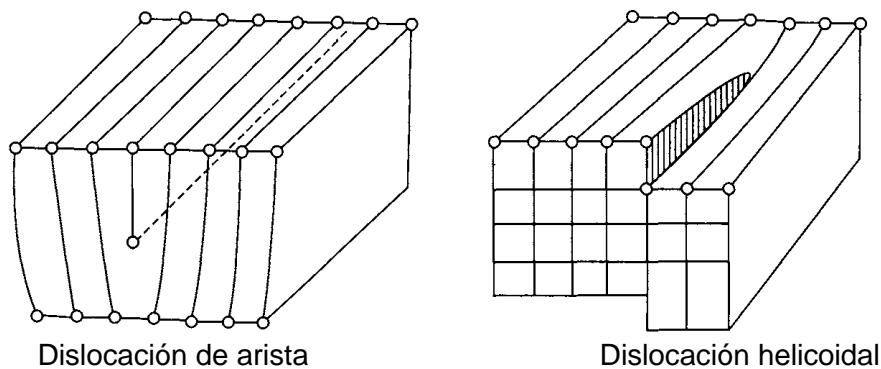


Figura 2-5. Estructuras de las dislocaciones de arista y helicoidal (Jones, 2002)

### 2.7.2 Equilibrios de fase

El rendimiento de cualquier cristizador está influenciado por el equilibrio de fase o solubilidad, que determina si las partículas se forman e influye en el tipo de proceso seleccionado. Así, el rendimiento de un cristizador puede predecirse utilizando el balance de población, junto con los datos cinéticos y de solubilidad.

#### 2.7.2.1 Solubilidad

La solubilidad de una sustancia en un disolvente es la concentración máxima que puede existir en equilibrio en un conjunto dado de condiciones y, en general, se incrementa a medida que lo hace la temperatura de la solución.

El diagrama de equilibrio de fases o el diagrama de solubilidad-supersolubilidad, mostrado en la Figura 2-6, proporciona información sobre la cristalización y qué tipo de proceso puede ser el más adecuado para la producción de una sustancia en particular. Se puede dividir en tres zonas:

1. Subsaturada: los cristales presentes se disolverán.
2. Metaestable: una región sobresaturada en la cual los cristales crecerán.
3. Lábil: una región en la que una solución nuclea espontáneamente.

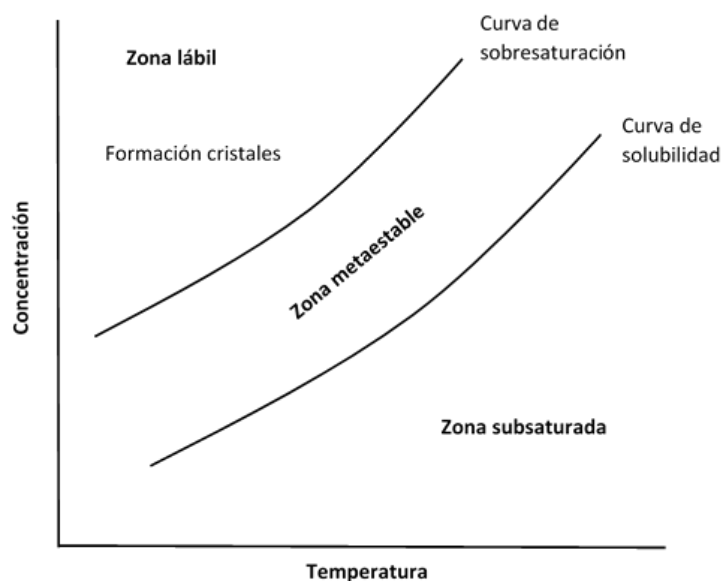


Figura 2-6. Diagrama Solubilidad-Supersolubilidad (Adaptado de: Mullin, 2004)

El término solubilidad denota, por tanto, hasta qué punto las diferentes sustancias, en cualquiera que sea el estado de agregación, son miscibles entre sí. El constituyente de la solución resultante presente en gran exceso se conoce como el disolvente, el otro constituyente es el soluto. El “poder” de un disolvente se expresa normalmente como la masa de soluto que puede disolverse en una masa dada de disolvente puro a una temperatura especificada.

La solubilidad de un soluto en un disolvente dado se define como la concentración de dicho soluto en su solución saturada. Una solución saturada es aquella que está en equilibrio con el exceso de soluto presente. La solución todavía se conoce como saturada, incluso después de filtrar el exceso de solución.

#### 2.7.2.2 Modos de cristalización y precipitación

Para crear la fase sólida, todos los cristalizadores industriales utilizan un método u otro para generar sobresaturación, por ejemplo, mediante refrigeración (disminución de temperatura) y/o evaporación (incremento de temperatura). El término “precipitación” se aplica a menudo a los sistemas de cristalización y normalmente se refiere a la sobresaturación generada por la adición de un tercer componente que induce una reacción química para producir el soluto o reduce su solubilidad. Una característica común de estos sistemas es la rápida formación de la fase sólida. Estos modos de cristalización generalmente (aunque no siempre) crean sobresaturación a niveles mucho más altos que por simple enfriamiento o evaporación. En este contexto, por lo tanto, el término precipitación suele implicar una “rápida cristalización”.

La forma de la línea de equilibrio, o curva de solubilidad, es importante para determinar el modo de cristalización que se empleará para cristalizar una sustancia en particular. Si la curva es pronunciada, es decir, si la sustancia presenta una fuerte dependencia entre la temperatura y la solubilidad (por ejemplo, muchas sales y sustancias orgánicas), entonces una cristalización por enfriamiento podría ser la opción más adecuada. Pero si la zona metaestable es amplia (por ejemplo, soluciones de sacarosa), puede ser necesaria la adición de semillas de cristales. Esto puede ser deseable, especialmente



si se requiere un producto de tamaño uniforme. Si la línea de equilibrio es relativamente plana (por ejemplo, para las soluciones acuosas de sal común), puede ser necesario un proceso de evaporación. Si el soluto se produce como consecuencia de una reacción química o de la adición de un ion común, y es relativamente insoluble, se produce una precipitación o "cristalización rápida".

### 2.7.2.3 Sobresaturación

La fuerza impulsora fundamental (de naturaleza termodinámica), de la cristalización o precipitación, viene dada por el cambio en el potencial químico entre el estado actual y el estado de equilibrio. El potencial químico es una magnitud que no es fácilmente medible, por lo que resulta más conveniente expresar la fuerza motriz en términos de concentración de la solución mediante la siguiente aproximación:

$$\Delta\mu = \ln\left(\frac{c}{c^*}\right) \cong \frac{c}{c^*} - 1 = \frac{\Delta c}{c^*} = S - 1 = \sigma \quad (\text{Ec 2.1})$$

donde  $\Delta\mu$  es la variación en el potencial químico,  $c$  es la concentración actual y  $c^*$  la concentración de saturación en el equilibrio,  $S$  es la relación de sobresaturación y  $\sigma$  es la sobresaturación relativa o absoluta. La sobresaturación puede ser considerada como la concentración de soluto en exceso de solubilidad. Autores como Jones (2002) y Mullin (2004) afirman que, para uso práctico, sin embargo, la sobresaturación se expresa generalmente en términos de concentración:

$$\Delta c = c - c^* \quad (\text{Ec 2.2})$$

Aunque la relación de sobresaturación de los sistemas poco solubles puede describirse mediante la (Ec 2.3):

$$\sigma = \sqrt[r]{\frac{[A]^p \cdot [B]^q}{k_{ps}}} \quad (\text{Ec 2.3})$$

donde  $r = p + q$  y  $k_{ps}$  es el producto de solubilidad de la reacción en cuestión.

En la precipitación de los sistemas salinos, las especies cristalizantes existen normalmente como iones libres en solución y en este caso debe tomarse la solubilidad de cada ion en cuenta. Así, para una sustancia escasamente soluble  $A^p B^q$ , el producto de solubilidad viene dado por:  $k = [A] \cdot [B]$ .

De las definiciones anteriores se puede deducir que una baja solubilidad puede fácilmente exhibir altos niveles de sobresaturación relativa. Por lo tanto, el proceso de cristalización puede ser muy rápido y la precipitación difícil de controlar, especialmente a gran escala.

Según se ha comentado anteriormente, los sistemas también varían en la extensión del ancho de la zona metaestable (el punto después del cual se dice que ocurre la nucleación espontánea). Por lo tanto, el ancho de la zona metaestable es un factor importante para evaluar la propensión de un sistema a cristalizar y para decidir la técnica de cristalización apropiada.

### 2.7.3 Nucleación

La condición de sobresaturación o sobreenfriamiento por sí sola no es causa suficiente para que un sistema comience a cristalizarse. Antes de que se desarrollen los cristales debe haber en la solución un número de cuerpos sólidos diminutos, embriones, núcleos o semillas, que actúan como centros de cristalización. La nucleación puede ocurrir espontáneamente o puede inducirse artificialmente.

#### 2.7.3.1 Nucleación primaria

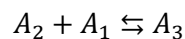
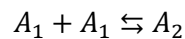
Según Freixedas *et al.* (2000) la nucleación primaria es aquella en la que el origen de la nueva fase sólida no está condicionada ni influida por la presencia de la fase sólida que se origina. Es decir, tiene lugar una nucleación de una fase sólida en una disolución absolutamente limpia, ya sea porque la disolución se encuentra libre de cualquier tipo de partícula sólida o porque la disolución contenga solamente partículas sólidas extrañas a la fase sólida que se forma.

Por otra parte, en la nucleación primaria se pueden distinguir a su vez dos tipos de mecanismos en función de si las partículas extrañas presentes en la disolución influyen en la propia nucleación o no (nucleación heterogénea y la nucleación homogénea, respectivamente).

##### 2.7.3.1.1 Nucleación homogénea

La formación de núcleos de un cristal es un proceso difícil de prever, por lo que no se conoce con certeza cómo se forma un núcleo cristalino estable dentro de un fluido homogéneo.

El número de moléculas en un núcleo cristalino estable puede variar, aproximadamente, de 10 a varios miles. Sin embargo, lo más probable es que un núcleo surja de una secuencia de adiciones bimoleculares según el siguiente patrón:



El proceso de construcción, que se produce muy rápidamente, solo puede continuar en regiones locales con una sobresaturación muy alta, con lo que muchos de los embriones o "subnúcleos" no lograrán la madurez y se volverán a disolver, ya que son extremadamente inestables. Sin embargo, si el núcleo crece más allá de un cierto tamaño crítico (clúster crítico), se estabilizará bajo unas condiciones de sobresaturación obtenidas, de forma general, en la mayor parte del fluido. Así, las adiciones moleculares suplementarias al clúster crítico resultarán en nucleación y en el posterior crecimiento del núcleo.

##### 2.7.3.1.2 Nucleación heterogénea

La velocidad de nucleación de una solución o de un fundido puede verse afectada considerablemente por la presencia de meros rastros de impurezas en el sistema. Sin embargo, una impureza que actúa como un inhibidor de la nucleación en un caso puede no serlo en otro; de hecho, puede incluso actuar como un acelerador.



Es virtualmente imposible lograr una solución completamente libre de cuerpos extraños, aunque se consiga que la solución sea más o menos inmune a la nucleación espontánea. De hecho, por lo general, en el campo de la cristalización se encuentra aceptado que la verdadera nucleación homogénea no es un fenómeno que se dé lugar de forma muy común.

A menudo se presentan casos de grandes volúmenes de un sistema dado que se nuclea espontáneamente a grados más pequeños de sobreenfriamiento que los volúmenes pequeños. Una explicación plausible es que las muestras más grandes tienen una mayor probabilidad de ser contaminadas con heteronúcleos activos. El tamaño de los cuerpos extraños sólidos es importante y hay pruebas que sugieren que los heteronúcleos más activos en las soluciones líquidas se encuentran en un rango de 0,1-1,0  $\mu\text{m}$ .

### 2.7.3.2 Nucleación secundaria

Una solución sobresaturada se nuclea mucho más fácilmente, a una sobresaturación más baja, cuando los cristales del soluto ya están presentes o añadidos de forma deliberada. Según Mullin (2004), este comportamiento se define como nucleación secundaria y se utiliza para distinguirlo de nucleación primaria. La nucleación secundaria es un mecanismo que se da en gran medida en la cristalización de sales muy solubles a partir de disoluciones sobresaturadas.

El conocimiento obtenido hasta el día de hoy acerca de la nucleación secundaria es empírico e incompleto, si bien este tipo de nucleación es uno de los mecanismos más significativos en la formación de nuevos cristales y, por lo tanto, tiene una gran importancia en los procesos industriales de cristalización.

El propio Mullin (2004), describe la existencia de 3 tipos de nucleación secundaria:

#### 2.7.3.2.1 Nucleación de contacto

La nucleación secundaria de contacto es un tipo de nucleación que tiene lugar en una disolución sobresaturada debido a la acción de una fuerza mecánica. Dicha fuerza mecánica, que promueve el crecimiento y formación de partículas, tiene lugar gracias a los choques entre los cristales de la disolución agitada con el mezclador del cristizador o por los choques de los propios cristales entre sí.

Como resultado de los citados choques o contactos se liberan pequeñas partículas de cristal (estas partículas normalmente son de tamaños iguales o superiores al del núcleo crítico); de tal manera que las partículas con tamaño superior al núcleo crítico comienzan su crecimiento al entrar en contacto con la disolución sobresaturada adyacente.

#### 2.7.3.2.2 Nucleación verdadera

En la nucleación secundaria verdadera los embriones de los nuevos cristales se originan en la superficie del cristal que está creciendo, es decir, en la capa límite del líquido cercano al cristal o bien en el volumen de la disolución sobresaturada que se encuentra próximo al cristal.

#### 2.7.3.2.3 Nucleación inintencionada o falsa

Esta nucleación se produce normalmente durante la siembra de cristales en una disolución saturada. Durante la preparación de la siembra, partículas microscópicas se

adhieren a la superficie de los cristales de siembra; estas partículas entran en contacto con la disolución sobresaturada desde la superficie de dichos cristales de siembra. Como resultado de todo ello, se obtienen núcleos o gérmenes de tamaño superior al crítico dando lugar al crecimiento del cristal.

#### 2.7.4 Tipos de cristalizador

Existen muchos tipos diferentes de cristalizadores industriales (Myerson, 2002). A continuación, se resumen las principales características de los más importantes.

##### 2.7.4.1 *Tanque sin agitar*

El tipo de cristalizador más simple es el tanque no agitado. En este reactor se deposita el licor (disolución reaccionante) caliente y se deja que el contenido se enfríe de forma natural en una operación por lotes. Se producen importantes variaciones locales y transitorias en la sobresaturación y en consecuencia la masa del producto puede contener grandes cristales entrelazados, aglomerados y finos que son difíciles de separar, lavar y manipular.

##### 2.7.4.2 *Tanque agitado*

En estos reactores se produce la agitación de la mezcla reaccionante para crear una suspensión. No obstante, la agitación se puede proporcionar de diversas maneras:

- Se puede montar un agitador central en el recipiente y deflectores de pared para evitar que el flujo se arremoline.
- El agitador se puede cubrir con un tubo para proporcionar una circulación bruta desde la base hasta la superficie del tanque; esta agitación mejora la transferencia de calor, reduce la formación de incrustaciones, suaviza los perfiles de sobresaturación, suspende los cristales y en general da lugar a un producto más uniforme y a una reducción del tiempo del lote.

Además, puede suministrarse refrigeración al reactor a través de una camisa, un serpentín o externamente mediante la recirculación del licor por un intercambiador de calor. Alternativamente, se puede aplicar un vacío para evaporación y/o enfriamiento o añadir un precipitante.

##### 2.7.4.2.1 *Cristalizador DTB*

El cristalizador DTB (Draft-Tube and Baffled) tiene un agitador de hélice de velocidad relativamente lenta situado dentro de un tubo, el cual arrastra una suspensión de cristales finos hasta una zona de ebullición con un área transversal amplia. Los cristales finos pasan a través de una zona anular en la que se encuentran unos deflectores. El flujo de licor continúa hacia arriba a baja velocidad mientras los cristales se asientan y caen a la base del reactor. El licor es bombeado externamente y proporciona un flujo ascendente por elutriación que permite el control del tamaño de cristal del producto. En consecuencia, solo el licor pasa a través de la bomba, con lo que se producen tamaños de cristal más grandes (500-1.200  $\mu\text{m}$ ) que los obtenidos en el cristalizador de circulación forzada.

##### 2.7.4.2.2 *Cristalizador de circulación forzada*

El cristalizador de circulación forzada (FC) contiene un circuito de circulación externo a través de un intercambiador de calor y puede contener también una zona de

evaporación dentro del recipiente principal con cristales retirados en su base. Ya que, tanto los cristales como el licor circulan por medio de una bomba, las tasas de nucleación secundaria y rotura de cristales son altas. Los cristales del producto, normalmente, se encuentran en el rango de tamaño de 200-500  $\mu\text{m}$ .

### 2.7.4.2.3 Cristalizador de lecho fluidizado de Oslo

El cristalizador de lecho fluidizado de Oslo tiene secciones separadas para la generación de sobresaturación y para la suspensión y crecimiento de cristales. La sobresaturación se crea externamente, por ejemplo, por enfriamiento o evaporación, y el licor es bombeado a un lecho central en la parte principal del reactor. Así, un lecho de cristales clasificados es suspendido en el recipiente por un flujo ascendente de licor sobresaturado en el espacio anular que rodea al lecho. Los tamaños de cristal obtenidos en la base son relativamente grandes ( $> 1.000 \mu\text{m}$ ).

## 2.7.5 Características de las partículas

Una característica particularmente interesante de los sistemas de cristalización industrial es la gama relativamente amplia de tamaños de partícula encontrados. El tamaño de las partículas se extiende por encima de varios órdenes de magnitud desde nanómetros hasta varios milímetros.

Las leyes puramente físicas controlan principalmente el comportamiento de partículas muy grandes, sin embargo, cuanto menor es el tamaño de partícula, el área de superficie específica, es decir superficie por unidad de masa, aumenta rápidamente. Por todo ello, los efectos químicos se convierten entonces en importantes. Así pues, resulta muy conveniente realizar un estudio de las partículas en el rango de tamaño de interés de un determinado cristal.

Una característica común de los procesos de cristalización es la formación de poblaciones de partículas con características en un determinado rango. Las partículas reales raramente tienen exactamente la misma forma entre sí, por lo que estas partículas irregulares tendrán muchas dimensiones individuales, junto con varios ángulos y caras. Así pues, es necesaria una cierta simplificación para poder analizar estas poblaciones de partículas. Para ello, es necesario definir lo que se entiende por "tamaño de partícula", "distribución de tamaño" y "forma de partícula" (o "hábito" en el lenguaje de la cristalización).

## 2.7.6 Partículas individuales

### 2.7.6.1 Tamaño de las partículas

Las dimensiones de las partículas se expresan en términos de longitud con las siguientes unidades:

$$1 \text{ m} \equiv 10^3 \text{ mm} \equiv 10^6 \mu\text{m} \equiv 10^9 \text{ nm}.$$

Por otra parte, las dimensiones de las partículas individuales se consideran de diversas formas:

- Esfera:

La esfera es la única partícula cuya forma puede ser totalmente descrita por una sola dimensión, su diámetro  $d$ : Volumen =  $\pi \cdot d^3/6$ ; Área =  $\pi \cdot d^2$ .

Debido a la singularidad y simplicidad de la esfera, las características de las partículas no esféricas (que son las más reales) se relacionan a menudo con el tamaño de una esfera "equivalente" que tiene alguna característica común, como el mismo volumen o la misma superficie.

- Cubo:

El cubo y otras formas geométricas regulares tienen más de una dimensión. En el cubo hay una opción para la dimensión característica (la longitud de un lado,  $L$ ). A partir de  $L$ , la superficie será  $6 \cdot L^2$  y el volumen  $L^3$ . Alternativamente, se puede elegir el cubo "diámetro", es decir, la distancia entre esquinas opuestas diagonalmente ( $\sqrt{3} \cdot L$ ).

- Partículas irregulares:

Las partículas irregulares tienen una longitud máxima característica y única. Con lo que, a veces se utiliza esta longitud o un valor medio como dimensión característica; aunque, normalmente, las partículas irregulares se caracterizan por alguna forma de "dimensión equivalente".

#### 2.7.6.2 Dimensiones equivalentes

Cualquier "tamaño" que se indique para las partículas reales depende normalmente del método de medición y se expresa generalmente en términos de una dimensión equivalente, de la cual, hay dos tipos principales:

1. Diámetro equivalente ( $d$ ): este se utiliza con frecuencia y suele estar relacionado con la esfera.
2. Longitud característica ( $L$ ): esta se determina con mayor frecuencia mediante tamizado.

#### 2.7.6.3 Forma de la partícula

La forma de las partículas puede describirse cualitativamente utilizando términos estándar como granular, escamosa, aguja, etc. La descripción cuantitativa, sin embargo, requiere el uso de "factores de forma" que permiten calcular el área superficial y el volumen de una partícula al conocer su "tamaño".

#### 2.7.6.4 Factores de forma

Los factores de forma relacionan la dimensión característica de una partícula con su superficie o volumen. Se puede seleccionar cualquier dimensión característica, pero el factor de forma correspondiente "pertenece" a la dimensión característica seleccionada, por lo que no debe usarse con ninguna otra.

- Factor de forma de la superficie ( $f_s$ ):

El factor de forma de la superficie  $f_s$  relaciona el área de la superficie externa ( $A$ ) de una partícula con su dimensión característica ( $L$ ):

$$A = f_s \cdot L^2 \quad (\text{Ec 2.4})$$

Para una esfera de diámetro característico  $L=d$ ,  $f_s=\pi$ . Para todas las demás partículas  $f_s > \pi$ .

- Factor de forma del volumen ( $f_v$ ):

El factor de forma del volumen  $f_v$  relaciona el volumen sólido de la partícula ( $V$ ) con su dimensión característica ( $L$ ).

$$V = f_v \cdot L^3 \quad (\text{Ec 2.5})$$

Para una esfera:  $f_v = \pi/6$ . Para todas las demás partículas  $f_v > \pi/6$ .

Otros tres factores de forma de uso común son:

- Factor de forma de la superficie específica ( $F$ ):

El factor de forma de la superficie específica ( $F$ ) es simplemente la relación entre los factores de forma de superficie y volumen, considerados anteriormente:

$$F = \frac{f_s}{f_v} \quad (\text{Ec 2.6})$$

Tanto para una esfera de diámetro  $d$  como para un cubo de longitud lateral característica  $L$ ,  $F = 6$ .

- Esfericidad ( $\psi$ ):

La esfericidad  $\psi$  cuantifica la “desviación” de la partícula de la forma esférica

$$\psi = \frac{\text{área superficial de la esfera}}{\text{área superficial de la partícula (de igual volumen)}} \quad (\text{Ec 2.7})$$

Para la esfera  $\psi = 1$ , para todas las demás formas de partículas  $\psi < 1$

- Superficie específica ( $S_p$ ):

La superficie específica  $S_p$  define la superficie por unidad de volumen (o masa) de la partícula:

$$S_p = \frac{A}{V} \quad (\text{Ec 2.8})$$

Por lo tanto:

$$F = \frac{f_s}{f_v} = S_p \cdot L \quad (\text{Ec 2.9})$$

### 2.7.7 Distribución granulométrica de las partículas

Aunque hay muchas ocasiones en los que se trata de conseguir partículas de igual tamaño, normalmente las partículas industriales rara vez son “monodispersas”, es decir, ocupan un rango de tamaños (“polidispersión”).

#### 2.7.7.1 Histograma de frecuencia

Las partículas de varios tamaños pueden ser analizadas para mostrar su tamaño de partícula mediante un “histograma de frecuencia” (Figura 2-7).

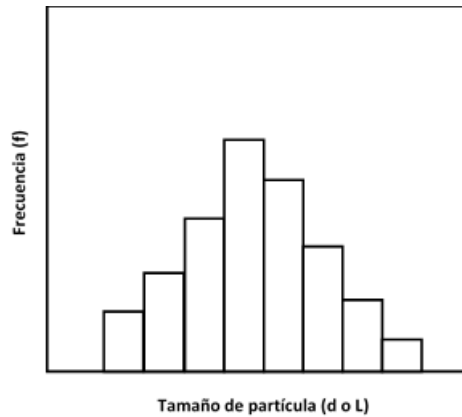


Figura 2-7. Histograma de frecuencia

### 2.7.7.2 Fracción másica

La suma secuencial de cada segmento individual en el histograma da el valor de la fracción másica acumulada ( $m(d)$ ) y se define mediante la siguiente expresión:

$$m(d) = \frac{M(d)}{M_T} = \frac{\text{masa hasta el tamaño } d}{\text{masa total}} \quad (\text{Ec 2.10})$$

Diferenciando la fracción másica acumulativa se obtiene la fracción másica diferencial:

$$x = \frac{dm}{dd} \quad (\text{Ec 2.11})$$

$$\int_0^{\infty} x \cdot dd = 1 \quad (\text{Ec 2.12})$$

Resolviendo la integral para incrementos de tamaño de partícula:

$$x_i = \frac{\text{masa con tamaño de partícula en el intervalo } i}{\text{masa total de todas las partículas}} \quad (\text{Ec 2.13})$$

$$n_i = \text{número de partículas} \cdot \text{volumen de partículas} \cdot \text{densidad de partículas} \quad (\text{Ec 2.14})$$

Por lo tanto, la fracción de masa  $x_i$  se expresará según la Ec 2.15:

$$x_i = n_i \cdot f_{vi} \cdot \rho_{si} \cdot d_i^3 \quad (\text{Ec 2.15})$$

Y el número de partículas en la fracción másica  $x_i$  es:

$$n_i = \left( \frac{1}{\rho_s \cdot f_v} \right) \frac{x_i}{d_i^3} \quad (\text{Ec 2.16})$$

En estas últimas expresiones tanto el factor de forma como la densidad de las partículas se han considerado constantes.

Según se muestra en la Figura 2-8, las distribuciones de tamaño diferencial y acumulativa están claramente relacionadas. La diferenciación de la distribución acumulativa da lugar al histograma original, pero con una forma más suave.

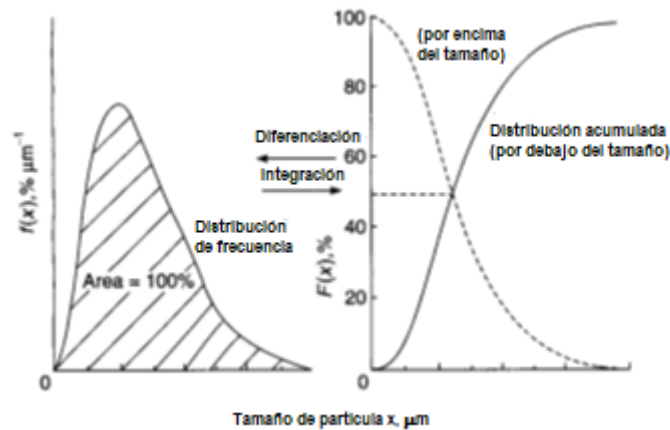


Figura 2-8. Relación entre la fracción másica acumulada y la diferencial

Por otra parte, es necesario destacar dos propiedades importantes de la distribución de tamaño de partícula: el tamaño modal y el tamaño mediano.

El tamaño modal se encuentra en el punto de máxima frecuencia en la distribución diferencial. El tamaño mediano se sitúa en el punto del 50 % en el gráfico acumulado. Por lo que, el tamaño modal de una distribución no es necesariamente igual a la mediana.

### 2.7.7.3 Tamaño medio de partícula

La definición matemática completa de una distribución de tamaño de partícula es a menudo engorrosa, con lo que es más conveniente utilizar uno o dos números que representan la media y la extensión de la distribución. El tamaño medio de las partículas es el que permite que una distribución esté representada por una sola dimensión mientras que su desviación estándar indica su propagación sobre la media. Hay dos clases de medias:

#### 2.7.7.3.1 Tamaño medio de la propiedad

Los tamaños medios de las propiedades se derivan del cálculo de la distribución real utilizando una ponderación definida para cada intervalo de tamaño (por ejemplo, el peso del tamaño medio y el volumen tamaño medio).

#### 2.7.7.3.2 Media del tamaño de la propiedad

La media de los tamaños de las propiedades se basa en un equivalente ficticio ideal monodisperso que contiene el mismo número de partículas que el real (por ejemplo, la superficie del tamaño medio). Esta última suele ser más utilizada que la anterior.

### 2.7.7.4 Tamaño medio de las distribuciones

#### 2.7.7.4.1 Peso (o volumen) tamaño medio ( $d_{wm}$ )

Es la abscisa media de un gráfico de la fracción másica acumulada en relación con el tamaño.

$$d_{wm} = \frac{\sum_i \text{masa} \cdot \text{tamaño}}{\sum_i \text{masa}} \quad (\text{Ec 2.17})$$

$$d_{wm} = \frac{\sum_i x_i \cdot d_i}{\sum_i x_i} = \sum_i x_i \cdot d_i \quad \text{siendo por definición } \sum_i x_i = 1 \quad (\text{Ec 2.18})$$

También puede obtenerse la ecuación equivalente en términos de números de partículas:

$$d_{wm} = \frac{\sum_i n_i \cdot d_i^4}{\sum_i n_i \cdot d_i^3} \quad (\text{Ec 2.19})$$

#### 2.7.7.4.2 Peso medio (o volumen) ( $d_{mw}$ )

Este es el tamaño de cada partícula de un polvo artificial monodispersado, considerando el mismo número de partículas para igualar la masa del polvo real.

$$f_v \cdot d_{mw}^3 \cdot \sum_i n_i = f_v \cdot \sum_i (n_i \cdot d_i^3) \quad (\text{Ec 2.20})$$

$$d_{mw} = \sqrt[3]{\frac{\sum_i (n_i \cdot d_i^3)}{\sum_i n_i}} \quad (\text{Ec 2.21})$$

Sustituyendo para  $n_i$

$$d_{mw} = \sqrt[3]{\frac{1}{\sum_i \left(\frac{n_i}{d_i^3}\right)}} \quad (\text{Ec 2.22})$$

#### 2.7.7.4.3 Tamaño medio de la superficie ( $d_{sm}$ )

Es la abscisa media de un gráfico de la fracción de área acumulada en relación con el tamaño. También conocida como media superficie-volumen o media Sauter.

$$d_{sm} = \frac{\sum \text{Volumen}}{\sum \text{Superficie}} = \frac{\sum_i d_i \cdot S_i}{\sum_i S_i} = \frac{\sum_i n_i \cdot d_i^3}{\sum_i n_i \cdot d_i^2} \quad (\text{Ec 2.23})$$

Sustituyendo para  $n_i$

$$d_{sm} = \frac{\sum_i x_i}{\sum_i \frac{x_i}{d_i}} = \frac{1}{\sum_i \frac{1}{d_i}} \quad (\text{Ec 2.24})$$

La media de Sauter se utiliza a menudo en el análisis de tamices y en situaciones en las que la superficie es importante, por ejemplo, en cálculos de transferencia de masa.

#### 2.7.7.4.4 Tamaño medio de la superficie ( $d_{ms}$ )

Este es el tamaño que cada partícula de una representación monodispersa tendría para que el mismo número de partículas tenga la misma superficie que el polvo real.

$$\sum_i n_i \cdot f_s \cdot d_{ms}^2 = \sum_i (n_i \cdot f_s \cdot d_i^2) \quad (\text{Ec 2.25})$$

área superficial de partículas uniformes	área superficial de polvo real
--	--------------------------------------

Con lo cual:

$$d_{wm} = \sqrt{\frac{\sum_i (n_i \cdot d_i^2)}{\sum_i n_i}} \quad (\text{Ec 2.26})$$

Sustituyendo para  $n_i$



$$d_{mw} = \sqrt{\frac{\sum_i \frac{x_i}{d_i}}{\sum_i \left(\frac{x_i}{d_i^3}\right)}} \quad (\text{Ec 2.27})$$

La cantidad  $d_{ms}$  se utiliza a menudo en aplicaciones de adsorción, trituración y difusión de la luz.

#### 2.7.7.5 Superficie específica ( $S_p$ )

La superficie específica es el área superficial de un polvo por unidad de masa (o volumen). Se puede calcular a partir del tamaño medio de Sauter.

$$S_p = \frac{\text{Área superficial}}{\text{Unidad de masa (o volumen)}} \quad (\text{Ec 2.28})$$

$$S_p = \frac{f_s \cdot d_{sm}^2}{\rho_s \cdot f_v \cdot d_{sm}^3} = \frac{F}{\rho_s \cdot d_{sm}} \quad (\text{Ec 2.29})$$

La superficie específica tiene unidades de  $m^2/kg$ , o  $m^2/m^3$  (esto último omitiendo  $\rho_s$ )

#### 2.7.7.6 Coeficiente de variación (CV)

El coeficiente de variación es una medida estadística de la "dispersión" de la distribución sobre la media. Se trata de un segundo parámetro para cuantificar una distribución en términos de su forma, ya que muchas distribuciones pueden tener una media común (en algunos aspectos), pero difieren considerablemente en la dispersión en torno a esa media.

$$CV = \frac{\text{Desviación estándar}}{\text{Media}} \quad (\text{Ec 2.30})$$

Es decir:

$$CV = \frac{\sigma}{\bar{d}} \quad (\text{Ec 2.31})$$

donde por definición de la varianza  $\sigma$

$$\sigma^2 = \int_0^\infty (d - \bar{d})^2 \cdot f(d) \cdot dd \quad (\text{Ec 2.32})$$

$d$  es el tamaño característico y la barra denota la media.

La magnitud del CV normalmente se calcula numéricamente, aunque también es posible determinarlo mediante métodos gráficos. Según Randolph (2012), excepcionalmente el CV puede ser evaluado analíticamente para una función de distribución definida.

### 2.7.8 Técnicas para el dimensionamiento y la caracterización de partículas

Existen numerosos métodos para determinar las características de las partículas de un cristal. A continuación, se describen los dos métodos más comúnmente utilizados:

#### 2.7.8.1 Difracción láser

El dimensionamiento de partículas mediante la dispersión de luz láser se ha vuelto muy popular debido a su simplicidad de funcionamiento. El principio de esta técnica se basa en el hecho de que las partículas pequeñas dispersan más luz que las más grandes.

Por lo tanto, aunque los modelos matemáticos son complejos y normalmente son incorporados en el software de los analizadores, determinando la intensidad de la luz en las posiciones del plano focal, se puede inferir la distribución de tamaños.

#### 2.7.8.2 Tamizado

La prueba de tamizado sigue siendo probablemente la técnica de dimensionado más utilizada para caracterizar la distribución de las partículas y separarlas en fracciones en una planta. De hecho, los tamices de ensayo se fabrican con gran precisión y están sujetos a diversas normas nacionales e internacionales. El rango de tamaño cubierto es de aproximadamente 50-5.000  $\mu\text{m}$ . Aunque se trata de una de las técnicas más antiguas, los principios básicos utilizados en el análisis de los datos son, sin embargo, comunes a muchas técnicas electrónicas modernas.

Así, se coloca una muestra pequeña y representativa del material que debe analizarse en el platillo superior de un nido de tamices apilados en orden ascendente de tamaño de malla. El nido de tamices se agita suavemente de tal manera que las partículas pasan a través de la abertura de tamizado y se retienen en el inmediatamente inferior sin que se produzcan roturas indebidas. Por lo tanto, las partículas más finas pasan a través del nido y son retenidas en la bandeja de la base con todas las demás fracciones de tamaño por encima de ellas. La masa de las partículas en cada tamiz y en el recipiente se determina pesando cada tamiz o recipiente y se calculan las estadísticas de la distribución.

## 2.8 Estruvita

La estruvita se identificó por primera vez como material cristalino por Rawn (1937) en un estudio sobre la problemática de la digestión de las aguas residuales municipales. En la década de los sesenta, ganó la atención del público como resultado de la obstrucción de tuberías en la estación depuradora de aguas residuales (EDAR) Hyperion de Los Ángeles (Borgerding, 1972). Desde entonces, se han encontrado muchos casos similares de deposición de estruvita en tuberías (Williams, 1999) e incluso han terminado requiriendo el reemplazo de éstas (Ohlinger *et al.*, 1998). La cristalización de estruvita se considera el mecanismo principal en los graves problemas de obstrucción de los sistemas de tuberías de las EDAR. La turbulencia provoca una reducción de la presión, lo que a su vez da lugar a la liberación de  $\text{CO}_2$  de las aguas residuales y a un aumento asociado del pH, lo que facilita la cristalización de estruvita en los medios acuáticos con exceso de P. Por otra parte, la formación de estruvita también se considera una estrategia muy prometedora para la recuperación de P debido a su potencial como fertilizante de liberación lenta. Existen diversos estudios en los que han demostrado las buenas propiedades fertilizantes de la estruvita en una serie de experimentos de lixiviación de nutrientes, obteniéndose como conclusión que el fertilizante de estruvita funciona especialmente bien en ambientes que incluyen suelos moderadamente alcalinos y ácidos (Degryse *et al.* 2017; Hilt *et al.*, 2016; Katakai *et al.*, 2016).

Con el agotamiento extensivo de los recursos de roca fosfórica, el uso de materiales a base de estruvita como fertilizante ecológico se está volviendo cada vez una alternativa más competitiva que los fertilizantes tradicionales debido a que sus fuentes de nutrientes (N y P) provienen de aguas residuales o residuos agroindustriales.

### 2.8.1 Características de la estruvita

La estruvita es un ortofosfato que contiene magnesio, amonio y fosfato en concentraciones molares iguales. La fórmula general para los minerales del grupo de estruvita es:  $MAPO_4 \cdot 6H_2O$

donde M corresponde a magnesio (Mg), cobalto (Co) o níquel (Ni) y A corresponde a potasio (K) o amonio ( $NH_4$ ) (Bassett & Bedwell, 1933).

Concretamente, la estruvita en forma de fosfato de magnesio y amonio hexahidratado ( $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ ) cristaliza como una estructura ortorrómbica, es decir, prismas rectos de base rectangular (Figura 2-9).

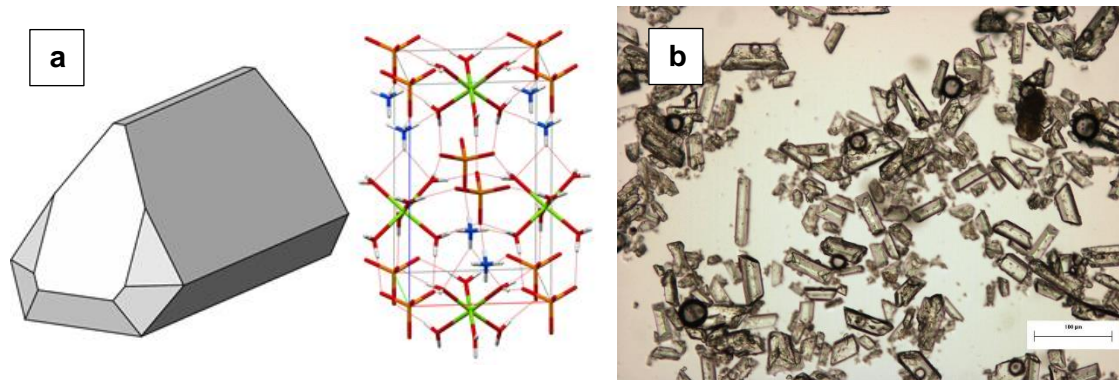


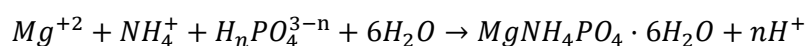
Figura 2-9. Estructura cristalina de la estruvita  
a) modelado 3D (Prywer et al., 2019), b) vista SEM (RWTH Aachen, 2010)

La Tabla 2-5 resume las principales propiedades químicas y físicas de los cristales de estruvita.

Tabla 2-5. Propiedades de la estruvita (Adaptado de: Le Corre et al., 2009)

Parámetro	Características	Referencia
<b>Naturaleza</b>	Sal mineral	
<b>Nombre químico</b>	Fosfato de magnesio y amonio hexahidratado	
<b>Fórmula</b>	$MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$	
<b>Aspecto</b>	Cristal blanco brillante	Bassett & Bedwell, 1933
<b>Estructura</b>	Ortorrómbica: octaedros regulares de $PO_4^{3-}$ , octaedros de distorsionados de $Mg(H_2O)_6^{2+}$ y grupos $NH_4$ , todos ellos unidos por enlaces de hidrógeno	Abbona & Boistelle, 1979
<b>Peso molecular</b>	245,43 g/mol	
<b>Densidad</b>	1,711 g/cm <sup>3</sup>	Borgerding, 1972
<b>Solubilidad</b>	Baja en agua: 0,018 g/100 mL a 25 °C en agua Alta en ácidos: 0,033 g/100 mL a 25 °C en 0,001 N HCl 0,178 g/100 mL a 25 °C en 0,01 N HCl	Bridger et al., 1961
<b>Constante de solubilidad</b>	10E-13,26	Ohlinger et al., 1998

La estruvita precipita en una proporción molar de 1:1:1 siguiendo la siguiente reacción (con n=0, 1 ó 2):



Según se ha comentado en el apartado 2.7, la aparición y desarrollo de los cristales de estruvita sigue dos etapas químicas: nucleación (nacimiento de cristales) y crecimiento de cristales (desarrollo de cristales hasta el equilibrio) (Jones, 2002). La predicción o el control de estos mecanismos es complejo, ya que está controlado por una combinación de factores que incluyen el estado cristalino de los compuestos iniciales, la termodinámica de la relación del equilibrio líquido-sólido, fenómenos de transferencia de materia entre fases sólidas y líquidas, y la cinética de la reacción, así como de varios parámetros físico-químicos tales como: el pH de la solución de la que puede precipitarse, la sobresaturación, la energía de agitación, la temperatura o la presencia de iones extraños. A medida que la solubilidad de la estruvita disminuye debido al aumento de pH y se incrementa la concentración de fosfato, se pueden dar lugar a la formación de escamas de estruvita en áreas de alta turbulencia (codos, válvulas, hélices, bombas), obteniéndose una precipitación espontánea de ésta.

### 2.8.2 Tecnologías de recuperación de estruvita a nivel industrial

Las instalaciones de cristalización de estruvita a gran escala tienen el potencial de obtener un producto comercial, que podría ser utilizado como fertilizante y sustituir a los fertilizantes de fosfato, en los cuales el P proviene de la extracción de éste de la roca fosfática.

La estruvita puede ser producida usando diferentes tecnologías de cristalización, sin embargo, la tecnología elegida será probablemente un factor determinante en la calidad del producto final. En lo que respecta al tamaño de partícula, los cristales de estruvita se pueden dividir en dos categorías: finos y gránulos. Para obtener un producto apto para su aplicación en tierras agrícolas, deben producirse gránulos de estruvita. Los gránulos de estruvita son mucho más fáciles de manipular, transportar y dosificar en la tierra que los cristales finos. Por lo tanto, la calidad del producto determina la facilidad de uso de la estruvita y, en consecuencia, puede influir en la rentabilidad del proceso de cristalización de la estruvita.

Según Val del Río *et al.* (2016), hasta la fecha, las principales tecnologías para recuperar fosfato por cristalización de estruvita a gran escala son las presentadas en la Tabla 2-6.

*Tabla 2-6. Propiedades de la estruvita*

<b>Tecnología</b> <b>Parámetro</b>	<b>Phospaq™</b>	<b>Anphos</b>	<b>NuReSys©</b>	<b>Unitika</b> <b>Phosnix©</b>	<b>Ostara</b> <b>Pearl®</b>	<b>Crystalactor©</b>
<b>Tipo de reactor</b>	CSTR con difusor de aire	BSTR	CSTR	FBR	FBR	FBR
<b>Nombre del producto</b>	Estruvita	Estruvita	BioStru®	Estruvita	Crystal Green®	Estruvita, CaP, MgP
<b>Rendimiento de la recuperación (%)</b>	10-40 %N 80 %P	80-90 %P	5-20 %N >85 %P	80-85 %P	10-40 %N 80-90 %P	10-40 %N 70-80 % P (estruvita) >90 %P (CaP)
<b>Instalaciones industrial (Nº)</b>	11	3	7	2	8	4

### 2.8.2.1 Phospaq

El proceso Phospaq, desarrollado por Paques en Países Bajos, tiene lugar en un reactor continuo de tanque agitado (Continuous Stirred Tank Reactor, CSTR) aireado. Como resultado de la aireación, se produce el mezclado de los reactivos y el pH aumenta por la eliminación de CO<sub>2</sub>. Además, se añade óxido de magnesio (MgO) al reactor para eliminar el fosfato como estruvita del medio de reacción a un pH de 8,0-8,5. En la parte superior del reactor existe un sistema de separación patentado para retener la estruvita. La estruvita se extrae del fondo del reactor y se transfiere a un contenedor por medio de un tornillo sinfín. El peso en seco de la estruvita cosechada es de alrededor del 75 % y los cristales tienen un tamaño medio de unos 0,7 mm (Driessen *et al.*, 2018).

Desde 2006, el proceso Phospaq se aplica con éxito a gran escala por Waterstromen en Olburgen (Países Bajos) para el tratamiento combinado de las aguas residuales de un reactor anaerobio de flujo ascendente (Upflow Anaerobic Sludge Blanket, UASB) de una planta de procesamiento de patatas (Aviko BV) y del agua de rechazo de un digestor de fangos de una planta municipal de tratamiento de aguas. La instalación produce 1,2 t/d de estruvita (Abma *et al.*, 2010). En 2008, Waterstromen comenzó a explotar una segunda planta a gran escala en Lomm (Países Bajos) para tratar el efluente UASB de una planta de procesamiento de patatas, produciendo 800 kg/d de estruvita (Rogalla, 2010). La eficiencia media de eliminación de fosfatos es de aproximadamente el 80 %.

### 2.8.2.2 Anphos

El proceso Anphos se ha desarrollado por Colsen en Países Bajos y funciona mediante dos reactores batch (Lodder & Meulenkamp, 2011). En el primer reactor, las aguas residuales son aireadas, lo que da lugar a un aumento del pH debido a la eliminación de CO<sub>2</sub>. En el segundo tanque, se añade MgO a las aguas residuales para recuperar el fosfato como estruvita. Después de la reacción, la estruvita se precipita, se deshidrata y se seca (Lodder & Meulenkamp, 2011).

La tecnología Anphos se ha implementado por primera vez a gran escala en la EDAR de una empresa de procesamiento de patatas en la zona de Kruiningen (Países Bajos), sede de Lamb-Weston/Meijer (LWM). La instalación está situada entre el tratamiento anaerobio y el tratamiento aerobio de la EDAR (Brekelmans, 2008) y es capaz de producir 2 t/d de estruvita. También se han construido otras instalaciones a gran escala para otra fábrica de LWM en Bergen op Zoom (Países Bajos), una empresa de procesamiento de patatas Peka Kroef en Odiliapeel (Países Bajos), y una EDAR de Land van Cuijk (Países Bajos) para el tratamiento de las aguas residuales (Colsen, 2012). El proceso Anphos es capaz de eliminar el 80-90 % del fosfato.

La estruvita que se obtiene durante estos procesos son cristales finos que tienen la estructura de la arena. Cabe destacar que la estruvita fue clasificada primero como materia prima secundaria y se exportaba como residuo a Alemania, donde se utiliza como materia prima para la producción de fertilizantes o mezclada con otros fertilizantes para obtener un buen contenido en nutrientes. A partir de 2010, la estruvita fue reconocida como tal (fosfato de magnesio y amonio) debido a un cambio en la legislación nacional de fertilizantes en los Países Bajos (Haarhuis, 2011). De esta manera el producto puede ser comercializado como estruvita y no gestionado como residuo.

### 2.8.2.3 Nuresys

NuReSys significa Sistema de Reciclaje de Nutrientes (Nutrient Recycle System) y es un proceso desarrollado por la compañía belga Akwadok que funciona con dos reactores. La Figura 2-10 muestra un diagrama de la tecnología mediante la cual se trata el efluente anaeróbico de una EDAR.

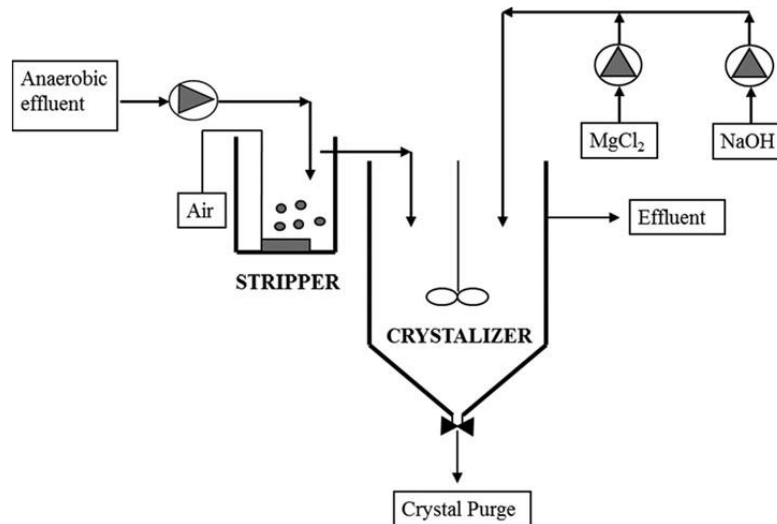


Figura 2-10. Diagrama descriptivo del proceso NuReSys (Desmidt et al., 2015)

El proceso NuReSys difiere del proceso ANPHOS porque funciona en régimen continuo en lugar de batch y con un tiempo de residencia más bajo. Otra diferencia con el proceso Anphos es el uso de cloruro de magnesio ( $MgCl_2$ ) como fuente de magnesio en lugar de usar  $MgO$  y la adición de una solución al 29 % de hidróxido de sodio ( $NaOH$ ) al reactor de cristalización. El reactor de cristalización está equipado con un agitador simple de paletas y un algoritmo de control específicamente desarrollado y totalmente automatizado que garantiza un pH óptimo (8,0-8,5), una correcta dosificación de reactivos y una intensidad de mezcla variable. De esta manera, se produce el crecimiento de nueva materia cristalina sobre los cristales existentes y se evita la formación de incrustaciones no deseadas en el agitador o en el reactor. Los gránulos de estruvita que se forman se eliminan mediante purgas intermitentes (Ye et al., 2017).

La primera planta con esta tecnología se puso en marcha a mediados de 2006 en el norte de Alemania en una empresa de procesamiento de productos lácteos y tiene una capacidad de producción de 1,58 t/d de estruvita. Durante este proceso se obtiene una eliminación del 85 % del fosfato. En 2008 se realizó una segunda instalación a gran escala en Agristo NV, una empresa de procesamiento de patatas situada en Harelbeke (Bélgica), esta unidad tiene una capacidad de 1,43 t/d de estruvita. En esta última también se obtiene un promedio de 85 % de eliminación de fosfato. Finalmente, se instaló una tercera instalación a gran escala en otra empresa de procesamiento de patatas, Clarebout Potatoes NV, en Nieuwkerke (Bélgica).

Esta estruvita ha sido identificada como 100 % estruvita por análisis de difracción de rayos X (XRD) y cumple con directivas locales (Bélgica) que definen la composición requerida para su utilización (Moerman, 2012). Este producto, denominado Biostru, puede ser utilizado como fertilizante o como acondicionador de suelos. En la práctica, una parte del producto final se exporta a Francia, mientras que otra parte de la estruvita producida se mezcla con compost (Moerman, 2012).



#### 2.8.2.4 Phosnix

El proceso Phosnix fue desarrollado en Japón por la División de Ingeniería y Medio Ambiente de Unitika Ltd. Este proceso permite la eliminación y recuperación efectiva como estruvita granulada del fosfato procedente del digestor de un proceso de tratamiento de fangos en una EDAR. La Figura 2-11 muestra un diagrama general del proceso. Las aguas residuales se introducen en el fondo de un reactor de lecho fluidizado. La columna contiene un lecho de estruvita granulada, que actúa como material de siembra para el crecimiento de cristales. El hidróxido de magnesio ( $Mg(OH)_2$ ) se añade en una proporción de Mg/P 1:1 y el pH se ajusta a 8,2-8,8 con la adición de NaOH y por el stripping del aire (Ueno & Fuji, 2001). Un tiempo de retención de los cristales de 10 días permite el crecimiento de pelets de entre 0,5 y 1,0 mm de tamaño, tras lo cual se purgan del fondo de la columna del reactor. Los gránulos finos de estruvita en el líquido separado se devuelven a la columna de reacción para proporcionar nuevo material de siembra a fin de asegurar la continuidad del proceso (Ochi & Matsushita, 2018). Los pelets más grandes se introducen en una tolva (Figura 2-11) donde el contenido en agua se reduce a menos del 10 %. Desde 2001, se encuentran en funcionamiento dos plantas de recuperación de estruvita a gran escala, en sendas plantas japonesas de tratamiento de aguas residuales: una en el Centro de Tratamiento de Aguas Residuales Fukuoka City West y la otra en el Centro de Limpieza de Shimane Prefecture Lake Shinji East. Se obtiene una eficiencia de eliminación de P del 90 % y los reactores producen entre 500 y 550 kg/d de estruvita (Ochi & Matsushita, 2018).

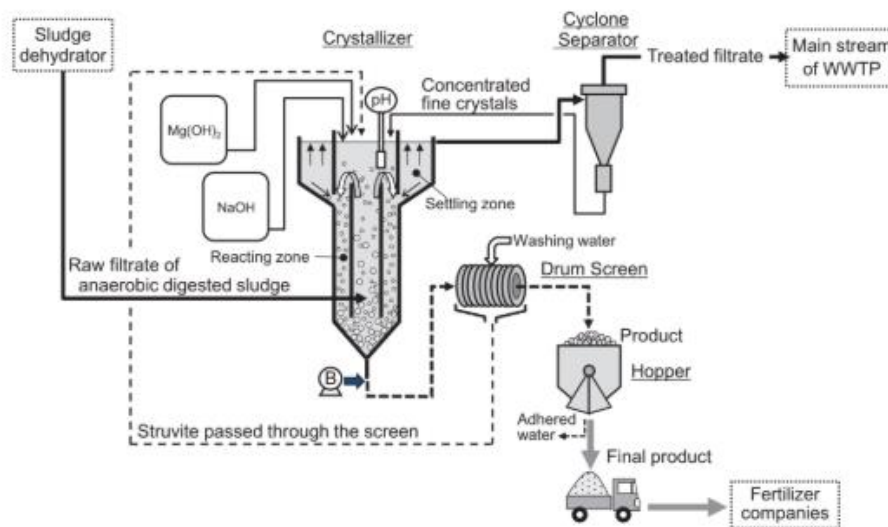


Figura 2-11. Descripción esquemática del proceso Phosnix (Ochi & Matsushita, 2018)

La estruvita obtenida fue registrada como “compuesto químico fertilizante” y el contenido en PTEs está muy por debajo de lo permitido por la Ley de Control de Fertilizantes de Japón. La estruvita recuperada se vende a empresas de fertilizantes como materia prima para fertilizantes químicos, dichas empresas de fertilizantes que compran la estruvita producida no la utilizan como tal, sino que la mezclan con otros materiales inorgánicos y orgánicos y ajustan la proporción de N-P-K (Ochi & Matsushita, 2018). Los fertilizantes producidos se utilizan en cultivo del arroz con cáscara, las hortalizas y las flores; en particular, según Ueno & Fuji (2001) se afirma que mejoran significativamente el sabor del arroz.

### 2.8.2.5 Ostara Pearl

El proceso Ostara Pearl fue desarrollado en la Universidad de British Columbia (Canadá) y tiene una patente estadounidense. El proceso recupera estruvita del licor de fangos de un digestor anaerobio, procedente de una EDAR con eliminación biológica de P. La tecnología se basa en la cristalización química controlada en un reactor de lecho fluidizado de flujo ascendente con múltiples zonas reactivas de diámetros crecientes, según se muestra en la Figura 2-12. El proceso tiene la ventaja de permitir que grandes pelets de estruvita (de 1,5 a 4,5 mm de diámetro) se mantengan en suspensión en el fondo del reactor sin eliminar los núcleos de cristal finos de la parte superior del reactor (Lodder & Meulenkamp, 2011). También proporciona una mejor clasificación del tamaño de las partículas que un reactor de lecho fluidizado de un solo diámetro, lo que permite la recolección selectiva de las partículas del producto en función del tamaño. La alta velocidad del fluido en el fondo del reactor también da lugar a la eliminación de los sólidos residuales del lodo, y por lo tanto se obtiene un producto de estruvita más puro y libre de material orgánico y patógenos. La cristalización de estruvita se controla mediante una combinación de la dosificación de magnesio, el control del pH y la recirculación del efluente tratado. Los productos químicos utilizados para la precipitación y el ajuste del pH son  $MgCl_2$  y  $NaOH$ , respectivamente. El proceso Ostara Pearl normalmente elimina entre el 85 y el 90 % del P del líquido procedente de la deshidratación de los fangos. La capacidad de producción de estruvita va desde los 230 hasta los 4.500 kg/d dependiendo del tamaño del reactor (Gysin *et al.*, 2018).

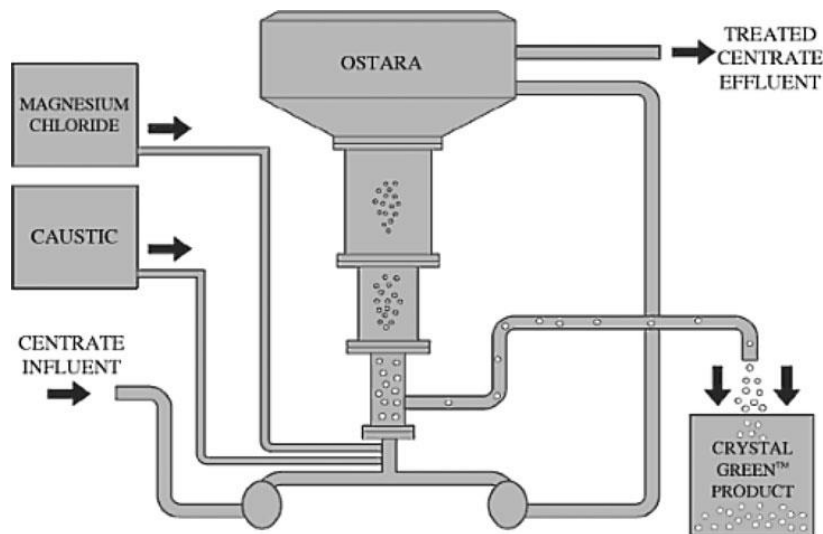


Figura 2-12. Descripción esquemática del proceso Phosnix (Desmidt *et al.*, 2015)

El Grupo Ostara comercializa el producto final de estruvita bajo el nombre de Crystal Green (N-P-K: 5-28-0 + 10 %p/p Mg), que se utiliza como fertilizante de liberación lenta en campos de golf y céspedes municipales (Gysin *et al.*, 2018).

Cabe destacar que la única planta que actualmente produce estruvita en España a escala semi-industrial, se ha desarrollado bajo esta tecnología. Dicha planta tiene una capacidad de producción de 2,0 t/d de estruvita a partir de las aguas residuales procedentes de la EDAR Sur, gestionada por el Canal de Isabel II en Madrid.



2.8.2.6 *Crystalactor*

El proceso Crystalactor fue desarrollado originalmente a principios de los años 80 por la empresa holandesa de consultoría e ingeniería DHV para eliminar el calcio (dureza) del agua potable. Pronto, la tecnología se utilizó para eliminar otros componentes, como el fosfato y los PTEs del agua de proceso, el agua potable y las aguas residuales susceptible de ser utilizadas para la obtención de estruvita.

Se utiliza el proceso EBPR (Enhanced Biological Phosphorus Removal) o “Mejora de la eliminación biológica del fósforo” para concentrar el fosfato en una corriente secundaria, que luego se trata en el Crystalactor. El flujo rico en fosfatos contiene 60-80 mg/L  $\text{PO}_4\text{-P}$  y se recoge en tanques pulmón. Como los carbonatos inhiben la precipitación de fosfato de calcio ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ), se eliminan en un sistema de stripping en cascada antes de que el flujo de aguas residuales entre en el reactor Crystalactor. La eliminación de carbonatos se realiza a un pH de 3,5; para ello se utiliza  $\text{H}_2\text{SO}_4$  al 96 %. El reactor Crystalactor consiste en un reactor de lecho fluidizado cilíndrico (Figura 2-13) en el que se utiliza arena como material de siembra. El agua residual obtenida a la salida del stripping es bombeada a través del reactor en dirección ascendente y a una velocidad alta (40-100 m/h), con lo que el lecho de pelets se mantiene en un estado fluidizado (Desmidt *et al.*, 2015).

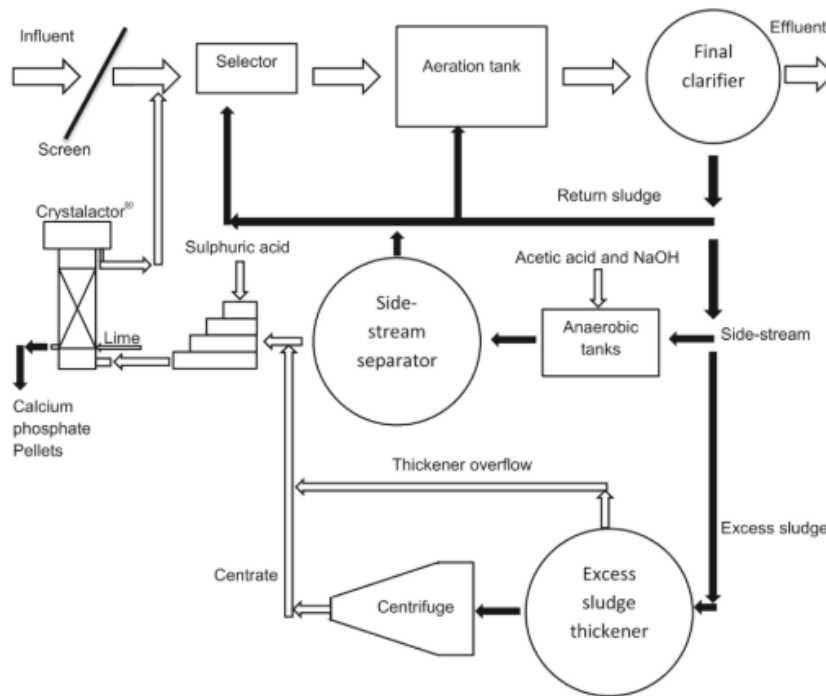


Figura 2-13. Diagrama de flujo del proceso Crystalactor (van Houwelingen & Piekema, 2018)

La cristalización eficiente de  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  requiere un pH de 9,0. Por lo tanto, se añade al reactor una solución de hidróxido de calcio ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) y la dosificación se controla por medio de la medición del pH. Mediante la adición de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y el control de la alcalinidad, el fosfato de calcio ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ) cristaliza en los núcleos de arena. A medida que los gránulos crecen en tamaño y masa, se depositan en el fondo del reactor. A intervalos regulares y en plena operación, se descarga del reactor una cantidad de los pelets más grandes y se añade material de siembra fresco. Seleccionando las condiciones de proceso adecuadas, se minimiza la co-cristalización de impurezas y se

obtienen cristales de fosfato de alta pureza. El rendimiento de recuperación puede alcanzar el 70-80 % de  $\text{PO}_4\text{-P}$  (van Houwelingen & Piekema, 2018).

En 1988 se realizó la primera aplicación a gran escala para la recuperación de fosfatos en la planta municipal de tratamiento de aguas residuales de Westerbork (Países Bajos). La planta funcionó con éxito y eliminó el fosfato por debajo de 1 mg/L P del efluente de la sección biológica. No se produjeron fangos y los pelets fueron reutilizados por la industria de procesamiento de fosfatos. Como posteriormente se introdujeron en los hogares holandeses los detergentes sin fosfatos, la concentración de fosfato en las aguas residuales urbanas disminuyó significativamente. Por todo ello, la eliminación directa de fosfatos del efluente por el proceso Crystalactor ya no era económicamente atractiva y la planta fue cerrada. En 1993 se construyeron dos plantas de demostración a gran escala que aplican este proceso para el tratamiento de aguas residuales municipales en Geestmerambacht (Países Bajos, 230.000 h-eq.) y Heemstede (Países Bajos, 35.000 h-eq.). En 2011, la única aplicación operativa del proceso Crystalactor fue la ubicada en Geestmerambacht (Países Bajos), en una de las plantas de tratamiento de aguas residuales de la Waterboard Uitwaterende Sluizen (Desmidt *et al.*, 2015).

La planta Crystalactor de fosfato cálcico de Geestmerambacht produce unos 100 kg/d de pelets de fosfato. Los pelets producidos se utilizaron, en primera instancia, en la producción de forraje para pollos (van Houwelingen & Piekema, 2018). El proceso Crystalactor no se ha popularizado en el campo de la obtención de estruvita debido a la eliminación del  $\text{CO}_2$ , el alto pH de funcionamiento para lograr la precipitación, la complejidad del proceso, la sobredosificación de iones de Ca y los altos costes de inversión.

### 2.8.3 Factores económicos de la producción de estruvita

La recuperación de P de los residuos agroganaderos, así como de los efluentes de aguas residuales en forma de estruvita presenta una serie de ventajas: reduce la contaminación propiciada por la generación de residuos agroganaderos, puede ayudar a resolver y prevenir problemas de incrustaciones en las plantas de tratamiento de aguas residuales y reduce la contaminación relacionada con la descarga excesiva de nutrientes (N y P) en los efluentes residuales. Por otra parte, su posible reutilización como fertilizante podría beneficiar a las empresas productoras o gestoras de estos residuos. Sin embargo, el éxito de la implantación de los procesos de cristalización de estruvita no depende solamente de su viabilidad técnica y sus ventajas medioambientales, sino también de su sostenibilidad económica. Por estas razones, el principal desafío consiste en hacer que la recuperación de P como estruvita sea rentable teniendo en cuenta los costes de producción (es decir, productos químicos, mantenimiento, energía, etc.) y evaluando el valor de la estruvita en el mercado de los productos fertilizantes.

Según la evaluación económica realizada por Sánchez *et al.* (2011), la tasa interna de retorno (TIR) tiene un crecimiento lineal, respecto a la concentración de P de la materia prima, comenzando en un 8,8 % para una concentración de 80 mg/L, y alcanzando el 32,8 % para 150 mg/L. Por otra parte, el periodo de recuperación de la inversión (PRI) o Pay-Back Period, disminuye al aumentar la concentración de P, dicho periodo de recuperación variará entre un valor máximo de 7 años y un mínimo de 3. La relación de la TIR y el PRI con la concentración de P se presenta en la Figura 2-14.

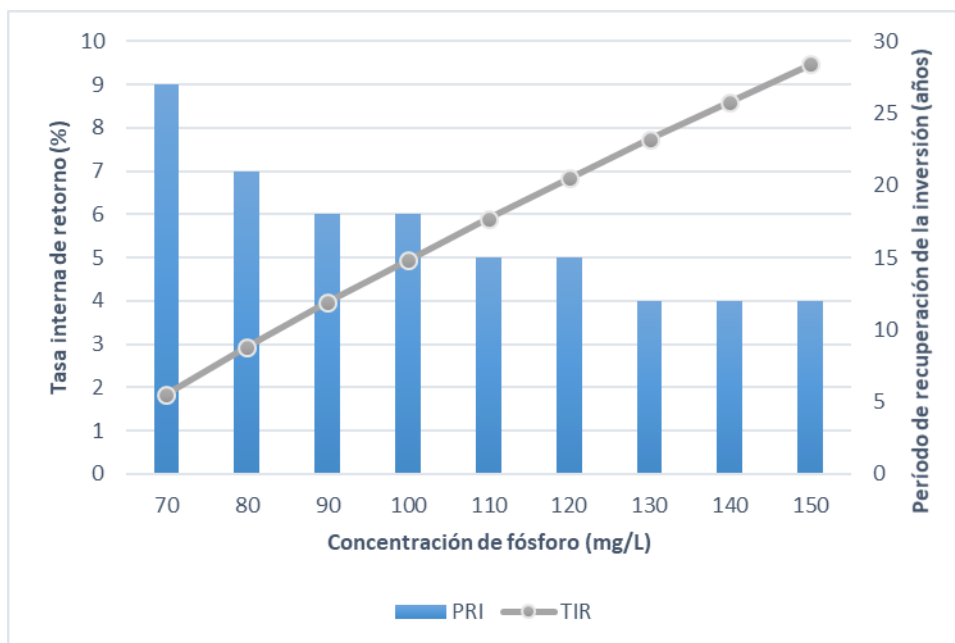


Figura 2-14. Relación de la TIR y el PRI con la concentración de fósforo (Adaptado de: Sánchez et al., 2011)

#### 2.8.4 Beneficios ambientales del uso de la estruvita

Además del ahorro en el uso de recursos y su eficiencia como fertilizante, la estruvita proporciona una serie de ventajas medioambientales frente a los fertilizantes convencionales debido a su baja solubilidad (Reza *et al.*, 2019; Tao *et al.*, 2016). Los abonos minerales convencionales de P son fácilmente solubles y pueden causar altas concentraciones de P en la escorrentía terrestre cuando la lluvia cae poco después de la aplicación del fertilizante, lo que provoca un mayor riesgo de eutrofización de las masas de agua receptoras. Cuando se incorporan al suelo, los fertilizantes de P altamente solubles en agua también producen altas concentraciones de P en la solución del suelo para el crecimiento temprano de los cultivos, pero esta solución de P se adsorbe e inmoviliza rápidamente en las superficies de las partículas del suelo (Barrow & Debnath, 2014). Esto da lugar a una disponibilidad de P mucho más limitada para los cultivos en las últimas etapas de crecimiento, momento en el cual la demanda de P por parte del cultivo es alta (Sawers *et al.*, 2017; Veneklaas *et al.*, 2012). La estruvita, al ser un fertilizante menos soluble y de “liberación lenta”, puede proporcionar una fuente de P a más largo plazo para el crecimiento de los cultivos que las formas de P fácilmente solubles, lo que da lugar a un mejor ajuste a la demanda de P de la planta en la temporada de crecimiento y aumenta su eficiencia de uso (Withers *et al.*, 2014). La disolución más lenta de estruvita también puede reducir la cantidad de fertilizante P que se adsorbe en las partículas del suelo o se libera a la escorrentía terrestre. Por lo tanto, estos beneficios pueden utilizarse para aumentar el rendimiento de los cultivos o permitir una reducción de las cantidades de P aplicadas, manteniendo o aumentando al mismo tiempo el rendimiento con un impacto medioambiental mínimo. Todo ello producirá una ventaja económica muy importante para la industria agrícola a medida que avanza hacia una intensificación sostenible en el futuro.

### 2.8.5 Situación actual y perspectivas de las políticas europeas para el uso sostenible del fósforo

En julio de 2013, la CE puso en marcha la Comunicación consultiva sobre el uso sostenible del fósforo (COM (2013) 517) (Scholz, 2013) con once preguntas dirigidas al público, a los organismos gubernamentales, a las ONGs y a todo tipo de partes interesadas, con el fin de llamar la atención sobre la sostenibilidad del uso del P e iniciar un debate sobre las acciones necesarias.

La mayoría de las respuestas coinciden en la necesidad de que la UE actúe para hacer frente al riesgo de contaminación del suelo, que implemente medidas para mejorar la gestión de los excedentes de P y para definir la fracción de P que puede considerarse biodisponible a partir de las diferentes técnicas de reciclado, y que fomente una mayor recuperación de éste; así como medidas de prevención de emisiones, acompañadas de la definición de criterios de calidad que garanticen la calidad del producto reciclado (y la consiguiente aceptación por parte del público y de usuarios finales).

Paralelamente, la Dirección General de Crecimiento (DG GROW) de la CE está trabajando para ampliar el ámbito de aplicación del Reglamento sobre Fertilizantes con el fin de promover productos fertilizantes seguros derivados del proceso de reciclado de P. Así pues, se establecerán normas genéricas para una serie de materiales derivados de los residuos en los anexos de la futura legislación. Los abonos que cumplan las normas de recuperación y los requisitos esenciales para productos seguros desde el punto de vista medioambiental ya no se tratarán como residuos (por lo que quedarán fuera del ámbito de aplicación de la Directiva sobre residuos). También se abordarán los obstáculos técnicos del mercado (por ejemplo, se autorizará la comercialización en el mercado interior europeo de los productos legalmente comercializados en un mercado).

Actualmente, ya se han propuesto criterios de eliminación de residuos para el compost y los digestatos (Saveyn & Eder, 2014). Otros productos en proyecto son la estruvita, el biochar y las cenizas de combustión de biomasa.

En particular para la estruvita y para las cenizas de biomasa, la Plataforma Europea de Fósforo Sostenible (ESPP) ha preparado propuestas para fijar “criterios de fertilizantes para estruvita recuperada” y para “cenizas de biomasa” (ESPP Proposed, 2015). El objetivo es avanzar hacia un reconocimiento armonizado de la estruvita y de las diferentes cenizas de biomasa como fertilizantes en el proceso de revisión del Reglamento de Fertilizantes de la UE y para ello son necesarias definiciones de lo que puede venderse como “estruvita” o “fertilizante de cenizas de biomasa”.

En lo que respecta a la situación de las actividades de normalización, el Comité Técnico Europeo CEN/TC 308 “Caracterización y gestión de fangos” trabaja en la elaboración de normas para el reciclaje, recuperación, tratamiento y eliminación de fangos.

Además de los métodos para medir el contenido de P y las características físico-químicas de los fangos, existen dos documentos de interés:

- La especificación técnica CEN/TS 13714 “Caracterización de los fangos - Gestión de los fangos en relación con su uso o eliminación” ofrece orientaciones para tratar

la producción y el control de los fangos en relación con los insumos y el tratamiento y ofrece una evaluación estratégica de las opciones de reciclado, recuperación y eliminación de los fangos en función de sus propiedades y su disponibilidad.

- El Informe Técnico CEN/TR 13097 "Caracterización de fangos - Buenas prácticas para la utilización de fangos en la agricultura" describe las buenas prácticas para el uso de fangos en la agricultura como fuente de nutrientes para las plantas y/o mejoradores del suelo y/o enmiendas alcalinas para la producción de cultivos.

A nivel internacional, se está trabajando en ISO/TC (Comité Técnico Internacional) 275 "Recuperación, reciclaje, tratamiento y eliminación de fangos", incluyendo un grupo de trabajo específico sobre "Inorgánicos y recuperación de nutrientes".

En cuanto a las actividades de normalización sobre fertilizantes, existen normas de interés publicadas y se están elaborando proyectos de normas por parte de CEN/TC 260 "Fertilizantes y materiales calcáreos" y/o ISO/TC 134 "Fertilizantes y acondicionadores del suelo".

Es importante subrayar que los documentos mencionados no se centran específicamente en la recuperación de P. Lamentablemente, estos documentos no han sido reconocidos suficientemente hasta el momento y se hace patente la inclusión de estas consideraciones en los sistemas de gestión de calidad. Por ejemplo, en algunos sistemas de certificación no gubernamentales (como los de la alimentación) simplemente prohíben el uso de fangos de depuradora en la granja en lugar de definir las condiciones adecuadas de procesamiento y uso.

## 2.9 Referencias bibliográficas

- Abbona, F., & Boistelle, R. (1979). Growth morphology and crystal habit of struvite crystals ( $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ ). *Journal of Crystal Growth*, 46(3), 339-354
- Abma, W. R., Driessen, W., Haarhuis, R., & Van Loosdrecht, M. C. M. (2010). Upgrading of sewage treatment plant by sustainable and cost-effective separate treatment of industrial wastewater. *Water Science and Technology*, 61(7), 1715-1722.
- Al Seadi, T., & Lukehurst, C. (2012). Quality management of digestate from biogas plants used as fertiliser. *IEA Bioenergy*, 37, 40.
- Angelidaki, I., & Ellegaard, L. (2003). Codigestion of manure and organic wastes in centralized biogas plants. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 109(1-3), 95-105.
- ARBOR (2013). Inventory: Techniques for nutrient recovery from digestate. Recuperado en junio de 2016 de: <http://arbornwe.eu/downloads>.
- Barrow, N. J., & Debnath, A. (2014). Effect of phosphate status on the sorption and desorption properties of some soils of northern India. *Plant and Soil*, 378(1-2), 383-395.
- Bassett, H., & Bedwell, W. L. (1933). 210. Studies of phosphates. Part I. Ammonium magnesium phosphate and related compounds. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 854-871.
- Bauer, A., Mayr, H., Hopfner-Sixt, K., & Amon, T. (2009). Detailed monitoring of two biogas plants and mechanical solid-liquid separation of fermentation residues. *Journal of Biotechnology*, 142(1), 56-63.

- Bigalke, M., Ulrich, A., Rehmus, A., & Keller, A. (2017). Accumulation of cadmium and uranium in arable soils in Switzerland. *Environmental Pollution*, 221, 85-93.
- Bojesen, M., Boerboom, L., & Skov-Petersen, H. (2015). Towards a sustainable capacity expansion of the Danish biogas sector. *Land Use Policy*, 42, 264-277.
- Bolzonella, D., Fatone, F., Gottardo, M., & Frison, N. (2018). Nutrients recovery from anaerobic digestate of agro-waste: techno-economic assessment of full scale applications. *Journal of Environmental Management*, 216, 111-119.
- Borgerding, J. (1972). Phosphate deposits in digestion systems. *Journal Water Pollution Control Federation*, 44(5), 813-819.
- Bravais, A. (1866). *Études cristallographiques*. Gauthier-Villars.
- Brekelmans, J. (2008). Zuiveringstechnologie: oplossingen op maat? : praktijkvoorbeelden van hoe innovatie en ontwikkeling van zuiveringstechnologie kan leiden tot oplossingen op maat in binnen- en buitenland [Purification Technology: solutions? : Examples of how innovation and development of purification technology can lead to solutions at home and abroad]. *Neerslag*, 43(2), 23–26.
- Bridger, G.L., Salutsky, M.L. & Starosika, R. (1961) Metal ammonium phosphates as fertilizers. *140th Meeting of the American Chemical Society*, 1-19, Chicago, (USA).
- Colsen, J. (2012). Anphos-Fosfaathergebruik op RWZI Land Van Cuijk. Recuperado en septiembre de 2016 de: [http://www.colsen.nl/nl/Brochure/Flyers/Flyer Nationaal ANPHOS rwzi- LvC.pdf](http://www.colsen.nl/nl/Brochure/Flyers/Flyer%20Nationaal%20ANPHOS%20rwzi%20LvC.pdf)
- Coombes, D. S., Nagi, G. K., & Price, S. L. (1997). On the lack of hydrogen bonds in the crystal structure of alloxan. *Chemical Physics Letters*, 265(3-5), 532-537.
- Coombes, D. S., Price, S. L., Willock, D. J., & Leslie, M. (1996). Role of electrostatic interactions in determining the crystal structures of polar organic molecules. A distributed multipole study. *The Journal of Physical Chemistry*, 100(18), 7352-7360.
- Cordell, D., & White, S. (2011). Peak phosphorus: clarifying the key issues of a vigorous debate about long-term phosphorus security. *Sustainability*, 3(10), 2027-2049.
- Cordell, D., Rosemarin, A., Schröder, J. J., & Smit, A. L. (2011). Towards global phosphorus security: A systems framework for phosphorus recovery and reuse options. *Chemosphere*, 84(6), 747-758.
- Curie, P. (1885). Sur la formation des cristaux et sur les constantes capillaires de leurs différentes faces. *Bulletin de Minéralogie*, 8(6), 145-150.
- De Ridder, M., De Jong, S., Polchar, J., & Lingemann, S. (2012). Risks and opportunities in the global phosphate rock market: Robust strategies in times of uncertainty. Hague Centre for Strategic Studies.
- Degryse, F., Baird, R., Da Silva, R. C., & McLaughlin, M. J. (2017). Dissolution rate and agronomic effectiveness of struvite fertilizers—effect of soil pH, granulation and base excess. *Plant and Soil*, 410(1-2), 139-152.
- Desmidt, E., Ghyselbrecht, K., Zhang, Y., Pinoy, L., Van der Bruggen, B., Verstraete, W., ... & Meesschaert, B. (2015). Global phosphorus scarcity and full-scale P-recovery techniques: a review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 45(4), 336-384.

- Docherty, R., Clydesdale, G., Roberts, K. J., & Bennema, P. (1991). Application of Bravais-Friedel-Donnay-Harker, attachment energy and Ising models to predicting and understanding the morphology of molecular crystals. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 24(2), 89.
- Docherty, R., Roberts, K. J., & Dowty, E. (1988). MORANG - A computer program designed to aid in the determinations of crystal morphology. *Computer Physics Communications*, 51(3), 423-430.
- Donnay, J. H., & Harker, D. (1937). A new law of crystal morphology extending the law of Bravais. *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*, 22(5), 446-467.
- Driessen, W., Hendrickx, T., Remy, M., & Haarhuis, R. (2018). The PHOSPAQ™ process. *Phosphorus: Polluter and Resource*, 351.
- Drosch, B., Fuchs, W., Al Seadi, T., Madsen, M., & Linke, B. (2015). Nutrient recovery by biogas digestate processing (pp. 7-11). Dublin: IEA Bioenergy.
- Epp, C., Rutz, D., Köttner, M., & Finsterwalder, T. (2008). Guidelines for Selecting Suitable Sites for Biogas Plants. *WIP Renewable Energies, Munich, Germany Deliverable D, 6*.
- ESPP Proposed (2015). EU Fertilizer Regulation criteria for recovered struvite transmitted to DG GROW.
- European Commission–Enterprise and Industry. (2014). On the Review of the List of Critical Raw Materials for the EU and the Implementation of the Raw Materials Initiative.
- FAO (2019). World fertilizer trends and outlook to 2022. Recuperado en abril de 2020 de: <http://www.fao.org/3/ca6746en/ca6746en.pdf>
- Flotats, X., Foged, H. L., Bonmatí, A., Palatsi, J., Magrí, A., & Schelde, K. M. (2011). Manure processing technologies. In *Technical Report No. II Concerning "Manure Processing Activities in Europe" to the European Commission* (p. 184). Directorate-General Environment.
- Foged, H., Flotats, X., & Bonmatí, A. (2012a). Future trends on manure processing activities in Europe.
- Foged, H., Flotats, X., Bonmatí, A., Palatsi, J., & Magrí, A. (2012b). Assessment of economic feasibility and environmental performance of manure processing technologies.
- Fouda, S. (2011). *Nitrogen availability of biogas residues* (Doctoral dissertation, Technische Universität München).
- Freixedas, F. G., Bauzá, A. C., & Söhnle, O. (2000). *Cristalización en disolución: conceptos básicos*. Reverte.
- Friedel, G. (1907). Etudes sur la loi de Bravais. *Bulletin de Minéralogie*, 30(9), 326-455.
- Fuchs, W., & Drosch, B. (2013). Assessment of the state of the art of technologies for the processing of digestate residue from anaerobic digesters. *Water Science and Technology*, 67(9), 1984-1993.
- Gerardo, M. L., Aljohani, N. H., Oatley-Radcliffe, D. L., & Lovitt, R. W. (2015). Moving towards sustainable resources: Recovery and fractionation of nutrients from dairy manure digestate using membranes. *Water Research*, 80, 80-89.
- Gibbs, J. W. (1948). *The collected works of J. Willard Gibbs* (No. 536.7092). Yale University Press.



- Guilayn, F., Jimenez, J., Rouez, M., Crest, M., & Patureau, D. (2019). Digestate mechanical separation: Efficiency profiles based on anaerobic digestion feedstock and equipment choice. *Bioresource Technology*, 274, 180-189.
- Gysin, A., Lycke, D. & Wirtel, S. (2018). The Pearl and WASSTRIP processes (Canada). *Phosphorus: Polluter and Resource*, 359.
- Haarhuis, R. (2011). Fosfaatverwijdering Waterstromen, locatie Olburgen [Phosphate removal Waterstromen, location Olburgen]. Symposium Fosfaatschaarste, geluk bij een ongeluk, Driebergen, the Netherlands, Mayo.
- Hartman, P., & Perdok, W. G. (1955). On the relations between structure and morphology of crystals. I. *Acta Crystallographica*, 8(1), 49-52.
- Henriksson, G. (2010). The environmental effects of polymers in the biogas process, what does the research show? Recuperado en junio de 2018 de: [www.wasterefinery.se/sv/project/projects/miljoeffekt\\_polymerer/Documents/WR\\_33\\_avslut\\_popul%C3%A4r%20sammanfatt%20eng.pdf](http://www.wasterefinery.se/sv/project/projects/miljoeffekt_polymerer/Documents/WR_33_avslut_popul%C3%A4r%20sammanfatt%20eng.pdf)
- Hidalgo, D., Gómez, M., Martín-Marroquín, J. M., Aguado, A., & Sastre, E. (2015). Two-phase anaerobic co-digestion of used vegetable oils' wastes and pig manure. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 12(5), 1727-1736.
- Hilt, K., Harrison, J., Bowers, K., Stevens, R., Bary, A., & Harrison, K. (2016). Agronomic response of crops fertilized with struvite derived from dairy manure. *Water, Air, & Soil Pollution*, 227(10), 388.
- Husgafvel, R., Karjalainen, E., Linkosalmi, L., & Dahl, O. (2016). Recycling industrial residue streams into a potential new symbiosis product—The case of soil amelioration granules. *Journal of Cleaner Production*, 135, 90-96.
- Jones, A. G. (2002). *Crystallization process systems*. Elsevier.
- Kataki, S., West, H., Clarke, M., & Baruah, D. C. (2016). Phosphorus recovery as struvite: Recent concerns for use of seed, alternative Mg source, nitrogen conservation and fertilizer potential. *Resources, Conservation and Recycling*, 107, 142-156.
- Kleemann, R., Chenoweth, J., Clift, R., Morse, S., Pearce, P., & Saroj, D. (2017). Comparison of phosphorus recovery from incinerated sewage sludge ash (ISSA) and pyrolysed sewage sludge char (PSSC). *Waste Management*, 60, 201-210.
- Kochian, L. V. (2012). Rooting for more phosphorus. *Nature*, 488(7412), 466-467.
- Kool, A., Marinussen, M., & Blonk, H. (2012). LCI data for the calculation tool Feedprint for greenhouse gas emissions of feed production and utilization. *GHG Emissions of N, P and K fertiliser production*.
- Kratz, S., Schick, J., & Schnug, E. (2016). Trace elements in rock phosphates and P containing mineral and organo-mineral fertilizers sold in Germany. *Science of the Total Environment*, 542, 1013-1019.
- Kuhn, T., Kokemohr, L., & Holm-Müller, K. (2018). A life cycle assessment of liquid pig manure transport in line with EU regulations: A case study from Germany. *Journal of Environmental Management*, 217, 456-467.
- Laurení, M., Palatsi, J., Llovera, M., & Bonmatí, A. (2013). Influence of pig slurry characteristics on ammonia stripping efficiencies and quality of the recovered ammonium-sulfate solution. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 88(9), 1654-1662.



- Le Corre, K. S., Valsami-Jones, E., Hobbs, P., & Parsons, S. A. (2009). Phosphorus recovery from wastewater by struvite crystallization: A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 39(6), 433-477.
- Li, R., Yin, J., Wang, W., Li, Y., & Zhang, Z. (2014). Transformation of phosphorus during drying and roasting of sewage sludge. *Waste Management*, 34(7), 1211-1216.
- Lodder, R., & Meulenkamp, R. (2011). Fosfaatterugwinning in communale afvalwaterzuiveringsinstallaties (Recuperation of phosphate in communal wastewater treatment plants).
- Lommerse, J. P., Motherwell, W. S., Ammon, H. L., Dunitz, J. D., Gavezzotti, A., Hofmann, D. W., ... & Schmidt, M. U. (2000). A test of crystal structure prediction of small organic molecules. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 56(4), 697-714.
- Masih-Das, J., & Tao, W. (2018). Anaerobic co-digestion of foodwaste with liquid dairy manure or manure digestate: Co-substrate limitation and inhibition. *Journal of Environmental Management*, 223, 917-924.
- Masse, L., Massé, D. I., & Pellerin, Y. (2008). The effect of pH on the separation of manure nutrients with reverse osmosis membranes. *Journal of Membrane Science*, 325(2), 914-919.
- McKie, D., & McKie, C. (1986). Crystal Chemistry and Crystal Physics. *Essentials of Crystallography*, 2, 6.
- Meixner, K., Fuchs, W., Valkova, T., Svardal, K., Loderer, C., Neureiter, M., Bochmann, G. & Drosch, B. (2015). Effect of precipitating agents on centrifugation and ultrafiltration performance of thin stillage digestate. *Separation and Purification Technology*, 145, 154-160.
- Moerman, W. H. M., de Danschutter, J., de Ru, B., Veltman, A., Verwoert, G., Reitsma, B. A. H., & van den Bulk, J. (2012). Phosphate recovery as nuisance control for struvite clogging sensitive wastewater or sludge. *IWA Nutrient Removal and Recovery*, 23-25.
- Möller, K., & Müller, T. (2012). Effects of anaerobic digestion on digestate nutrient availability and crop growth: a review. *Engineering in Life Sciences*, 12(3), 242-257.
- Moraine, M., Duru, M., & Therond, O. (2017). A social-ecological framework for analyzing and designing integrated crop–livestock systems from farm to territory levels. *Renewable Agriculture and Food Systems*, 32(1), 43-56.
- Mosier, A., Syers, J. K., & Freney, J. R. (Eds.). (2013). *Agriculture and the nitrogen cycle: assessing the impacts of fertilizer use on food production and the environment* (Vol. 65). Island Press.
- Muhmood, A., Wu, S., Lu, J., Ajmal, Z., Luo, H., & Dong, R. (2018). Nutrient recovery from anaerobically digested chicken slurry via struvite: Performance optimization and interactions with heavy metals and pathogens. *Science of The Total Environment*, 635, 1-9.
- Mullin, J. W. (2004). *Crystallization*. Elsevier.
- Myerson, A. S. (Ed.). (2005). *Molecular modeling applications in crystallization*. Cambridge University Press.

- Neset, T. S. S., & Cordell, D. (2012). Global phosphorus scarcity: identifying synergies for a sustainable future. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 92(1), 2-6.
- Ngatia, L., Grace III, J. M., Moriasi, D., & Taylor, R. (2019). Nitrogen and Phosphorus Eutrophication in Marine Ecosystems. In *Monitoring of Marine Pollution*. IntechOpen.
- Ochi, S., & Matsushita, T. (2018). The PHOSNIX process at the WWTP Lake Shinji East (Japan). *Phosphorus: Polluter and Resource*, 367.
- Ohlinger, K. N., Young, T. M., & Schroeder, E. D. (1998). Predicting struvite formation in digestion. *Water Research*, 32(12), 3607-3614.
- Ohtake, H., & Tsuneda, S. (Eds.). (2019). *Phosphorus recovery and recycling*. Springer.
- Potter, B. S., Palmer, R. A., Withnall, R., Chowdhry, B. Z., & Price, S. L. (1999). Aza analogues of nucleic acid bases: experimental determination and computational prediction of the crystal structure of anhydrous 5-azauracil. *Journal of Molecular Structure*, 485, 349-361.
- Price, S. L., & Wibley, K. S. (1997). Predictions of crystal packings for uracil, 6-azauracil, and allopurinol: The interplay between hydrogen bonding and close packing. *The Journal of Physical Chemistry A*, 101(11), 2198-2206.
- Prywer, J., Sieroń, L., & Czyłkowska, A. (2019). Struvite grown in gel, its crystal structure at 90 K and thermoanalytical study. *Crystals*, 9(2), 89.
- Puyol, D., Batstone, D. J., Hülsen, T., Astals, S., Peces, M., & Krömer, J. O. (2017). Resource recovery from wastewater by biological technologies: opportunities, challenges, and prospects. *Frontiers in Microbiology*, 7, 2106.
- Qureshi, A. S., & Deeba, F. (2019). Phosphorus Dynamics in Ruminants-An Overview. *EC Veterinary Science*, 4, 426-438.
- Randolph, A. (2012). *Theory of particulate processes: analysis and techniques of continuous crystallization*. Elsevier.
- Rawn, A. M. (1937). Multiple-stage sewage sludge digestion. In *Proceedings of the American Society of Civil Engineers* (Vol. 63, No. 9, pp. 1673-1700). ASCE.
- Reza, A., Shim, S., Kim, S., Ahmed, N., Won, S., & Ra, C. (2019). Nutrient Leaching Loss of Pre-Treated Struvite and Its Application in Sudan Grass Cultivation as an Eco-Friendly and Sustainable Fertilizer Source. *Sustainability*, 11(15), 4204.
- Risberg, K., Cederlund, H., Pell, M., Arthurson, V., & Schnürer, A. (2017). Comparative characterization of digestate versus pig slurry and cow manure—chemical composition and effects on soil microbial activity. *Waste Management*, 61, 529-538.
- Rogalla, F. (2010). A powerful push for phosphorus capture and recovery. *Water & Wastewater Treatment*, 53(12), 34-35.
- Ruttenberg, K. C. (2003). The global phosphorus cycle. *Treatise on Geochemistry*, 8, 682.
- RWTH Aachen (2010). Ficlkr. Struvite under the microscope. Recuperado en marzo de 2019 de: <https://www.flickr.com/photos/gtzecosan/5267841405>
- Sánchez, E., Rodríguez, B., Heredero, R., García Peñuela, R., Polo, A., García, M., ... & Sanz, R. (2011). Experiencias para la recuperación del fósforo de las

- aguas residuales en forma de estruvita en Canal de Isabel II. *Cuadernos de I+D+i*.
- Sarvajayakesavalu, S., Lu, Y., Withers, P. J., Pavinato, P. S., Pan, G., & Chareonsudjai, P. (2018). Phosphorus recovery: a need for an integrated approach. *Ecosystem Health and Sustainability*, 4(2), 48-57.
  - Saveyn, H., & Eder, P. (2014). End-of-waste criteria for biodegradable waste subjected to biological treatment (compost & digestate): technical proposals. *IPTS: Sevilla, Spain*.
  - Sawers, R. J., Svane, S. F., Quan, C., Grønlund, M., Wozniak, B., Gebreselassie, M. N., ... & Jakobsen, I. (2017). Phosphorus acquisition efficiency in arbuscular mycorrhizal maize is correlated with the abundance of root-external hyphae and the accumulation of transcripts encoding PHT1 phosphate transporters. *New Phytologist*, 214(2), 632-643.
  - Scholz, R. W. (2013). EC Consultative Communication on the Sustainable Use of Phosphorus Communication from The Commission to the European Parliament, The Council, The European Economic and Social Committee and The Committee of the Regions.
  - Schoumans, O. F., Bouraoui, F., Kabbe, C., Oenema, O., & van Dijk, K. C. (2015). Phosphorus management in Europe in a changing world. *Ambio*, 44(2), 180-192.
  - Serna-Maza, A., Heaven, S., & Banks, C. J. (2017). In situ biogas stripping of ammonia from a digester using a gas mixing system. *Environmental Technology*, 38(24), 3216-3224.
  - Shi, L., Simplicio, W. S., Wu, G., Hu, Z., Hu, H., & Zhan, X. (2018). Nutrient recovery from digestate of anaerobic digestion of livestock manure: A review. *Current Pollution Reports*, 4(2), 74-83.
  - Suciú, N. A., Lamastra, L., & Trevisan, M. (2015). PAHs content of sewage sludge in Europe and its use as soil fertilizer. *Waste Management*, 41, 119-127.
  - Tambone, F., Scaglia, B., D'Imporzano, G., Schievano, A., Orzi, V., Salati, S., & Adani, F. (2010). Assessing amendment and fertilizing properties of digestates from anaerobic digestion through a comparative study with digested sludge and compost. *Chemosphere*, 81(5), 577-583.
  - Tang, C., Liu, Z., Peng, C., Chai, L. Y., Kuroda, K., Okido, M., & Song, Y. X. (2019). New insights into the interaction between heavy metals and struvite: Struvite as platform for heterogeneous nucleation of heavy metal hydroxide. *Chemical Engineering Journal*, 365, 60-69.
  - Tao, W., Fattah, K. P., & Huchzermeier, M. P. (2016). Struvite recovery from anaerobically digested dairy manure: A review of application potential and hindrances. *Journal of Environmental Management*, 169, 46-57.
  - Tarayre, C., De Clercq, L., Charlier, R., Michels, E., Meers, E., Camargo-Valero, M., & Delvigne, F. (2016). New perspectives for the design of sustainable bioprocesses for phosphorus recovery from waste. *Bioresource Technology*, 206, 264-274.
  - The Broker (2009). Peak phosphorus – The next inconvenient truth. Recuperado en mayo de 2018 de: <https://www.thebrokeronline.eu/peak-phosphorus/>
  - Ueno, Y., & Fuji, M. (2001). Three years experience of operating and selling recovered struvite from full-scale plant. *Environmental Technology*, 22(11), 1373-1381.

- Val del Río, Á., Campos Gómez, J. L., & Mosquera Corral, A. (Eds.). (2016). *Technologies for the treatment and recovery of nutrients from industrial wastewater*. IGI Global.
- van Houwelingen, G., & Piekema, P. (2018). The Crystalactor® at the WWTP Geestmerambacht (The Netherlands). *Phosphorus: Polluter and Resource*, 335.
- Vaneekhaute, C., Ghekiere, G., Michels, E., Vanrolleghem, P. A., Meers, E., & Tack, F. M. (2013). Nutrient recovery from biodigestion waste (water) streams and reuse as renewable fertilizers: a two-year field experiment. *Proceedings of the Water Environment Federation*, 2013(4), 113-116.
- Veneklaas, E. J., Lambers, H., Bragg, J., Finnegan, P. M., Lovelock, C. E., Plaxton, W. C., ... & Raven, J. A. (2012). Opportunities for improving phosphorus-use efficiency in crop plants. *New Phytologist*, 195(2), 306-320.
- Withers, P. J., van Dijk, K. C., Neset, T. S. S., Nesme, T., Oenema, O., Rubæk, G. H., ... & Pellerin, S. (2015). Stewardship to tackle global phosphorus inefficiency: The case of Europe. *Ambio*, 44(2), 193-206.
- Williams, S. (1999). Struvite precipitation in the sludge stream at Slough wastewater treatment plant and opportunities for phosphorus recovery. *Environmental Technology*, 20(7), 743-747.
- Willock, D. J., Price, S. L., Leslie, M., & Catlow, C. R. A. (1995). The relaxation of molecular crystal structures using a distributed multipole electrostatic model. *Journal of Computational Chemistry*, 16(5), 628-647.
- WRAP (2012). Enhancement and treatment of digestates from anaerobic digestion. Recuperado en marzo de 2018 de: <http://www.wrap.org.uk/node/13207>.
- Wulff, G. (1901). Xxv. zur frage der geschwindigkeit des wachstums und der auflösung der krystallflächen. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, 34(1-6), 449-530.
- Xie, C., Zhao, J., Tang, J., Xu, J., Lin, X., & Xu, X. (2011). The phosphorus fractions and alkaline phosphatase activities in sludge. *Bioresource Technology*, 102(3), 2455-2461.
- Ye, Y., Ngo, H. H., Guo, W., Liu, Y., Li, J., Liu, Y., ... & Jia, H. (2017). Insight into chemical phosphate recovery from municipal wastewater. *Science of the Total Environment*, 576, 159-171.
- Yuan, Z., Jiang, S., Sheng, H., Liu, X., Hua, H., Liu, X., & Zhang, Y. (2018). Human perturbation of the global phosphorus cycle: changes and consequences. *Environmental Science & Technology*, 52(5), 2438-2450.
- Zarebska, A., Romero Nieto, D., Christensen, K. V., Fjærbæk Søft, L., & Norddahl, B. (2015). Ammonium fertilizers production from manure: a critical review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 45(14), 1469-1521.
- Zahedi, S., Sales, D., García-Morales, J. L., & Solera, R. (2018). Obtaining green energy from dry-thermophilic anaerobic co-digestion of municipal solid waste and biodiesel waste. *Biosystems Engineering*, 170, 108-116.
- Zhou, K., Barjenbruch, M., Kabbe, C., Inial, G., & Remy, C. (2017). Phosphorus recovery from municipal and fertilizer wastewater: China's potential and perspective. *Journal of Environmental Sciences*, 52, 151-159.

- Zirkler, D., Peters, A., & Kaupenjohann, M. (2014). Elemental composition of biogas residues: Variability and alteration during anaerobic digestion. *Biomass and Bioenergy*, 67, 89-98.



# **3 CRISTALIZACIÓN DE ESTRUVITA VERSUS STRIPPING DE AMONIACO**

---





## Contenido

3	CRISTALIZACIÓN DE ESTRUVITA VERSUS STRIPPING DE AMONIACO .....	75
3.1	Resumen .....	79
3.2	Introducción .....	79
3.3	Materiales y métodos.....	80
3.3.1	Dispositivos experimentales .....	80
3.3.1.1	Dispositivo experimental del stripping amoniaco.....	80
3.3.1.2	Dispositivo experimental de la cristalización de estruvita.....	82
3.3.2	Análisis .....	83
3.3.2.1	Nitrógeno amoniacal.....	84
3.3.2.2	Fósforo total .....	84
3.3.2.3	pH.....	85
3.3.2.4	Magnesio y calcio .....	85
3.3.3	Otros equipos .....	86
3.4	Resultados y discusión .....	87
3.4.1	Stripping de amoniaco .....	87
3.4.2	Precipitación de fósforo y nitrógeno como estruvita.....	91
3.4.3	Estudio comparativo de viabilidad económica.....	97
3.5	Conclusiones .....	97
3.6	Referencias bibliográficas.....	98



### 3.1 Resumen

Debido a la gran utilización de la digestión anaerobia para el tratamiento de corrientes de residuos orgánicos y a la alta carga de las aguas residuales, se producen grandes cantidades de efluentes anaeróbicos. Estos efluentes se caracterizan por su alto contenido en nutrientes, por lo que la cristalización de estruvita y la eliminación de amoníaco por stripping han ganado interés como vías para la recuperación de nitrógeno y fósforo.

En este capítulo se ha realizado un análisis de los pros y contras de ambas tecnologías. El stripping de amoníaco junto con la absorción ha demostrado ser una solución técnica adecuada para la recuperación y valorización del N contenido en las corrientes de residuos. Los experimentos a escala de laboratorio utilizando esta técnica dan como resultado una recuperación del amoníaco superior al 80 %. Sin embargo, el proceso de cristalización se considera la técnica preferida, ya que puede eliminar y recuperar simultáneamente más del 90 % del P y N en proporción estequiométrica (según la formulación de la estruvita) de las corrientes de residuos. Ambos procesos son respetuosos con el medio ambiente y rentables en grandes instalaciones, aunque la economía favorece ligeramente la formación de estruvita.

Como resultado de la experimentación que se recoge en el presente capítulo se llevó a cabo la publicación del siguiente artículo con factor de impacto:

- Hidalgo, D., Corona, F., Martín-Marroquín, J. M., del Álamo, J., & Aguado, A. (2016). Resource recovery from anaerobic digestate: struvite crystallisation versus ammonia stripping. *Desalination and Water Treatment*, 57(6), 2626-2632. Factor de impacto: 1,631 (2016) Categoría: Water Resources Ranking: Q2 DOI: 10.1080/19443994.2014.1001794

### 3.2 Introducción

La DA de efluentes residuales de alta carga orgánica da lugar a la producción de corrientes líquidas caracterizadas por un alto contenido de nutrientes (digestato). En consecuencia, es necesario un adecuado postratamiento de estos efluentes para cumplir con la legislación vigente en los países de la UE en materia de aplicación y vertido en tierras de cultivo, cuando la cantidad de digestato producido excede la demanda local para su uso seguro como fertilizante.

El P y el N son macronutrientes importantes, indispensables para la vida, que contribuyen en gran medida al desarrollo agrícola e industrial, pero su vertido a las masas de agua naturales es una de las principales causas de la eutrofización (Maberly *et al.*, 2020).

Por otro lado, los recursos de P son considerablemente limitados para su utilización por parte de la sociedad humana (Cordell & White, 2014). El P es un recurso no renovable y no existe ningún sustituto disponible, nada que pueda ser creado sintéticamente para reemplazar este componente vital de todos los procesos biológicos.

La cristalización de estruvita (Li *et al.* 2019; Nagy *et al.*, 2019; Shim *et al.*, 2020) y el stripping de amoníaco (Macura *et al.*, 2019; Perera *et al.*, 2019) han ganado interés como vías de recuperación de N y P. Por ejemplo, unos 270 kg de estruvita sería

suficiente para fertilizar 1 ha de tierra cultivable con una tasa de aplicación de 80 kg/ha de P como  $P_2O_5$  (Vaneekhaute *et al.*, 2015).

El stripping es un método que tradicionalmente se ha utilizado en el tratamiento de aguas residuales urbanas e industriales con baja concentración de N (Li *et al.*, 2011; Hsieh *et al.*, 2013), pero, hoy en día, su aplicación está dando excelentes resultados para la eliminación de amoníaco en el tratamiento de corrientes de aguas residuales con un alto contenido en este componente (Pedizzi *et al.*, 2017; Serna-Maza *et al.*, 2017).

La cristalización de N y P en forma de estruvita es una de las técnicas que pueden utilizarse para eliminar y/o recuperar nutrientes de los efluentes (Oliveira *et al.*, 2018; Vaneekhaute *et al.*, 2017). El resultado es un producto cristalino blanco que puede ser utilizado como base para biofertilizantes de alta calidad (Taddeo *et al.* 2018). Dependiendo de la composición del efluente residual y de los parámetros de proceso seleccionados, la precipitación por estruvita puede utilizarse para eliminar el nitrógeno amoniacal ( $NH_4^+$ ), el fosfato ( $PO_4^{3-}$ ) o ambos.

En este capítulo se han analizado y debatido las ventajas e inconvenientes de ambas tecnologías y las condiciones óptimas de funcionamiento a escala de laboratorio.

### 3.3 Materiales y métodos

#### 3.3.1 Dispositivos experimentales

##### 3.3.1.1 Dispositivo experimental del stripping amoníaco

Se realizaron experimentos a escala de laboratorio para estudiar el stripping del amoníaco y la cristalización de estruvita como métodos de eliminación de nutrientes de los efluentes de la DA, más concretamente en este caso, se utilizó digestato procedente de purín de cerdo digerido en un reactor anaeróbico piloto.

En el caso del stripping de amoníaco, se utilizó una torre de stripping para operación continua con 102 cm de altura y 4,2 cm de diámetro interno en material de policarbonato. La torre contaba con un relleno de anillos tipo PALL (8 mm o 15mm) de polipropileno (Figura 3-1) para promover el flujo descendente de digestato líquido en una corriente fina y suave, que se introducía por la parte superior de la columna.



Figura 3-1. Anillos Pall de polipropileno

El aire (G) fue suministrado desde la parte inferior de la torre mediante la línea de aire comprimido (6 bares) con la que contaba el laboratorio. La presión del aire a la entrada de la torre se reguló mediante un manorreductor, además dicha entrada de aire contaba con un caudalímetro de gases (marca Bronkhorst) para controlar, en todo momento, el caudal de aire introducido en la columna. Por último, se dotó al sistema de una línea que conectaba la salida del digestato por la parte inferior de la columna, con la corriente de alimentación fresca del citado digestato (L), de tal manera que parte del líquido obtenido a la salida se recirculaba al sistema (R) y se reintroducía de forma conjunta a la alimentación fresca (L+R) por la parte superior de la columna. En la Figura 3-2 se puede observar un esquema del proceso de stripping de amoníaco.

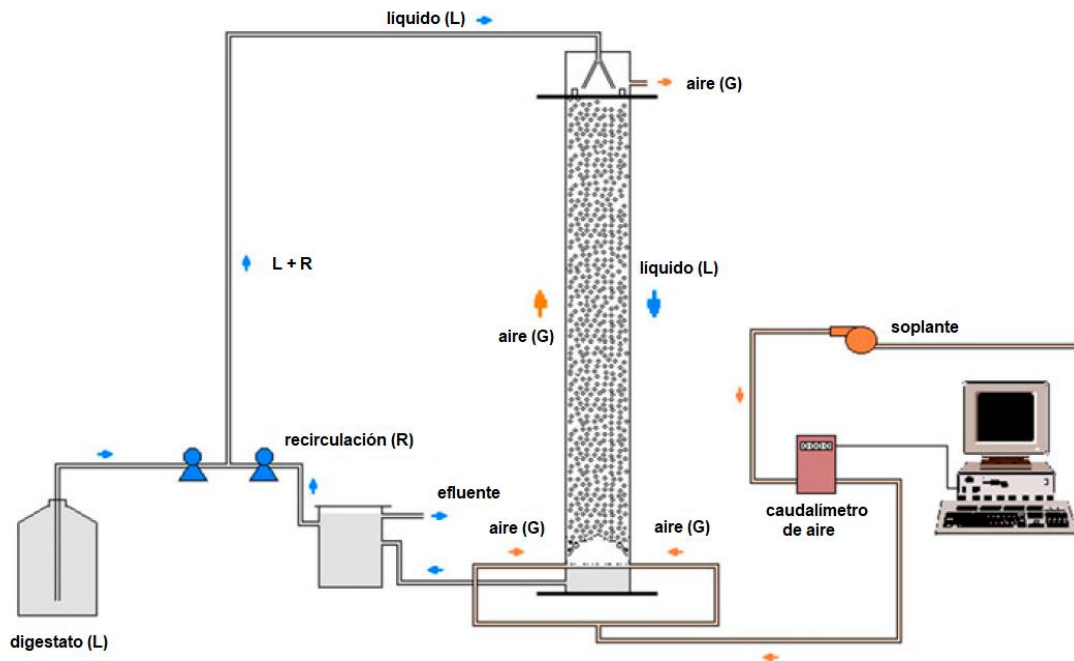


Figura 3-2. Diagrama de la instalación experimental de stripping de amoníaco

Cabe destacar que para el stripping de amoníaco se investigaron los efectos de los principales parámetros de operación de dicho proceso en la eliminación del N del digestato, siendo estos el pH, la temperatura, la relación aire/líquido (G/L) y el flujo de recirculación de líquido (R). Los detalles de las condiciones experimentales se resumen en la

Tabla 3-1. El valor del pH se ajustó, en todos los experimentos, mediante la adición de cal (CaO) (marca Scharlau, Reag. Ph Eur) al digestato, previamente a la introducción de la corriente en la torre. La temperatura media del aire era de 17 °C, mientras que la del digestato fresco alimentado era de unos 18 °C (16-20 °C). Por último, mencionar que para los experimentos del 9 al 13 se utilizó un agente antiespumante (marca Scharlau) para intentar solucionar los problemas de formación de espumas encontrados durante la operación. Destacar también que en los dos primeros experimentos se utilizó como materia prima una disolución sintética de cloruro de amonio (NH<sub>4</sub>Cl), en lugar de digestato, para que sirviese como testeo inicial de la planta de stripping.

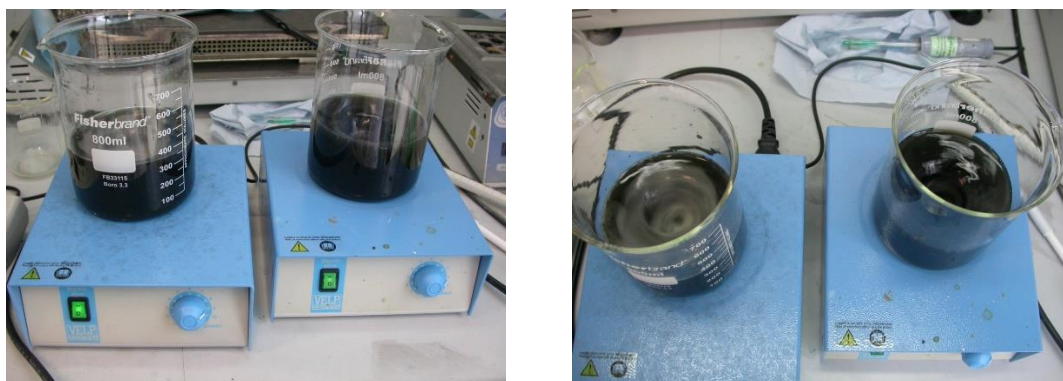
## Estudio de la recuperación de nutrientes presentes en efluentes de sistemas de digestión anaerobia en forma de estruvita

*Tabla 3-1. Condiciones de operación de las experimentaciones de stripping de amoníaco*

Nº experimento	Tipo empaquetamiento	Fuente NH <sub>3</sub>	NH <sub>3</sub> -N (mg/L)	G (L/h)	L (L/h)	R (L/h)	G/L	L/R	pH-L	pH-(R+L)	T efluente (°C)
1	Pall-8	NH <sub>4</sub> Cl	1.718	3.000	0,9	-	3.300	-	10,6	-	20
2	Pall-8	NH <sub>4</sub> Cl	1.770	3.000	0,9	3,5	3.300	0,3	10,5	9,8	20
3	Pall-8	Digestato	2.480	2.500-3.000	0,6	-	4.200-5.000	-	10,6	-	18
4	Pall-8	Digestato	2.490	700-3.000	0,9	-	800-3.300	-	10,7	-	18
5	Pall-8	Digestato	2.494	500-3.000	0,6	-	800-5.000	-	12,9	-	20
6	Pall-8	Digestato	1.221	3.000	0,9	0-0,3	3.300	-/3,0	10,8	10,5	20
7	Pall-8	Digestato	840	2.600-3.000	0,7	0-0,8	3.700-4.300	-/0,9	12,8	12,5	18
8	Pall-8	Digestato	965	2.400-2.800	0,7	0,2	3.400-4.000	3,5	12,7	12,5	20
9	Pall-8	Digestato	1.244	3.000	0,9	0,3	3.300	3,0	11,4	11,2	18
10	Pall-8	Digestato	1.304	3.000	0,9	0,3	3.300	3,0	12,5	12,4	18
11	Pall-15	Digestato	1.625	3.000	1,5-0,5	-	2.000-6.000	-	10,7	-	18
12	Pall-8	Digestato	1.709	3.000	1,5-0,5	-	2.000-6.000	-	10,5	-	18
13	Pall-8	Digestato	1.264	3.000	0,9	0,3	3.300	3,0	10,0	9,7	20

### 3.3.1.2 Dispositivo experimental de la cristalización de estruvita

Por otra parte, en lo que respecta al proceso de cristalización de estruvita, se llevaron a cabo experimentos en discontinuo a escala de laboratorio. Los experimentos se realizaron en un reactor discontinuo de tanque agitado (BSTR) de 800 mL de volumen (Figura 3-3).



*Figura 3-3. Dispositivo experimental obtención de estruvita*

Así, en cada experimento se utilizaron unos 400 mL de digestato como materia prima. La relación molar N/P con la que se trabajó en todos los experimentos fue 8,0. Debido a que en la muestra inicial de digestato la relación N/P era muy elevada, se añadió una sal de fósforo (NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O) (marca Scharlau, Reag. Ph Eur) en la proporción adecuada para obtener la relación molar deseada. Posteriormente, el digestato con una relación molar de N/P 8,0 se mezcló en el reactor con Mg y Ca en la cantidad marcada por las diferentes proporciones molares de Mg/P y de Ca/Mg. Como fuente de Mg se utilizó cloruro de magnesio (MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O) (marca Scharlau, Reag. Ph Eur) y como fuente de Ca se utilizó cloruro cálcico (CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O) (marca Scharlau, Reag. Ph Eur). Posteriormente, se agregó a la solución anterior hidróxido de sodio (NaOH) (marca Scharlau, Reag. Ph Eur) para ajustar el valor de pH necesario en cada experimento. Los reactivos fueron mezclados en el reactor mediante un agitador magnético con una velocidad de agitación de 500-600 rpm a la temperatura ambiente del laboratorio (20-22°C). Al finalizar el tiempo de reacción, las muestras de la mezcla reaccionante se

centrifugaron a 5.000 rpm durante 10 min. Los cristales de estruvita obtenidos se secaron a 40 °C.

Se estudió la influencia de las principales variables del proceso (el pH, la concentración de Mg y la concentración de Ca) en la eliminación de P y N.

- **Influencia del pH:** se determinó el porcentaje de eliminación de N y P para distintos valores de pH (8,5; 9,5; 10,5 y 11,5). En todos los experimentos se utilizó una relación molar N/P 8,0 y una relación molar Mg/P de 1,0 para la masa reaccionante de partida y tiempo de reacción de 25 minutos.
- **Influencia de la concentración de Mg:** se estudió el efecto de la concentración de Mg del medio de reacción en la eliminación de fósforo. Para ello se utilizaron distintos niveles de la relación molar Mg/P (1,0; 1,3; 1,6 y 1,9). Las experiencias se realizaron para una relación molar N/P 8,0; un pH de 10,5 y un tiempo de reacción de 25 minutos.
- **Influencia de la concentración de Ca:** se determinó la influencia de la concentración de Ca en la reacción de cristalización de estruvita para la eliminación de Mg, Ca y P. Para ello se definieron tres niveles distintos de la relación molar Ca/Mg (0,5; 1,0 y 2,0). Como condiciones de partida en cada caso se tomaron una relación molar N/P de 8,0; una relación molar Mg/P 1,6; un pH de 10,5 y un tiempo de reacción de 25 minutos.

Un resumen del diseño de experimentos (DOE) propuesto anteriormente, se presenta en la Tabla 3-2.

Tabla 3-2. Condiciones de operación de las experimentaciones de cristalización de estruvita

Bloque experimental	VARIABLES DE ENTRADA	NIVELES	CONDICIONES DE PARTIDA	VARIABLES DE SALIDA
1	pH	8,5	N/P: 8,0 Mg/P: 1,0 t reacción: 25 minutos	Eliminación de N
		9,5		
		10,5		Eliminación de P
		11,5		
2	Concentración de Mg (Mg/P)	1,0	N/P: 8,0 pH: 10,5 t reacción: 25 minutos	Eliminación de P
		1,3		
		1,6		
		1,9		
3	Concentración de Ca (Ca/Mg)	0,5	N/P: 8,0 Mg/P: 1,6 pH: 10,5 t reacción: 25 minutos	Eliminación de Mg
		1,0		Eliminación de Ca
		2,0		Eliminación de P

### 3.3.2 Análisis

Para el trabajo del presente capítulo se ha seleccionado como materia prima digestato obtenido como subproducto en la DA de residuos ganaderos (purín porcino). Las muestras procedían de purín de cerdo digerido en un reactor anaeróbico piloto. Dichas muestras fueron almacenadas a 4 °C en un frigorífico hasta su utilización.

Para la caracterización de la materia prima se determinó la concentración de nitrógeno amoniacal (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>), fósforo total (P<sub>T</sub>), el contenido en magnesio (Mg<sup>2+</sup>), el contenido en calcio (Ca<sup>2+</sup>) y el pH.



Para la determinación del rendimiento de los procesos de stripping de amoníaco y cristalización de estruvita, se determinó la concentración de N y la concentración de N y P, respectivamente en el efluente final obtenido en cada experimento.

A continuación, se explica brevemente como se ha realizado la determinación de cada uno de estos parámetros.

### 3.3.2.1 *Nitrógeno amoniacal*

Se determinó el N amoniacal contenido en muestras acuosas mediante el método titulométrico. La muestra se tamponó a pH 9,5 con un tampón de borato para reducir la hidrólisis de los cianatos y los compuestos orgánicos nitrogenados. Se destiló, en medio alcalino, recogiendo el destilado sobre una solución de ácido bórico y se valoró con ácido clorhídrico 0,01 N o sulfúrico. En los análisis, se ha dispuesto de un destilador marca Tecator, modelo 1026 (Figura 3-5) y una bureta digital marca Brand (Figura 3-4).

Las referencias seguidas en la realización del análisis fueron:

- APHA-AWWA-WPCF. “Métodos Normalizados para el Análisis de Aguas Residuales y Potables”. “Nitrógeno”.
- Norma UNE 77028:2002. “Calidad del Agua. Determinación del nitrógeno amoniacal. Método por destilación y valoración o colorimetría”. AENOR.



Figura 3-4. Destilador Tecator



Figura 3-5. Bureta digital Brand

### 3.3.2.2 *Fósforo total*

La determinación del P total se ha efectuado por espectrofotometría del ácido vanadomolibdofosfórico. El P es digerido para liberarlo de la materia orgánica a la que pudiera estar unido, convirtiéndose en ortofosfato, que reacciona con molibdato amónico y vanadio generando un compuesto de color amarillo, que es proporcional a la cantidad de P de la muestra.

Los análisis se han realizado en un espectrofotómetro UV-VIS marca Shimadzu, modelo UV-1603 (Figura 3-7) y un digestor marca Selecta, modelo RAT 2 (Figura 3-6).





Figura 3-6. Digestor Selecta



Figura 3-7. Espectrofotómetro UV-VIS

Las referencias seguidas en la realización del análisis son:

- APHA-AWWA-WPCF “Métodos normalizados para el análisis de aguas residuales y potables”. “4500-PC. Método colorimétrico del ácido vanadomolibdofosfórico”.
- Norma UNE-EN ISO 6878 “Calidad del agua”. “Determinación del fósforo. Método espectrométrico del molibdato amónico”. 2005. AENOR.

### 3.3.2.3 pH

La determinación del pH se ha realizado a partir de un método potenciométrico, con el cual se cuantifica la actividad de los iones hidrógeno mediante un electrodo indicador y otro de referencia. Para realizar las medidas se ha empleado un pH-metro marca Crison, modelo pH25 (Figura 3-8).

La referencia seguida en la medida de pH de las muestras ha sido:

- APHA-AWWA-WPCF “Métodos Normalizados para el análisis de aguas residuales y potables. Valor de pH”.



Figura 3-8. pH-metro

### 3.3.2.4 Magnesio y calcio

La concentración de Ca y Mg como iones  $Mg^{2+}$  y  $Ca^{2+}$ , se ha determinado mediante espectroscopía de emisión óptica. Los análisis se han realizado en un espectrofotómetro de emisión de plasma acoplado inductivamente ICP-OES marca Varian, modelo 720-ES (Figura 3-9).

La muestra para análisis se digiere usando ácido nítrico y ácido sulfúrico en una placa digestora (la misma que para el análisis del P). La digestión se diluye y los elementos se determinan por Espectroscopia Óptica de Emisión (ICP). La técnica del ICP se basa

en el análisis mediante la medición de la luz emitida por el metal a determinar y posterior registro por espectroscopia óptica. Durante el ensayo, las muestras son nebulizadas y el aerosol resultante se transporta a la antorcha del plasma donde se genera la emisión de la línea atómica del elemento específico. Los espectros son dispersados por un espectrómetro de rejilla (monocromador o policromador) y las intensidades de las líneas son registradas por un detector.

Las referencias seguidas para sendos análisis son:

- ITC-MMA.EECC-1/06 BOE 19-10-2006 “Instrucción Técnica complementaria sobre determinaciones químicas y microbiológicas para el análisis de las aguas”.
- UNE-EN-ISO 11885:2010 “Calidad del agua. Determinación de elementos seleccionados por espectrometría de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) (ISO 11885:2007).



Figura 3-9. Espectrofotómetro de plasma ICP-OES

### 3.3.3 Otros equipos

Además de los dispositivos experimentales y de los equipos para los análisis, en el transcurso del desarrollo experimental se han utilizado otros equipos de carácter más general.

Los reactivos utilizados y las muestras de estruvita obtenidas fueron pesados utilizando una balanza analítica marca Sartorius modelo TE 214S (Figura 3-10) y otra granataria marca Ohaus modelo EP4102 Explorer Pro (Figura 3-11), respectivamente.



Figura 3-10. Balanza analítica



Figura 3-11. Balanza granataria

Los cristales de estruvita obtenidos fueron centrifugados a 5.000 rpm durante 10 minutos mediante una centrífuga marca Jouan modelo B4i (Figura 3-12) y secados a 40 °C, mediante una estufa marca Selecta modelo Digitronic (Figura 3-13).



Figura 3-12. Centrífuga



Figura 3-13. Estufa

Por último, la morfología de los cristales precipitados de estruvita se analizaron mediante microscopía SEM-EDX utilizando un microscopio marca FEI, modelo Quanta-200 (Figura 3-14).



Figura 3-14. Microscopio SEM

## 3.4 Resultados y discusión

### 3.4.1 Stripping de amoníaco

En la Tabla 3-3 se muestran los resultados obtenidos (porcentaje de amoníaco eliminado), para los distintos experimentos de stripping de amoníaco recogidos en la

Tabla 3-1.

Tabla 3-3. Rango de amoníaco eliminado para cada experimento de stripping de amoníaco

Nº experimento	N eliminado (%)
1	77,4
2	59,5
3	77,4-79,0
4	50,0-72,5
5	59,3-79,9
6	74,9
7	79,3-89,0
8	78,2-84,0
9	75,2
10	75,8
11	55,3-79,1
12	54,7-73,8
13	16,3

Cabe destacar que el porcentaje de nitrógeno eliminado se ha determinado según la Ec 3.1 y Ec 3.2.

$$\text{Rendimiento eliminación}_{N-NH_3} (\%) = \frac{(\text{moles eliminados})_{N-NH_3}}{(\text{moles iniciales})_{N-NH_3}} \cdot 100 \quad (\text{Ec 3.1})$$

$$\text{Rendimiento eliminación}_{N-NH_3} (\%) = \frac{(\text{moles iniciales})_{N-NH_3} - (\text{moles finales})_{N-NH_3}}{(\text{moles iniciales})_{N-NH_3}} \cdot 100 \quad (\text{Ec 3.2})$$

La relación entre las concentraciones del amoníaco y de amonio disociado tiene una fuerte dependencia del pH. Trabajando a altos valores de pH, el equilibrio  $[NH_3]/[NH_4^+]$  se desplaza hacia la formación de amoníaco molecular, favoreciendo su desorción. Sin embargo, un aumento excesivo del pH supone un coste adicional de cal que no es aconsejable para la economía del proceso. Por esta razón, se han llevado a cabo pruebas con diferentes valores de pH para encontrar un equilibrio entre la eficiencia del proceso y el coste económico.

Los resultados experimentales (Tabla 3-3) demuestran que, para valores de pH inferiores a 10,5; cuanto mayor sea el pH de la corriente líquida a tratar, mayor será la eficiencia de eliminación lograda. Sin embargo, por encima de pH 10,5; la eficiencia en la eliminación del amoníaco no se ha visto muy influenciada por el pH. Además, como se comentó anteriormente, un aumento de pH en este rango, supone un incremento considerable de los costes de operación debido al consumo exponencial de la cal que es necesaria adicionar para alcanzar niveles de pH más altos. Sirva como ejemplo, que son necesarios alrededor de 3 g CaO/L extra por unidad de pH incrementado para una corriente de digestato con 2.500 mg N/L, y todo ello favorece la aparición de carbonato cálcico ( $CaCO_3$ ) en el interior de la torre de stripping, lo que dificulta la correcta operación del equipo.

Los resultados están de acuerdo con los derivados de trabajos anteriores. Guštin *et al.* (2011) obtuvieron rendimientos de eliminación de amoníaco superiores al 92 % para niveles de pH de 10,5 y 11,0; en el stripping de digestato procedente de la digestión anaerobia de aguas residuales. Además, a un valor de pH alto, la eliminación del amonio de la fase líquida consume menos energía en comparación con la energía necesaria

para aumentar la temperatura de operación o para aumentar la cantidad de aire suministrado. Otros autores, como Baldi *et al.* (2018), Bonmati & Flotats (2003), Huang *et al.* (2019) y Limoli *et al.* (2016), obtuvieron igualmente como conclusión que el nivel de pH resulta el parámetro más importante en el proceso de stripping.

Con respecto al flujo de aire que entra en el sistema, todos los resultados muestran que la eliminación de amoníaco aumenta a medida que se produce un aumento de la relación aire-líquido (G/L) (Figura 3-15). La Figura 3-16 muestra la influencia de la relación caudal de aire y líquido en la desorción del amoníaco, en función del pH del líquido alimentado. Puede observarse que, para valores bajos de la relación G/L, un incremento del pH del digestato alimentado por encima de valores 10,6 aumenta, de forma apreciable, la cantidad de amoníaco desorbido. Sin embargo, a valores más altos de la relación G/L, la influencia del pH es menor.

En la bibliografía, se dispone de diversos datos sobre la relación óptima entre aire y líquido en los procesos de stripping. En algunos experimentos, la relación G/L aire puede ir desde aproximadamente 30 (Bonmati & Flotats, 2003; Liao *et al.*, 1995), a 3.000 (Liu, 2015; Pi *et al.*, 2009; Yuan *et al.*, 2016) y hasta 6.000 (Fletcher & Ashbee, 1994). En los experimentos realizados en este trabajo, los valores se seleccionaron teniendo en cuenta experimentos preliminares y la economía del sistema de inyección de aire necesario en una planta a gran escala, donde la demanda de energía juega un papel crítico.

En general, los resultados obtenidos están en consonancia con estudios anteriores. Así, según los resultados obtenidos por Guštin & Marinšek-Logar (2011), la relación G/L tiene un mayor efecto en el stripping de amoníaco que la temperatura (en el rango de 30 a 70 °C). Sin embargo, este efecto es menor que el del pH. El efecto de G/L es significativo hasta valores de 1.500-2.000. Una mayor relación G/L asegura un flujo de gas más rápido, lo que reduce la resistencia a la transferencia de masa, y promueve la eliminación del amoníaco, pero solo hasta cierto punto, ya que el efecto del caudal de aire es menos significativo cuando éste es alto (Quan *et al.*, 2009).

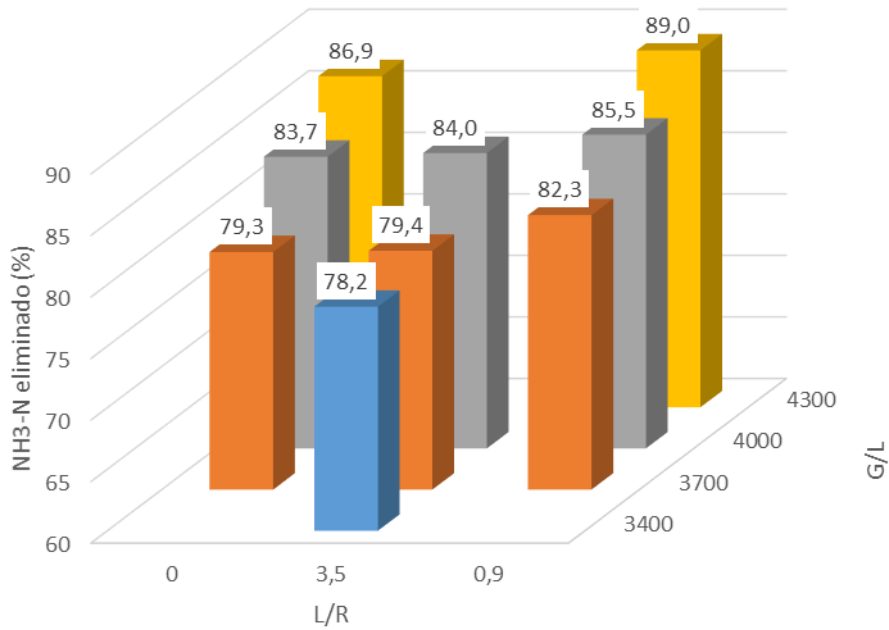


Figura 3-15. Eliminación de amoníaco a diferentes relaciones gas-líquido G/L y relaciones de recirculación (L/R).

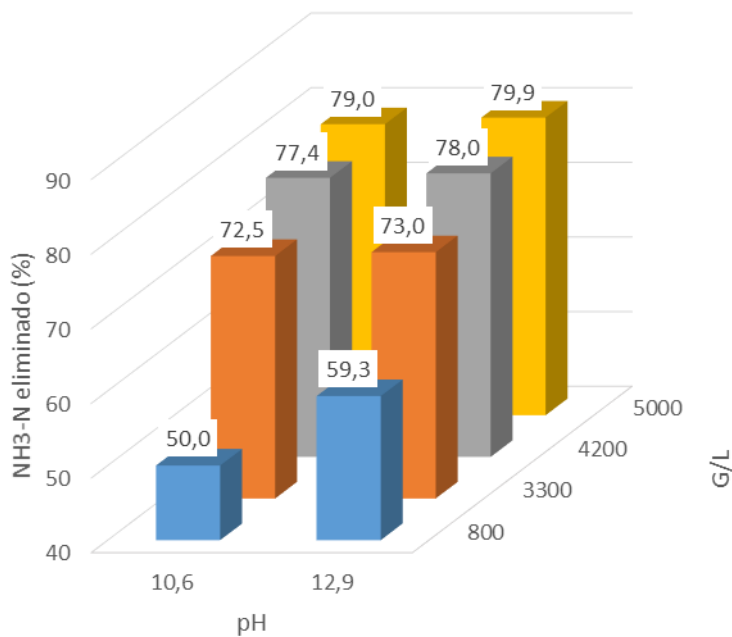


Figura 3-16. Eliminación de amoníaco a diferentes niveles de pH y relaciones gas-líquido G/L

La recirculación de líquido en el sistema supone, además del coste adicional de una bomba nueva, el riesgo de que el pH disminuya en el flujo final de líquido que entra en la torre (L+R), con la consiguiente disminución del rendimiento del proceso de desorción (Tabla 3-4). Por todo ello, existen dos maneras de evitar que el valor de pH disminuya por debajo de 10,5 (valor definido como óptimo) cuando el sistema está trabajando con recirculación: operando a bajos caudales de recirculación (R), no alterando demasiado, de esta manera, el pH del digestato fresco (L); o usando un digestato fresco con un pH

superior a 11, pero esta opción aumenta el consumo de cal y el riesgo de la aparición de escamas de  $\text{CaCO}_3$ . Las dos opciones mencionadas permiten obtener rendimientos de eliminación de N ligeramente superiores a los obtenidos cuando el sistema trabaja sin recirculación (Figura 3-15); sin embargo, la recirculación del líquido en la torre de desorción no está justificada ni económica ni técnicamente. Los gastos adicionales que suponen aumentar el pH por encima de 10,5; por el consumo excesivo de cal o por el aumento de las necesidades de limpieza y mantenimiento de la torre, hacen que esta opción no pueda ser considerada.

Tabla 3-4. Efecto de la recirculación de la corriente líquida en el proceso de stripping de amoníaco

Nº experimento	pH-L	pH-(L+R)	N eliminado (%)
1	10,6	10,6	77,4
2	10,5	9,8	59,5

De acuerdo con Jiang *et al.* (2014) y Provolo *et al.* (2017), aparte del pH y del caudal de aire, otro de los parámetros más influyentes en la eficiencia de eliminación de amoníaco es la temperatura ya que, además de modificar el equilibrio del nitrógeno amoniacal hacia la forma gaseosa, el aumento de la temperatura mejora la difusión molecular tanto en películas líquidas como en gaseosas, aumentando de esta manera la transferencia de masa. Así, Değermenci *et al.* (2012) encontraron que el coeficiente de transferencia de masa para una solución de amoníaco sintético se multiplicaba por 7,25 cuando la temperatura aumentó de 20 a 50 °C. Por el contrario, el trabajar a temperaturas más altas de la temperatura ambiente supone un encarecimiento del proceso debido al aumento de los costes de operación.

### 3.4.2 Precipitación de fósforo y nitrógeno como estruvita

Según se comentó en el apartado 3.3.1.2, el estudio de la cristalización de estruvita se centró en los efectos de dos factores de control (el valor del pH de la solución y la relación molar inicial Mg/P) y del principal factor inhibidor de la reacción de cristalización, la concentración de Ca.

Previamente a la experimentación se llevó a cabo la caracterización del digestato inicial utilizado en los experimentos. En la Tabla 3-5, se pueden observar los parámetros analizados.

Tabla 3-5. Caracterización del digestato inicial

Parámetro	Valor
$\text{NH}_4^+\text{-N}$ (mg/L)	879,62
P <sub>T</sub> -P (mg/L)	164,07
Mg <sup>+</sup> (mg/L)	9,19
Ca <sup>2+</sup> (mg/L)	86,24
pH	8,5

Los resultados de estos experimentos se presentan en la Tabla 3-6, la Tabla 3-7 y la Tabla 3-8.

Estudio de la recuperación de nutrientes presentes en efluentes de sistemas de digestión anaerobia en forma de estruvita

Tabla 3-6. Resultados experimentales del efecto del pH en la cristalización de estruvita

<b>pH</b>	<b>8,5</b>	<b>9,5</b>	<b>10,5</b>	<b>11,5</b>
<b>Parámetro</b>				
<b>N digestato (mg/L)</b>	879,62	879,62	879,62	879,62
<b>P digestato (mg/L)</b>	164,07	164,07	164,07	164,07
<b>Mg digestato (mg/L)</b>	9,19	9,19	9,19	9,19
<b>N digestato (mol)</b>	2,51E-2	2,51E-2	2,51E-2	2,51E-2
<b>P digestato (mol)</b>	2,12E-3	2,12E-3	2,12E-3	2,12E-3
<b>Mg digestato (mol)</b>	1,51E-4	1,51E-4	1,51E-4	1,51E-4
<b>P añadido (mol)</b>	1,02E-3	1,02E-3	1,02E-3	1,02E-3
<b>P inicial (mol)</b>	3,14E-3	3,14E-3	3,14E-3	3,14E-3
<b>Mg añadido mol)</b>	2,99E-3	2,99E-3	2,99E-3	2,99E-3
<b>Mg inicial (mol)</b>	3,14E-3	3,14E-3	3,14E-3	3,14E-3
<b>N aguas madres (mol)</b>	2,38E-2	1,96E-2	1,90E-2	2,38E-2
<b>P aguas madres (mol)</b>	5,26E-4	4,28E-4	3,37E-4	5,63E-4
<b>Eliminación N (%)</b>	5,19	21,90	24,30	5,44
<b>Eliminación P (%)</b>	83,26	86,37	89,28	82,09

Tabla 3-7. Resultados experimentales del efecto de la concentración de magnesio en la cristalización de estruvita

<b>Mg/P</b>	<b>1,0</b>	<b>1,3</b>	<b>1,6</b>	<b>1,9</b>
<b>Parámetro</b>				
<b>N digestato (mg/L)</b>	879,62	879,62	879,62	879,62
<b>P digestato (mg/L)</b>	164,07	164,07	164,07	164,07
<b>Mg digestato (mg/L)</b>	9,19	9,19	9,19	9,19
<b>N digestato (mol)</b>	2,51E-2	2,51E-2	2,51E-2	2,51E-2
<b>P digestato (mol)</b>	2,12E-3	2,12E-3	2,12E-3	2,12E-3
<b>Mg digestato (mol)</b>	1,51E-4	1,51E-4	1,51E-4	1,51E-4
<b>P añadido (mol)</b>	1,02E-3	1,02E-3	1,02E-3	1,02E-3
<b>P inicial (mol)</b>	3,14E-3	3,14E-3	3,14E-3	3,14E-3
<b>Mg añadido mol)</b>	2,99E-3	3,93E-3	4,88E-3	5,82E-3
<b>Mg inicial (mol)</b>	3,14E-3	4,08E-3	5,03E-3	5,97E-3
<b>P aguas madres (mol)</b>	3,37E-4	1,99E-4	1,71E-4	1,56E-4
<b>Eliminación P (%)</b>	89,27	93,68	94,56	95,02



Tabla 3-8. Resultados experimentales del efecto de la concentración de calcio en la cristalización de estruvita

<b>Ca/Mg</b>	<b>0,5</b>	<b>1,0</b>	<b>2,0</b>
<b>Parámetro</b>			
<b>N digestato (mg/L)</b>	879,62	879,62	879,62
<b>P digestato (mg/L)</b>	164,07	164,07	164,07
<b>Mg digestato (mg/L)</b>	9,19	9,19	9,19
<b>Ca digestato (mg/L)</b>	86,24	86,24	86,24
<b>N digestato (mol)</b>	2,51E-2	2,51E-2	2,51E-2
<b>P digestato (mol)</b>	2,12E-3	2,12E-3	2,12E-3
<b>Mg digestato (mol)</b>	1,51E-4	1,51E-4	1,51E-4
<b>Ca digestato (mol)</b>	8,61E-4	8,61E-4	8,61E-4
<b>P añadido (mol)</b>	1,02E-3	1,02E-3	1,02E-3
<b>P inicial (mol)</b>	3,14E-3	3,14E-3	3,14E-3
<b>Mg añadido mol)</b>	4,88E-3	4,88E-3	4,88E-3
<b>Mg inicial (mol)</b>	5,03E-3	5,03E-3	5,03E-3
<b>Ca añadido mol)</b>	1,65E-3	4,17E-3	9,19E-3
<b>Ca inicial (mol)</b>	2,51E-3	5,03E-3	1,01E-2
<b>P aguas madres (mol)</b>	4,05E-4	4,31E-4	4,45E-4
<b>Mg aguas madres (mol)</b>	2,55E-3	1,10E-3	2,62E-4
<b>Ca aguas madres (mol)</b>	1,21E-3	2,31E-3	2,88E-3
<b>Eliminación P (%)</b>	87,12	86,27	85,82
<b>Eliminación Mg (%)</b>	49,30	78,21	94,79
<b>Eliminación Ca (%)</b>	51,98	54,06	71,34

Con respecto a los errores experimentales, la desviación estándar (standard deviation, SD) de las medidas fue siempre menor al 10 %, en los casos en los que fue superior se descartó la medida y se repitió el ensayo.

De manera análoga a la experimentación del stripping, el porcentaje de un elemento N, P, Mg y Ca eliminado se ha determinado según la Ec 3.3.

$$Rendimiento\ eliminación\ i\ (\%) = \frac{(moles\ estruvita)_i}{(moles\ iniciales)_i} \cdot 100 = \frac{(moles\ iniciales)_i - (moles\ aguas\ madres)_i}{(moles\ iniciales)_i} \cdot 100 \quad (Ec\ 3.3)$$

siendo i, el elemento correspondiente en cada caso (N, P, Mg o Ca) y los moles iniciales de cada elemento se determinan como la suma de moles que tiene el digestato de forma natural más los moles adicionados mediante las fuentes de Mg, P y Ca externas (MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O y CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O). Es importante comentar que, en este capítulo y en los sucesivos, los balances de materia se conservarán tanto para masa como para moles a pesar de existir una reacción, ya que, los balances se están aplicando a especies inalteradas a lo largo del proceso (átomos o elementos de N, Mg, P, Ca, etc.).

El pH tiene una influencia significativa en la solubilidad y sobresaturación, y por lo tanto afecta la eficiencia de eliminación de P. En la Figura 3-17 se muestran los rendimientos medios de eliminación de N y P para un tiempo de reacción de 25 min. El rendimiento de eliminación de P aumenta en el rango de pH de 8,5-9,5 hasta un 90 % y disminuye ligeramente en el rango de pH de 10,5-11,5.

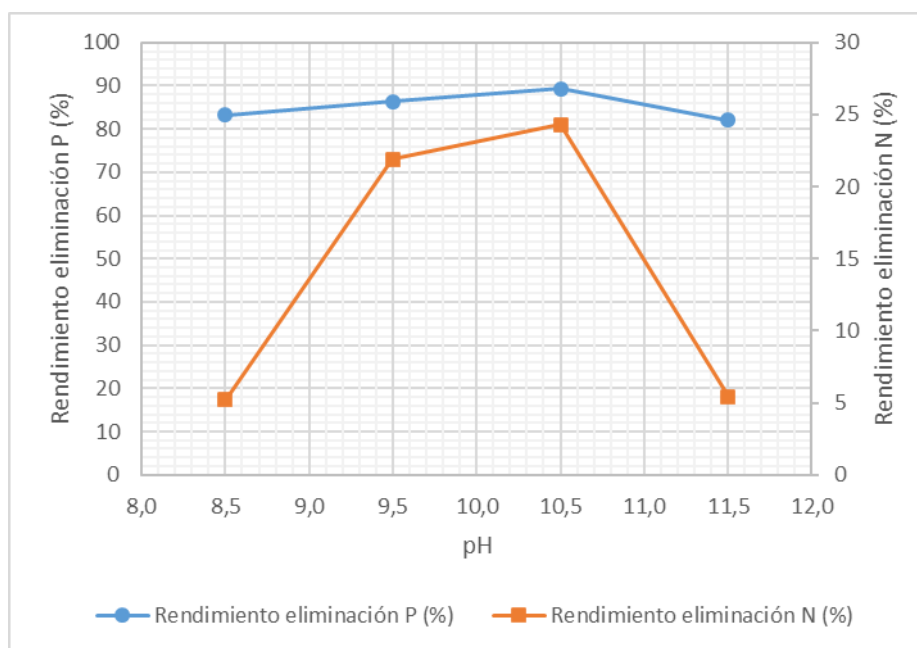


Figura 3-17. Efecto del pH en la eliminación de fósforo y nitrógeno (relación molar N/P = 8 y Mg/P = 1)

El perfil del rendimiento de eliminación de N muestra que dicha eliminación aumenta bruscamente durante el período de reacción inicial, y posteriormente alcanza gradualmente una meseta acercándose al estado de equilibrio, pero el rendimiento de eliminación más alto (24 %) se alcanza a un pH de 10,5.

En general, los experimentos anteriores indicaron que la reacción de precipitación de estruvita tiene lugar en mayor medida cuando el pH aumenta (Huang *et al.*, 2016; Shih *et al.*, 2017). Además, según Zhang *et al.* (2012), para obtener estruvita de alta pureza, se recomienda un rango de pH de 8,0-10,0, si bien el pH óptimo depende de la composición de la materia prima.

Por otra parte, el descenso en el rendimiento de eliminación de N a valores de pH altos puede deberse, principalmente, al desplazamiento del equilibrio  $[\text{NH}_3]/[\text{NH}_4^+]$  a favor de la forma gaseosa, con lo que la mayor parte del N se perderá en forma gaseosa y no podrá ser recuperado en forma líquida a través de la precipitación de estruvita. Se trata, por tanto, del mismo efecto explicando anteriormente con la tecnología de stripping.

Para estudiar el efecto de la concentración de Mg sobre la cristalización de estruvita, se adoptaron relaciones molares Mg/P entre 1,0 y 1,9 a pH 10,5, relación molar N/P de 8 y tiempo de reacción de 25 min. En la Figura 3-18 se muestra el rendimiento medio de eliminación de P al final de la reacción. Así, puede observarse que el rendimiento de eliminación de P aumenta a medida que se incrementa la relación molar Mg/P. Los rendimientos de eliminación de P alcanzan casi el 94 % para una relación molar Mg/P de 1,3; pero posteriormente no se aprecia un aumento significativo para niveles mayores de relaciones molares de Mg/P.

Resultados previos encontrados en la bibliografía reflejan que la relación Mg/P juega un papel importante durante la cristalización de estruvita y siempre se requiere una relación Mg/P superior a 1 (relación estequiométrica). Al igual que los resultados obtenidos en el presente estudio, autores como Li *et al.* (2012) o Tang *et al.* (2018) concluyen que una

relación Mg/P entre 1 y 2 aumenta el grado de sobresaturación y favorece notablemente al rendimiento de la reacción. Zhou *et al.* (2015) registraron un aumento en la eliminación de P desde el 29 % para una relación Mg/P = 0,2 hasta 91 % para Mg/P = 1,5. Además, dicha eliminación se mantuvo prácticamente constante para valores superiores a Mg/P = 1,5. Estos resultados también son consistentes con los obtenidos por Barbosa *et al.* (2016).

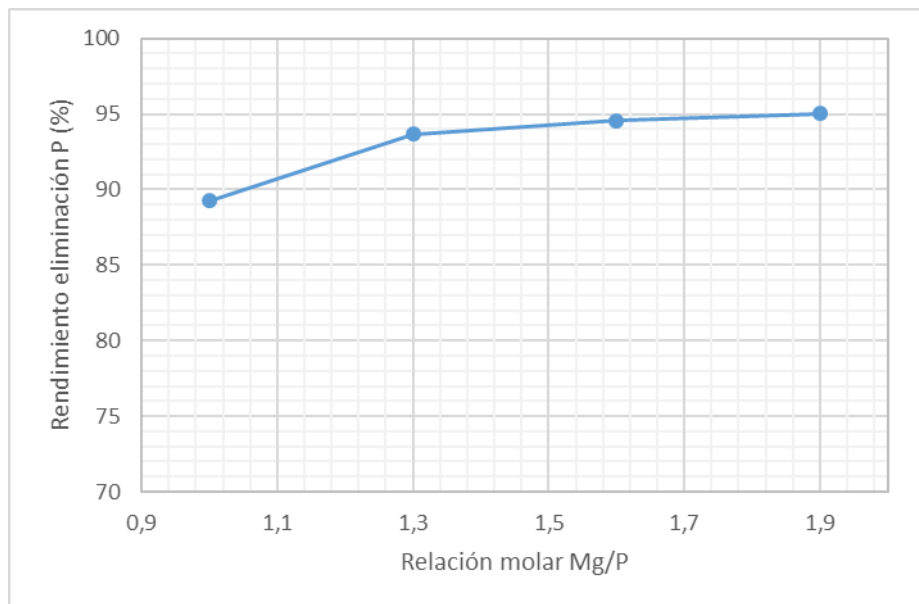


Figura 3-18. Efecto de la relación molar Mg/P en la eliminación del P (relación N/P = 8, pH = 10,5 y tiempo de reacción = 25min)

En la reacción de cristalización de estruvita, la presencia del ion  $\text{Ca}^{2+}$  puede influir de forma negativa en el proceso de formación del cristal debido a la obtención de un precipitado de fosfato de calcio ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ). Para analizar el efecto de la concentración de Ca, se diseñaron las siguientes condiciones de solución: pH 10,5 y relación molar N/P/Mg 8/1/1,6. Por otra parte, las relaciones molares Ca/Mg ensayadas fueron 0,5; 1,0 y 2,0. En la Figura 3-19 se muestran los rendimientos de eliminación de P, Mg y Ca. Con el aumento de la relación molar Ca/Mg se produce un incremento significativo tanto en la eliminación de Mg como la eliminación de Ca.

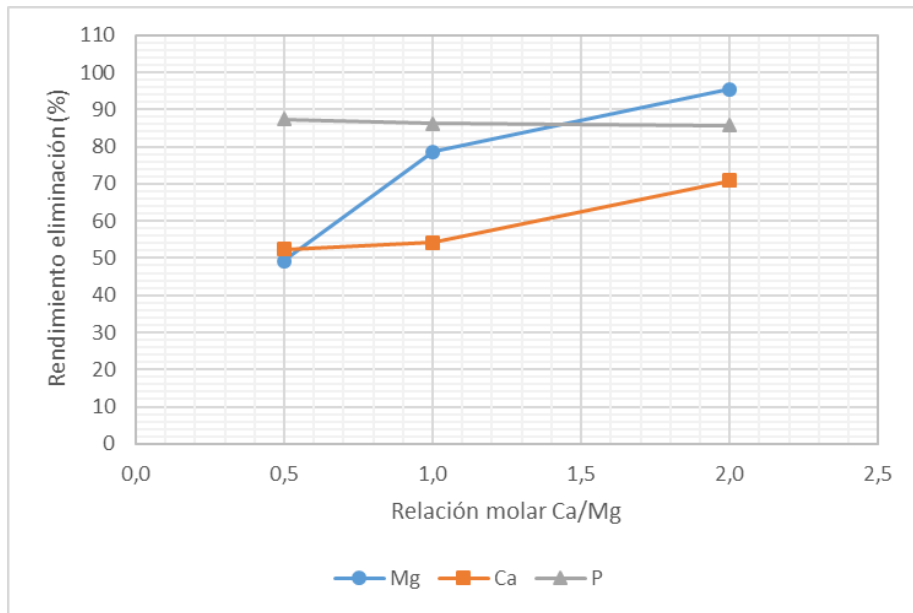


Figura 3-19. Efecto de la relación molar Ca/Mg en la eliminación del P, Ca y Mg (relación N/P = 8, pH = 10,5 y tiempo de reacción = 25min)

El papel del Ca durante la cristalización de la estruvita se ha estudiado enormemente en trabajos previos. Según autores como Le Corre *et al.* (2009) o Tao *et al.* (2016), el Ca alarga el tiempo de inducción y mejora la eficiencia de eliminación de P al precipitar simultáneamente estruvita y fosfato de calcio y cambia el tamaño de las partículas de estruvita. Por otra parte, Song *et al.* (2011) obtuvieron como conclusión a sus estudios que los cristales de estruvita se pueden distinguir sin problemas para una proporción de Ca/Mg de 0,5; sin embargo, a medida que la concentración de calcio aumentaba empezaban a aparecer cristales irregulares de estruvita. Así pues, nuevamente los resultados obtenidos en este estudio están en sintonía con publicaciones anteriores.

La Figura 3-20 muestra los análisis SEM de los precipitados obtenidos. Se observan cristales con forma de aguja (típica morfología de los cristales de estruvita) y la longitud del cristal es de aproximadamente 20-80  $\mu\text{m}$ .

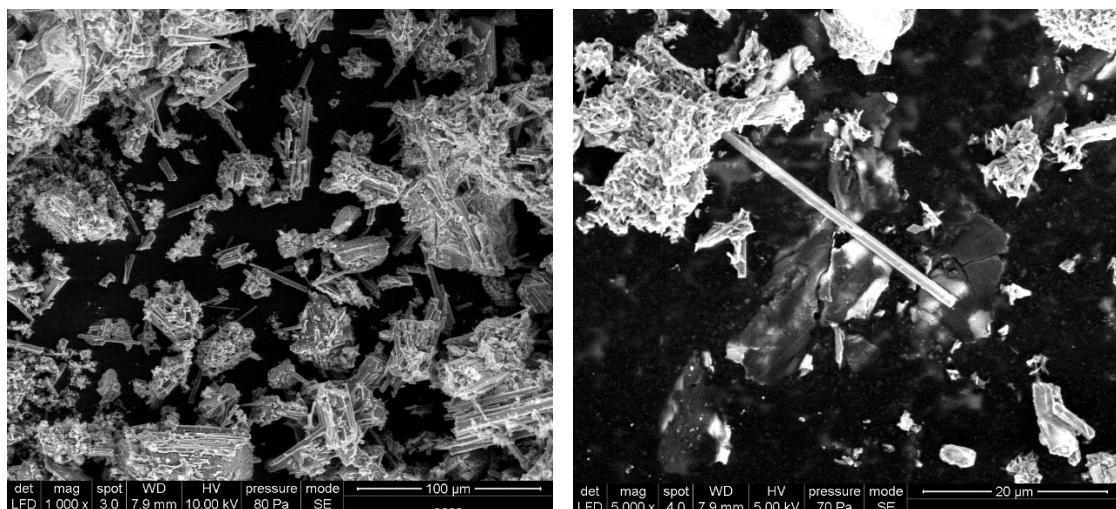


Figura 3-20. Imágenes del SEM de los precipitados de estruvita obtenidos

### 3.4.3 Estudio comparativo de viabilidad económica

Los métodos de recuperación de nutrientes para la síntesis de fertilizantes varían, no solo en eficacia, sino también en costes. En el caso de la eliminación del amoníaco por stripping, la acción de recuperar el N de los efluentes residuales producirá beneficios económicos para las explotaciones agrícolas o para las plantas digestión de residuos orgánicos de un tamaño suficiente (Orentlicher, 2012). El amoníaco se ha recuperado tradicionalmente con ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) para producir sulfato de amonio ( $(NH_4)_2SO_4$ ), pero en términos de ingresos netos y necesidades de almacenamiento del producto, el ácido nítrico ( $HNO_3$ ) es, en la mayoría de los casos, preferible al ácido sulfúrico como medio para la captura de amoníaco. Además, la alta concentración en N del nitrato de amonio lo convierte en un producto de mayor valor, incluso como fertilizante líquido. Los precios medios de mercado de los fertilizantes a base de nitrato de amonio cálcico (26 %p/p) y de los fertilizantes a base de sulfato de amonio (21 %p/p) fueron en 2019 de 249 y 217 €/t, respectivamente (Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación, 2020). Un análisis económico detallado del stripping de estiércol y la recuperación con ácido nítrico (Hidalgo *et al.*, 2002) estimó el coste de la recuperación de N amoniacal en 1,927 €/kg de N eliminado.

El coste de la recuperación de N y P como estruvita depende de varios factores, como la concentración inicial de N en el efluente, el rendimiento de recuperación, la relación molar de las sustancias químicas utilizadas en el proceso y el tipo de sustancias químicas seleccionadas como fuentes de Mg. Yetilmezsoy *et al.* (2011) realizaron un análisis económico detallado del proceso de cristalización de la estruvita y demostraron que el coste de la recuperación de N y P se estimaba en 1,753 €/kg N eliminado. Por otra parte, la estruvita producida por la recuperación de fosfato se vende en el Reino Unido, Japón y Canadá como un fertilizante ecológico a 600 €/t (El Rafie *et al.*, 2013). Este proceso es, por tanto, viable cuando se tienen en cuenta los beneficios medioambientales asociados y el valor de mercado de la estruvita en instalaciones a gran escala.

## 3.5 Conclusiones

Los resultados del estudio realizado en este capítulo muestran un conocimiento esencial y práctico sobre el proceso de cristalización de estruvita, que sería importante para la recuperación del N y P del digestato procedente de la DA de purín. El valor óptimo de pH para la cristalización de estruvita se encuentra en el rango de 9,5-10,5; la eficiencia de eliminación de P aumenta con el incremento de la relación molar Mg/P; la relación molar Mg/P óptima es de 1,3 y una dosis excesiva de Mg no muestra un efecto significativo en la mejora de la eficiencia de la cristalización de estruvita. Por último, la coexistencia de concentraciones moderadas de Ca en la solución no afecta en gran medida a la eliminación de P, pero podría alterar la morfología y pureza del producto.

Por otra parte, los experimentos realizados demostraron que el método de stripping con aire alcanza rendimientos muy altos en la eliminación del amoníaco de la fracción líquida digerida del purín de cerdo, operando a temperaturas moderadas (16-20°C). El mejor resultado obtenido del estudio fue una reducción del 89 % de amoníaco a 18°C, pH de 12,5; sin recirculación de líquido y con una relación de G/L de 4.300.

En la Tabla 3-9 se presenta un resumen de los resultados experimentales.



Tabla 3-9. Comparación de las técnicas de stripping de amoníaco y cristalización de estruvita

Tecnología	Productos	Rendimiento de nutrientes recuperados (%)	Problemas de operación	Viabilidad económica	Estimación de costes de recuperación de N y P (€/kg)
<b>Cristalización de estruvita</b>	Cristales de estruvita (fertilizante de liberación lenta)	90-94 %P 20-25 %N	Cristalización en tuberías, interferencias en el proceso de reacción (Ca <sup>2+</sup> , CO <sup>2-</sup> <sub>3</sub> , ....)	Puede ser rentable en instalaciones a gran escala (economía de escala)	1,753
<b>Stripping de amoníaco</b>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> o (NH <sub>4</sub> )NO <sub>3</sub> soluciones fertilizantes	0 %P 80-90 %N	Corrosión por incrustaciones	Puede ser rentable en instalaciones a gran escala (economía de escala)	1,927

El alto contenido en N y P de los efluentes residuales es un problema ambiental candente en el mundo actual, ya que estos elementos se consideran altamente contaminantes cuando se descargan sin ningún tipo de control. Sin embargo, los efluentes que contienen una gran cantidad de estos nutrientes presentan potencial para ser una buena fuente de fertilizantes si estos elementos se recuperan adecuadamente.

El stripping con absorción posterior de amoníaco ha demostrado ser una solución técnica adecuada para la recuperación y valorización del N contenido en corrientes residuales. Sin embargo, dado que el proceso de cristalización puede eliminar y recuperar simultáneamente N y P de dichas corrientes, se considera la técnica preferida. Este proceso es respetuoso con el medio ambiente y rentable en instalaciones a gran escala. La estruvita pura contiene 12,6 %p/p de P; 5,7 %p/p de N y 9,9 %p/p de Mg, tiene una tasa de liberación lenta y tiene menos pérdidas por evaporación de N en comparación con otros fertilizantes ricos en N.

No conviene olvidar que, para ambas técnicas, es esencial prestar atención al valor fertilizante de los productos finales y al valor de comercialización para los usuarios industriales finales. Para que sea económicamente rentable, el precio asignado a los nutrientes recuperados debe ser acorde con el precio de mercado del N y del P en los fertilizantes minerales. No obstante, en el capítulo 7 de este trabajo se llevará a cabo un análisis económico más exhaustivo del proceso de obtención de estruvita.

### 3.6 Referencias bibliográficas

- Baldi, M., Collivignarelli, M., Abbà, A., & Benigna, I. (2018). The Valorization of Ammonia in Manure Digestate by Means of Alternative Stripping Reactors. *Sustainability*, 10(9), 3073.
- Barbosa, S. G., Peixoto, L., Meulman, B., Alves, M. M., & Pereira, M. A. (2016). A design of experiments to assess phosphorous removal and crystal properties in struvite precipitation of source separated urine using different Mg sources. *Chemical Engineering Journal*, 298, 146-153.
- Bonmati, A., & Flotats, X. (2003). Air stripping of ammonia from pig slurry: characterisation and feasibility as a pre-or post-treatment to mesophilic anaerobic digestion. *Waste Management*, 23(3), 261-272.
- Cordell, D., & White, S. (2014). Life's bottleneck: sustaining the world's phosphorus for a food secure future. *Annual Review of Environment and Resources*, 39, 161-188.

- Değermenci, N., Ata, O. N., & Yildiz, E. (2012). Ammonia removal by air stripping in a semi-batch jet loop reactor. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 18(1), 399-404.
- El Rafie, S., Hawash, S., & Shalaby, M. S. (2013). Evaluation of struvite precipitated from chemical fertilizer industrial effluents. *Advances in Applied Science Research*, 4(1), 113-123.
- Fletcher, I. J., & Ashbee, E. (1994). Ammonia Stripping for Landfill Leachate Treatment- A Review. *Nutrient Removal from Wastewaters*, 200(600), 109.
- Guštin, S., & Marinšek-Logar, R. (2011). Effect of pH, temperature and air flow rate on the continuous ammonia stripping of the anaerobic digestion effluent. *Process Safety and Environmental Protection*, 89(1), 61-66.
- Hidalgo Barrio, M. D., Alamo Martín, J. D., & Irusta Mata, R. (2002). Desnitrificación de purines porcinos en torres de desorción: diseño y construcción de una planta piloto de tratamiento. *Residuos: revista técnica*, 12(65), 35-42.
- Hsieh, M. K., Walker, M. E., Safari, I., Chien, S. H., Abbasian, J., Vidic, R. D., & Dzombak, D. A. (2013). Ammonia stripping in open-recirculating cooling water systems. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 32(3), 489-495.
- Huang, H., He, L., Zhang, Z., Lei, Z., Liu, R., & Zheng, W. (2019). Enhanced biogasification from ammonia-rich swine manure pretreated by ammonia fermentation and air stripping. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 140, 84-89.
- Huang, H., Liu, J., Wang, S., Jiang, Y., Xiao, D., Ding, L., & Gao, F. (2016). Nutrients removal from swine wastewater by struvite precipitation recycling technology with the use of  $Mg_3(PO_4)_2$  as active component. *Ecological Engineering*, 92, 111-118.
- Jiang, A., Zhang, T., Zhao, Q. B., Li, X., Chen, S., & Frear, C. S. (2014). Evaluation of an integrated ammonia stripping, recovery, and biogas scrubbing system for use with anaerobically digested dairy manure. *Biosystems Engineering*, 119, 117-126.
- Le Corre, K. S., Valsami-Jones, E., Hobbs, P., & Parsons, S. A. (2009). Phosphorus recovery from wastewater by struvite crystallization: A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 39(6), 433-477.
- Li, H., Chien, S. H., Hsieh, M. K., Dzombak, D. A., & Vidic, R. D. (2011). Escalating water demand for energy production and the potential for use of treated municipal wastewater. *Environmental Science & Technology*, 45, 4195-4200.
- Li, B., Boiarkina, I., Yu, W., Huang, H. M., Munir, T., Wang, G. Q., & Young, B. R. (2019). Phosphorous recovery through struvite crystallization: challenges for future design. *Science of the Total Environment*, 648, 1244-1256.
- Li, W., Ding, X., Liu, M., Guo, Y., & Liu, L. (2012). Optimization of process parameters for mature landfill leachate pretreatment using MAP precipitation. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 6(6), 892-900.
- Liao, P. H., Chen, A., & Lo, K. V. (1995). Removal of nitrogen from swine manure wastewaters by ammonia stripping. *Bioresource Technology*, 54(1), 17-20.

- Limoli, A., Langone, M., & Andreottola, G. (2016). Ammonia removal from raw manure digestate by means of a turbulent mixing stripping process. *Journal of Environmental Management*, 176, 1-10.
- Liu, Y., Kumar, S., Kwag, J. H., & Ra, C. (2013). Magnesium ammonium phosphate formation, recovery and its application as valuable resources: a review. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 88(2), 181-189.
- Liu, L., Pang, C., Wu, S., & Dong, R. (2015). Optimization and evaluation of an air-recirculated stripping for ammonia removal from the anaerobic digestate of pig manure. *Process Safety and Environmental Protection*, 94, 350-357.
- Maberly, S. C., Pitt, J. A., Davies, P. S., & Carvalho, L. (2020). Nitrogen and phosphorus limitation and the management of small productive lakes. *Inland Waters*, 1-14.
- Macura, B., Johannesdottir, S. L., Piniewski, M., Haddaway, N. R., & Kvarnström, E. (2019). Effectiveness of ecotechnologies for recovery of nitrogen and phosphorus from anaerobic digestate and effectiveness of the recovery products as fertilisers: a systematic review protocol. *Environmental Evidence*, 8(1), 29.
- Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación (2020). Estadísticas agrarias. Economía. Índices y Precios Pagados Agrarios. Recuperado en abril de 2020 de: [https://www.mapa.gob.es/es/estadistica/temas/estadisticas-agrarias/indicesypreciospagadosagrariosenero2017-noviembre2019\\_tcm30-536114.pdf](https://www.mapa.gob.es/es/estadistica/temas/estadisticas-agrarias/indicesypreciospagadosagrariosenero2017-noviembre2019_tcm30-536114.pdf)
- Nagy, J., Mikola, A., Pradhan, S. K., & Zseni, A. (2019). The utilization of struvite produced from human urine in agriculture as a natural fertilizer: a review. *Periodica Polytechnica Chemical Engineering*, 63(3), 478-484.
- Oliveira, V., Labrincha, J., & Dias-Ferreira, C. (2018). Extraction of phosphorus and struvite production from the anaerobically digested organic fraction of municipal solid waste. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(2), 2837-2845.
- Orentlicher, M. (2012). Overview of nitrogen removal technologies and application/use of associated end products. in: Got Manure? Enhancing Environmental and Economic Sustainability Conference.
- Pedizzi, C., Lema, J. M., & Carballa, M. (2017). Enhancing thermophilic co-digestion of nitrogen-rich substrates by air side-stream stripping. *Bioresource Technology*, 241, 397-405.
- Perera, M. K., Englehardt, J. D., & Dvorak, A. C. (2019). Technologies for Recovering Nutrients from Wastewater: A Critical Review. *Environmental Engineering Science*, 36(5), 511-529.
- Pi, K. W., Li, Z., Wan, D. J., & Gao, L. X. (2009). Pretreatment of municipal landfill leachate by a combined process. *Process Safety and Environmental Protection*, 87(3), 191-196.
- Provolo, G., Perazzolo, F., Mattachini, G., Finzi, A., Naldi, E., & Riva, E. (2017). Nitrogen removal from digested slurries using a simplified ammonia stripping technique. *Waste Management*, 69, 154-161.
- Quan, X., Wang, F., Zhao, Q., Zhao, T., & Xiang, J. (2009). Air stripping of ammonia in a water-sparged aerocyclone reactor. *Journal of Hazardous Materials*, 170(2-3), 983-988.



- Serna-Maza, A., Heaven, S., & Banks, C. J. (2017). In situ biogas stripping of ammonia from a digester using a gas mixing system. *Environmental Technology*, 38(24), 3216-3224.
- Shih, Y. J., Abarca, R. R. M., de Luna, M. D. G., Huang, Y. H., & Lu, M. C. (2017). Recovery of phosphorus from synthetic wastewaters by struvite crystallization in a fluidized-bed reactor: effects of pH, phosphate concentration and coexisting ions. *Chemosphere*, 173, 466-473.
- Shim, S., Won, S., Reza, A., Kim, S., Ahmed, N., & Ra, C. (2020). Design and Optimization of Fluidized Bed Reactor Operating Conditions for Struvite Recovery Process from Swine Wastewater. *Processes*, 8(4), 422.
- Song, Y. H., Qiu, G. L., Yuan, P., Cui, X. Y., Peng, J. F., Zeng, P., ... & Qian, F. (2011). Nutrients removal and recovery from anaerobically digested swine wastewater by struvite crystallization without chemical additions. *Journal of Hazardous Materials*, 190(1-3), 140-149.
- Taddeo, R., Honkanen, M., Kolppo, K., & Lepistö, R. (2018). Nutrient management via struvite precipitation and recovery from various agroindustrial wastewaters: Process feasibility and struvite quality. *Journal of Environmental Management*, 212, 433-439.
- Tang, S., Yuan, D., Rao, Y., Zhang, J., Qu, Y., & Gu, J. (2018). Evaluation of antibiotic oxytetracycline removal in water using a gas phase dielectric barrier discharge plasma. *Journal of Environmental Management*, 226, 22-29.
- Tao, W., Fattah, K. P., & Huchzermeier, M. P. (2016). Struvite recovery from anaerobically digested dairy manure: A review of application potential and hindrances. *Journal of Environmental Management*, 169, 46-57.
- Vaneeckhaute, C., Janda, J., Meers, E., & Tack, F. M. G. (2015). Efficiency of Soil and Fertilizer Phosphorus Use in Time: A Comparison Between Recovered Struvite, FePO<sub>4</sub>-Sludge, Digestate, Animal Manure, and Synthetic Fertilizer. In *Nutrient Use Efficiency: from Basics to Advances*, 73-85. Springer, New Delhi.
- Yetilmezsoy, K., Turkdogan-Aydinol, I., Gunay, A., & Ozis, I. (2011). Post treatment of poultry slaughterhouse wastewater and appraisal of the economic outcome. *Environmental Engineering & Management Journal (EEMJ)*, 10(11).
- Yuan, M. H., Chen, Y. H., Tsai, J. Y., & Chang, C. Y. (2016). Removal of ammonia from wastewater by air stripping process in laboratory and pilot scales using a rotating packed bed at ambient temperature. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 60, 488-495.
- Zhang, D. M., Chen, Y. X., Jilani, G., Wu, W. X., Liu, W. L., & Han, Z. Y. (2012). Optimization of struvite crystallization protocol for pretreating the swine wastewater and its impact on subsequent anaerobic biodegradation of pollutants. *Bioresource Technology*, 116, 386-395.
- Zhang, L., Lee, Y. W., & Jahng, D. (2012). Ammonia stripping for enhanced biomethanization of piggery wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 199, 36-42.
- Zhou, Z., Hu, D., Ren, W., Zhao, Y., Jiang, L. M., & Wang, L. (2015). Effect of humic substances on phosphorus removal by struvite precipitation. *Chemosphere*, 141, 94-99.



**4 ESTUDIO DE LA  
CRISTALIZACIÓN DE  
ESTRUVITA A ESCALA DE  
LABORATORIO**

---



## Contenido

4 ESTUDIO DE LA CRISTALIZACIÓN DE ESTRUVITA A ESCALA DE LABORATORIO.....	103
4.1 Resumen.....	107
4.2 Introducción.....	107
4.3 Materiales y métodos.....	109
4.3.1 Dispositivos experimentales.....	109
4.3.1.1 Estudio de sobresaturación.....	109
4.3.1.2 Estudio de cristalización.....	111
4.3.2 Análisis.....	113
4.3.2.1 Difracción de rayos X.....	114
4.3.2.2 Determinación del tamaño de partícula.....	115
4.4 Fundamento teórico y diseño de experimentos.....	115
4.4.1 Sobresaturación.....	115
4.4.2 Reacción de cristalización de estruvita.....	116
4.4.2.1 Rendimiento de eliminación de P.....	116
4.4.2.2 Tamaño de partícula.....	117
4.4.2.3 Método Taguchi.....	117
4.4.2.3.1 Niveles.....	118
4.5 Resultados.....	120
4.5.1 Estudio de sobresaturación.....	120
4.5.2 Estudio de la cristalización de estruvita a partir de $MgCl_2$ .....	121
4.5.2.1 Influencia del magnesio.....	123
4.5.2.2 Influencia del fósforo.....	123
4.5.2.3 Influencia del pH.....	124
4.5.2.4 Influencia de la temperatura.....	125
4.5.2.5 Hábito del cristal.....	125
4.5.3 Estudio de la cristalización de estruvita a partir de $MgO$ .....	127
4.5.3.1 Influencia del magnesio.....	128
4.5.3.2 Influencia del fósforo.....	129
4.5.3.3 Influencia del pH.....	129
4.5.3.4 Influencia de la temperatura.....	130
4.5.3.5 Hábito del cristal.....	131
4.5.4 Influencia del tipo de reactivo de magnesio en la reacción de cristalización.....	132
4.6 Discusión de resultados.....	133

4.6.1	Discusión de resultados para el estudio de la influencia de la sobresaturación en el tamaño de partícula del cristal .....	133
4.6.2	Discusión de resultados para MgCl <sub>2</sub> como fuente de magnesio.....	134
4.6.2.1	Influencia del rendimiento de eliminación de P .....	134
4.6.2.2	Influencia del tamaño de partícula .....	136
4.6.3	Discusión de resultados para MgO como fuente de magnesio .....	137
4.6.3.1	Influencia en el rendimiento de eliminación de P .....	137
4.6.3.2	Influencia en el tamaño de partícula .....	140
4.6.4	Discusión en la influencia del tipo de reactivo de magnesio en la reacción de cristalización .....	141
4.7	Conclusiones .....	141
4.8	Referencias bibliográficas.....	142

## 4.1 Resumen

La cristalización de nitrógeno y fósforo en forma de fosfato de magnesio y amonio hexahidratado ( $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) o estruvita, es una de las técnicas más prometedoras para eliminar y/o recuperar nutrientes del digestato, obteniendo un producto que puede ser aplicado como base de fertilizantes orgánicos de alta calidad.

En este capítulo se realizaron experimentos en discontinuo y a escala de laboratorio para profundizar en el estudio iniciado en el capítulo 3, sobre el efecto de los parámetros de reacción de la cristalización de estruvita. Para ello, se llevó a cabo un diseño de experimentos y el análisis estadístico de resultados utilizando la metodología Taguchi.

Los parámetros objetos de estudio en este capítulo han sido: la sobresaturación, la concentración de magnesio y fósforo, el pH, la temperatura y la fuente de magnesio empleada en la reacción de cristalización de estruvita. Por otra parte, como materia prima se ha utilizado el digestato procedente de una planta de digestión anaerobia de purín de cerdo.

Los resultados muestran que los valores óptimos de la relación Mg/P, N/P, pH y temperatura para la cristalización de estruvita son 1,5; 4,0; 10,5 y 30 °C, respectivamente. Dichos valores óptimos coinciden tanto cuando se utiliza cloruro de magnesio ( $\text{MgCl}_2$ ) como cuando se utiliza óxido de magnesio ( $\text{MgO}$ ) como fuentes de magnesio.

Gracias a este estudio es posible realizar una predicción de los mejores resultados para la reacción de cristalización y el tamaño de partícula de éstos.

Por último, cabe destacar que es necesario evitar altos niveles de sobresaturación para obtener grandes rendimientos en el proceso y mayores tamaños de partícula.

La experimentación realizada en este capítulo, ha servido como material para la elaboración de dos artículos de impacto en revistas referenciadas. Uno ya ha sido publicado:

- Corona, F., Hidalgo, D., Martín-Marroquín, J. M., & Antolín, G. (2020). Study of the influence of the reaction parameters on nutrients recovering from digestate by struvite crystallisation. *Environmental Science and Pollution Research*, 1-13. Factor de impacto: 2,914 Categoría: Environmental Sciences Ranking: Q2 DOI: 10.1007/s11356-020-08400-4

Y el otro, actualmente, se encuentra en preparación.

- Corona, F., Hidalgo, D., Martín-Marroquín, & Antolín, G. Optimisation of the reaction parameters for struvite crystallisation from pig manure digestate and magnesium oxide.

## 4.2 Introducción

En lo que respecta a la recuperación de nutrientes, han surgido varias tecnologías como alternativa para la recuperación de N y P de residuos agroganaderos o aguas residuales. Como se ha expuesto en el capítulo 2, entre estas tecnologías se incluye, como una de

las más prometedoras, la recuperación en forma de estruvita. De acuerdo con los resultados obtenidos en el capítulo 3, la cristalización de N y P en forma de estruvita es una opción más ventajosa que otras tecnologías (como el stripping), ya que, además de recuperar los citados nutrientes, permite, al mismo tiempo, la gestión sostenible de un recurso natural no renovable (fosfato) y la mejora de la calidad de los ecosistemas acuáticos.

La precipitación de estruvita puede tener lugar a través de dos mecanismos diferentes: nucleación y crecimiento de cristales. La nucleación es el primer paso y se produce cuando los iones se combinan para formar embriones de cristal. La segunda etapa es el crecimiento de los cristales y no termina hasta que se alcanza el equilibrio. Varios investigadores han estudiado la velocidad de formación de cristales (Agrawal *et al.* 2018; Ariyanto *et al.*, 2014), identificando que la cinética del crecimiento de los cristales de estruvita sigue una ecuación de primer orden con constantes de velocidad que van de 3,0 a 12,3 h<sup>-1</sup>, dependiendo del pH de la solución. Sin embargo, en otro estudio (Türker & Celen, 2007) se identificó la cinética de reacción como de segundo orden con una constante cinética superior (17,76·10<sup>-3</sup> L/mol·h).

La formación de cristales (nucleación) generalmente ocurre espontáneamente (nucleación homogénea) pero también puede ser causada por la presencia de impurezas sólidas en suspensión (nucleación heterogénea). El tiempo necesario para la nucleación se denomina tiempo de inducción y ha sido investigado para identificar qué parámetros controlan la formación de precipitados. Así, el pH y la temperatura influyen en el tiempo de inducción: un aumento en el pH y la temperatura representa una reducción del tiempo de inducción (Mehta & Batstone, 2013).

Además, de acuerdo con el análisis realizado en el capítulo 3, existen varios factores que influyen en la precipitación de estruvita, como por ejemplo: la composición química del efluente residual (fuerza iónica), el pH, la relación molar Mg/NH<sub>4</sub>-N/PO<sub>4</sub>-P (Mg/N/P), el grado de sobresaturación, la temperatura y la presencia de iones extraños, como el calcio o incluso el origen de la fuente de Mg (Kumar & Pal, 2015).

Algunos autores como Huang *et al.* (2011), Liu *et al.* (2011), Ryu & Lee (2010), Song *et al.* (2011) o Zhang *et al.* (2012), han informado de la obtención de estruvita a partir de purín de cerdo con resultados satisfactorios. Así, aunque la influencia del pH, el Mg y el P ha sido analizada de forma general anteriormente (como en el capítulo 3), en muchos casos estas variables no se han estudiado conjuntamente y no se ha obtenido un modelo basado en resultados experimentales. Además, en los trabajos anteriores no se consideran otras variables importantes que deban estudiarse en el proceso de cristalización (como la temperatura o la sobresaturación) y el efecto de estas variables en el tamaño de las partículas (normalmente se considera que el rendimiento de eliminación de P es el único resultado a destacar en el proceso). Por todas estas razones, se ha realizado un estudio que tiene en cuenta varios niveles representativos de las variables más importantes del proceso de cristalización de estruvita (pH, temperatura, contenido de Mg y contenido de P) y su influencia en los parámetros de salida más importantes (rendimiento de eliminación de P y el tamaño de las partículas) y gracias al análisis de los resultados se podrá escalar el proceso a planta piloto.



Con el fin de realizar un estudio de la influencia de estas variables en la reacción de cristalización de la estruvita, se ha llevado a cabo un diseño de experimentos (DOE) a escala de laboratorio. Tras analizar el proceso, se identificaron las variables operativas o los factores que afectaban significativamente al proceso y se determinaron los niveles de cada variable.

Se han realizado dos tipos diferentes de experimentos. Por un lado, se ha estudiado la influencia de la sobresaturación en la reacción de cristalización de la estruvita del digestato sintético y, por otro lado, el rendimiento de cristalización de la reacción de la estruvita y el tamaño de las partículas de los cristales del digestato real.

## 4.3 Materiales y métodos

### 4.3.1 Dispositivos experimentales

#### 4.3.1.1 Estudio de sobresaturación

Los experimentos de sobresaturación de estruvita se realizaron en un agitador magnético multipuesto (Figura 4-1) con una velocidad de agitación de 600 rpm a una temperatura de 25 °C, un valor de pH de 10,5 y un tiempo de reacción de 1 hora. En cuanto a la materia prima, se utilizó digestato sintético. La composición del digestato sintético se obtuvo siguiendo las concentraciones típicas del digestato procedente de la DA del purín de cerdo AD (Garfí *et al.*, 2011; Möller & Müller, 2012; Risberg *et al.*, 2017). Se prepararon tres soluciones (una con concentración constante de P y concentración variable de Mg (Tabla 4-1), una con concentración constante de Mg y concentración variable de P (Tabla 4-2) y, finalmente, una con concentración variable de P y Mg (Tabla 4-3)), con el objetivo de estudiar si existe alguna influencia en la sobresaturación de la variabilidad de nutrientes en la mezcla reaccionante. Se prepararon cinco concentraciones de cada solución con diferentes niveles de sobresaturación (1,0; 4,0; 11,2; 20,5; 31,6).



Figura 4-1. Estudio de la sobresaturación en la precipitación de estruvita con digestato sintético

Estudio de la recuperación de nutrientes presentes en efluentes de sistemas de digestión anaerobia en forma de estruvita

Tabla 4-1. Composición del digestato sintético en experimentos con concentraciones de Mg variables

Componente	Sobresaturación				
	1,0	4,0	11,2	20,5	31,6
$Mg^{2+}$ (mol/L)	2,82E-07	6,89E-05	4,41E-03	5,03E-02	2,82E-01
$NH_4^+$ (mol/L)	6,28E-02	6,28E-02	6,28E-02	6,28E-02	6,28E-02
$HPO_4^{2-}$ (mol/L)	7,85E-03	7,85E-03	7,85E-03	7,85E-03	7,85E-03
$OH^-$ (mol/L)	3,16E-04	3,16E-04	3,16E-04	3,16E-04	3,16E-04
$Ca^{2+}$ (mol/L)	2,15E-03	2,15E-03	2,15E-03	2,15E-03	2,15E-03
$K^+$ (mol/L)	1,12E-02	1,12E-02	1,12E-02	1,12E-02	1,12E-02
$Na^+$ (mol/L)	1,05E-02	1,05E-02	1,05E-02	1,05E-02	1,05E-02
$CO_3^{2-}$ (mol/L)	6,33E-05	6,33E-05	6,33E-05	6,33E-05	6,33E-05

Tabla 4-2. Composición del digestato sintético en experimentos con concentraciones de P variables

Componente	Sobresaturación				
	1,0	4,0	11,2	20,5	31,6
$Mg^{2+}$ (mol/L)	1,18E-02	1,18E-02	1,18E-02	1,18E-02	1,18E-02
$NH_4^+$ (mol/L)	6,28E-02	6,28E-02	6,28E-02	6,28E-02	6,28E-02
$HPO_4^{2-}$ (mol/L)	1,88E-07	4,59E-05	2,93E-03	3,34E-02	1,88E-01
$OH^-$ (mol/L)	3,16E-04	3,16E-04	3,16E-04	3,16E-04	3,16E-04
$Ca^{2+}$ (mol/L)	2,15E-03	2,15E-03	2,15E-03	2,15E-03	2,15E-03
$K^+$ (mol/L)	1,12E-02	1,12E-02	1,12E-02	1,12E-02	1,12E-02
$Na^+$ (mol/L)	1,05E-02	1,05E-02	1,05E-02	1,05E-02	1,05E-02
$CO_3^{2-}$ (mol/L)	6,33E-05	6,33E-05	6,33E-05	6,33E-05	6,33E-05

Tabla 4-3. Composición del digestato sintético en experimentos con concentraciones de Mg y P variables

Componente	Sobresaturación				
	1,0	4,0	11,2	20,5	31,6
$Mg^{2+}$ (mol/L)	3,00E-04	3,00E-03	4,00E-02	5,00E-02	8,00E-02
$NH_4^+$ (mol/L)	6,28E-02	6,28E-02	6,28E-02	6,28E-02	6,28E-02
$HPO_4^{2-}$ (mol/L)	6,00E-06	1,60E-04	9,00E-04	8,00E-03	2,70E-02
$OH^-$ (mol/L)	3,16E-04	3,16E-04	3,16E-04	3,16E-04	3,16E-04
$Ca^{2+}$ (mol/L)	2,15E-03	2,15E-03	2,15E-03	2,15E-03	2,15E-03
$K^+$ (mol/L)	1,12E-02	1,12E-02	1,12E-02	1,12E-02	1,12E-02
$Na^+$ (mol/L)	1,05E-02	1,05E-02	1,05E-02	1,05E-02	1,05E-02
$CO_3^{2-}$ (mol/L)	6,33E-05	6,33E-05	6,33E-05	6,33E-05	6,33E-05

Las soluciones de digestato sintético, las cuales contienen Ca, Mg, K, Na y N, se prepararon disolviendo respectivamente,  $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ ,  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ , KCl, NaCl,  $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ ,  $Na_2CO_3$  y  $NH_4Cl$  en agua desionizada. Se alimentaron 200 mL de cada solución en reactores de tanque agitado de 250 mL de volumen. Además, se agregó el exceso de Mg ( $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  o MgO) y P ( $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ ) necesario a la solución y NaOH (5M) para aumentar el valor de pH hasta 10. Una vez finalizado el tiempo de reacción, se retiraron las muestras y se filtraron a vacío con filtros Milipore de 0,45  $\mu m$ . El precipitado formado (estruvita sintética) se secó a una temperatura de 40 °C, ya que la estruvita puede degradarse a temperaturas superiores a 55 °C (Bhuiyan *et al.*, 2008) y las aguas madres se almacenaron para analizar la composición de N, P y Mg. Todos

los experimentos se realizaron por triplicado. En los experimentos se utilizaron reactivos marca Scharlau, Reag. Ph Eur) y agua desionizada. Finalmente, se determinó la distribución del tamaño de las partículas para cada muestra.

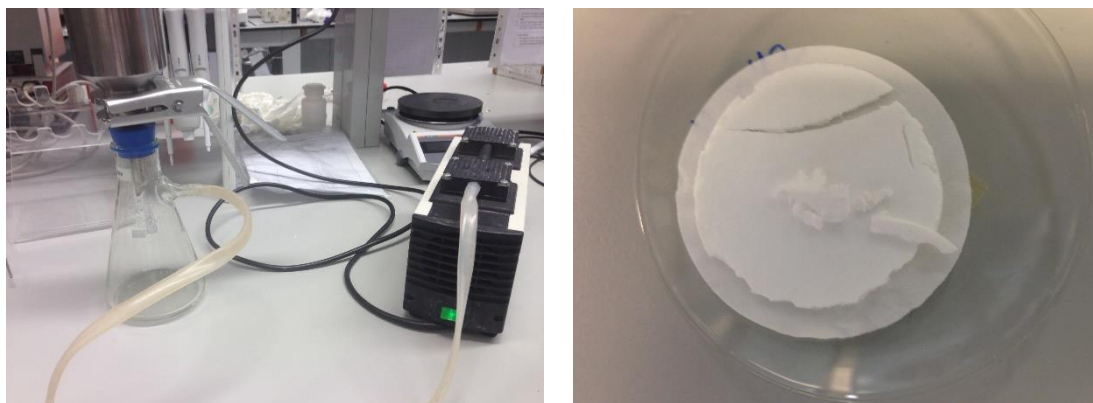


Figura 4-2. Sistema de filtrado a vacío utilizado en la experimentación (izquierda) y aspecto de una muestra cristalizada a partir de digestato sintético (derecha)

#### 4.3.1.2 Estudio de cristalización

Para el estudio de cristalización a escala de laboratorio, se realizaron experimentos en discontinuo en un agitador magnético multipuesto con una velocidad de agitación de 600 rpm en un tiempo de reacción de 1 hora y a diferentes temperaturas (20, 30 y 40 °C) y valores de pH (9,0; 10,5 y 12,0). En las pruebas se utilizó el digestato de una planta de DA de purín de cerdo ubicada en Almazán (España). La composición del digestato se muestra en la Tabla 4-4.

Tabla 4-4. Caracterización del digestato procedente del purín de cerdo

Parámetro	Valor
$\text{NH}_4^+\text{-N}$ (mg/L)	2500,12
$\text{P}_{\text{T-P}}$ (mg/L)	108,51
$\text{Mg}^{2+}$ (mg/L)	0,00
$\text{Ca}^{2+}$ (mg/L)	10,42
pH	7,5-8,0

Antes de la reacción, las muestras se centrifugaron, lo que permitió eliminar los sólidos del digestato, para promover la interacción de los reactivos y facilitar la cristalización de la estruvita. Para llevar a cabo la centrifugación de las muestras se utilizó una centrifugadora marca Jouan modelo B4i. Cada muestra se sometió a una velocidad de centrifugación de 5.000 rpm durante 10 minutos (Figura 4-3).

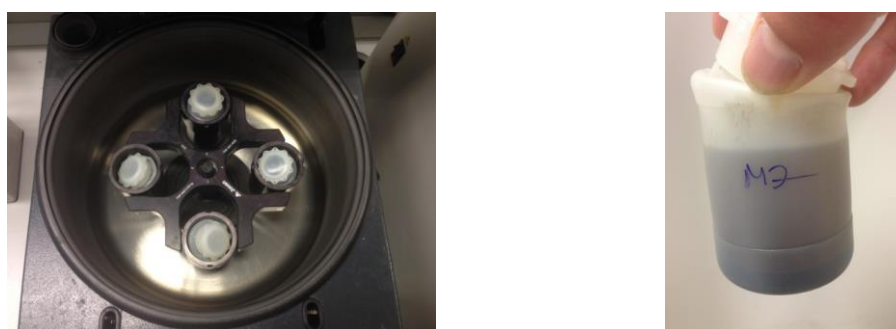


Figura 4-3. Centrífuga utilizada en los ensayos de centrifugación y aspecto de la muestra posteriormente a la centrifugación

Las fases líquidas obtenidas en la centrifugación de las muestras se introdujeron en los reactores para realizar la preparación de los ensayos de cristalización. Se alimentaron 200 mL de cada solución en BSTRs de 250 mL de volumen. La preparación de la muestra consistió en agregar a cada muestra la cantidad necesaria de cloruro de magnesio ( $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ) u óxido de magnesio ( $MgO$ ) y fosfato monosódico ( $NaH_2PO_4$ ), para obtener las relaciones Mg/P (1,0; 1,5; 2,0) y N/P (4,0; 8,0; 12,0) requeridas. La masa añadida de cada sal se muestra en la Tabla 4-5. El pH de las muestras generalmente se encontraba entre 7,5 y 8,0; por lo que fue necesario agregar un álcali concentrado ( $NaOH$  5M) para aumentar el valor de pH según lo requerido por cada experimento.

Tabla 4-5. Masa de  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ,  $MgO$  y  $NaH_2PO_4$  añadida en cada experimento

Nº experimento	Relación Mg/P	Relación N/P	Masa $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ añadida (g)	Masa $MgO$ añadida (g)	Masa $NaH_2PO_4$ añadida (g)
1	1,0	4,0	1,8125	0,3598	0,9874
2	1,0	8,0	0,9063	0,1799	0,4517
3	1,0	12,0	0,6042	0,1199	0,2731
4	1,5	4,0	2,7188	0,5397	0,9874
5	1,5	8,0	1,3594	0,2699	0,4517
6	1,5	12,0	0,9063	0,1799	0,2731
7	2,0	4,0	3,6250	0,7196	0,9874
8	2,0	8,0	1,8125	0,3598	0,4517
9	2,0	12,0	1,2083	0,2399	0,2731

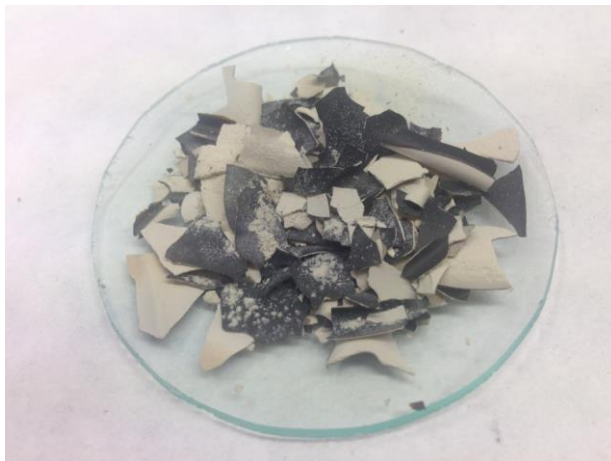
Terminada la preparativa de las muestras, se procedió a llevar a cabo la etapa de reacción, para ello se dispusieron cada uno de los reactores en una de las placas de un agitador magnético multipuesto que permite controlar la velocidad de agitación y la temperatura de reacción (Figura 4-4). A cada uno de los reactores se le sometió a una agitación constante de 600 rpm y a la temperatura que les correspondiese en cada caso (20, 30 o 40 °C). El tiempo de reacción seleccionado fue de 1 hora, ya que se trata del tiempo óptimo para este tipo de reacción, según bibliografía (Song *et al.*, 2007).



Figura 4-4. Reacción de cristalización de las muestras de digestato

Transcurrido el tiempo de reacción, cada una de las muestras se sometió a centrifugación, para la separación de la fase pesada que es donde se encontraban los cristales de estruvita formados. Una vez más, se utilizó una centrifuga, marca Jouan modelo B4i. Cada muestra se sometió a una velocidad de centrifugación de 5.000 rpm durante 10 minutos.

La fase pesada obtenida mediante centrifugación fue secada en estufa a 40 °C durante 48 horas para eliminar la humedad (Figura 4-5).



*Figura 4-5. Aspecto de una muestra cristalizada después de su secado*

Por otra parte, las aguas madres obtenidas de la centrifugación de cada muestra (sobrenadante) se recogieron para analizar su concentración de N, P y Mg.

Mediante la concentración de P en las aguas madres se determinó el rendimiento de eliminación de P.

Todo el proceso experimental se realizó por triplicado tanto para las experiencias en las que se utilizó  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  como fuente de magnesio como para las que se utilizó  $MgO$ . Se obtuvo el valor medio de las variables de salida (rendimiento de eliminación de P y tamaño de partícula), eliminando los valores atípicos (outliers) de cada batería de experimentos.

#### 4.3.2 Análisis

Para el estudio de sobresaturación se utilizó como materia prima un digestato sintético que imitaba la composición de un digestato tradicional de purín de cerdo. La razón de la utilización de esta materia es que en este primer ensayo se optó por digestato sintético para poder fijar la concentración de todos los elementos presentes en la solución y así analizar mejor la influencia de los componentes objeto del estudio, sin que hubiera interferencias en el resultado debidas a variaciones en la concentración de los otros componentes. Es decir, se fijan las concentraciones de los otros componentes para analizar en exclusiva el efecto que producen las variaciones en la concentración de los parámetros que se quieren estudiar.

En el caso del estudio de cristalización del presente capítulo, nuevamente, se seleccionó como materia prima digestato obtenido como subproducto en la DA de residuos ganaderos (purín porcino). Las muestras fueron suministradas por una planta de DA



situada en Almazán (Soria). Al igual que el digestato utilizado en el desarrollo experimental del capítulo 3, las muestras se almacenaron a 4 °C en un frigorífico hasta su utilización.

Para la caracterización del digestato real utilizado como materia prima se determinó la concentración N amoniacal, P total, el contenido de Mg y el pH. La metodología seguida para estos análisis ha sido la misma que la descrita en los apartados 3.3.2.1, 3.3.2.2, 3.3.2.3 y 3.3.2.4.

Para la determinación del rendimiento de eliminación de P en el proceso de cristalización de estruvita, se determinó la concentración de N y la concentración de P y Mg, respectivamente en las aguas madres (efluente final) obtenidas en cada experimento. Una vez más el procedimiento analítico llevado a cabo coincide con los especificados en los apartados 3.3.2.1, 3.3.2.2 y 3.3.2.4, respectivamente.

La determinación cualitativa de los cristales de estruvita se realizó mediante microscopía SEM-EDX al igual que lo explicado en el apartado 3.3.3. Además, en este caso y a diferencia de los análisis realizados en el estudio del capítulo 3, también se realizó una caracterización mediante difracción de rayos X (XRD).

#### 4.3.2.1 Difracción de rayos X

Mediante la difracción de rayos X se llevó a cabo la identificación cualitativa de la composición mineralógica de la muestra cristalina.

Para llevar a cabo los análisis se utilizó un difractómetro marca Bruker modelo D8-Advance con espejo Göebel (muestras no planas) con cámara de alta temperatura (hasta 900°C), con un generador de rayos X KRISTALLOFLEX K 760-80F (Potencia: 3000W, Tensión: 20-60KV y Corriente: 5-80mA) provisto de un tubo de RX con ánodo de cobre (Figura 4-6).

Se recogieron escaneos de ángulo  $2\theta$  (ángulo de difracción) de 5° a 75°, con un ancho de paso de  $2\theta$  de 0,05 y un tiempo de muestreo de 3 s por paso. La identificación cualitativa de la fase fue realizada con la base de datos de la ICDD (International Center for Diffraction Data), siendo 01-071-2089, para la estruvita.

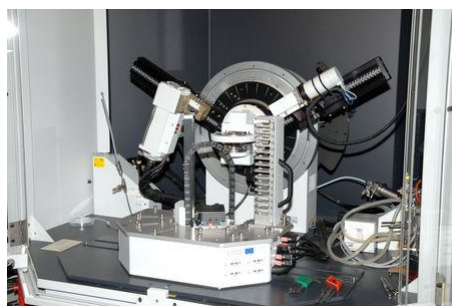


Figura 4-6. Difractómetro de rayos X

La determinación del tamaño de partícula de los cristales obtenidos tanto para el estudio de sobresaturación como para el estudio de cristalización se llevó a cabo mediante difracción láser.

#### 4.3.2.2 Determinación del tamaño de partícula

La determinación del tamaño de partícula de los cristales de obtenidos, se realizó mediante un equipo de distribución de tamaño de partícula por difracción láser, marca Beckman Coulter modelo LS200 (Figura 4-7).

La referencia seguida en este caso, fue la metodología desarrollada por el propio fabricante. La metodología sigue la Teoría de MIE o la teoría de Fraunhofer, según las cuales, los datos de la luz dispersada por un conjunto de partículas se transforman en una distribución de tamaños mediante el uso de un algoritmo que usa patrones de difracción conocidos para partículas en el rango que es medido.



Figura 4-7. Equipo medición distribución tamaño de partícula

## 4.4 Fundamento teórico y diseño de experimentos

### 4.4.1 Sobresaturación

Como ya se comentó en el apartado 2.7.2.3, la sobresaturación tiene una influencia importante en los procesos de cristalización (Barret *et al.*, 2010; Jones, 2002; Nagy & Aamir, 2012). Por lo tanto, es esencial conocer la sobresaturación en el reactor antes del inicio de la reacción y establecer su relación con el rendimiento de eliminación de P en el proceso.

En el caso de la estruvita, un electrolito poco soluble, la sobresaturación se expresa adecuadamente en términos del producto de solubilidad según la Ec 4.1:

$$S = \left( \frac{\prod a_i^{v_i}}{K_{S(str)}} \right)^{1/v} \quad (\text{Ec 4.1})$$

donde  $a_i$  es la actividad de los iones presentes en la solución,  $K_s$  es el producto de solubilidad de la sal y  $v$  es el número de iones totales en la sal (Mullin, 1993).

Más específicamente, según se explicó en el apartado 2.7.2.3, la sobresaturación de la estruvita vendrá dada por la Ec 4.2:

$$S = \left( \frac{(a_{Mg})(a_{NH_4})(a_{HPO_4})(a_{OH})}{K_{S(str)}} \right)^{1/4} \quad (\text{Ec 4.2})$$

La actividad iónica de una especie puede estar relacionada con la concentración a través de la Ec 4.3:

$$a^i = [i] \cdot \zeta^i \quad (\text{Ec 4.3})$$

donde [i] es la concentración de i-especie en solución y  $\zeta$  es el coeficiente de actividad de cada especie (Myerson, 2002).

El coeficiente de actividad puede considerarse la unidad para una sal ligeramente soluble, como la estruvita (Myerson, 2002). Así, teniendo en cuenta que el valor del producto de solubilidad para la estruvita a 25 °C puede variar entre  $1,15 \cdot 10^{-10}$  y  $7,59 \cdot 10^{-14}$  (Hanhoun *et al.*, 2011), la sobresaturación para la estruvita se expresa de acuerdo con la Ec 4.4.

$$S = \left( \frac{[Mg^{2+}][NH_4^+][HPO_4^{2-}][OH^-]}{4,4 \cdot 10^{-14}} \right)^{1/4} \quad (\text{Ec 4.4})$$

donde  $[Mg^{2+}]$ ,  $[NH_4^+]$ ,  $[HPO_4^{2-}]$  y  $[OH^-]$  son las concentraciones molares (mol/L) de magnesio, amonio, fosfato e hidróxido, respectivamente, antes de la reacción.

Una solución de estruvita saturada,  $S=1$ , es estable durante un período de tiempo indefinido, es decir, en este caso, la estruvita no tiene tendencia a cristalizarse y las partículas sólidas en contacto con la solución saturada no tienen tendencia a disolverse. Una solución sobresaturada contendrá un exceso de estruvita por encima de la solubilidad y, por lo tanto,  $S>1$ .

La sobresaturación puede estar relacionada con la concentración de Mg y P al principio de la reacción. A valores constantes de pH y de exceso de  $NH_4^+$ , el valor de sobresaturación dependerá únicamente de la concentración de Mg y P (Giesen, 1999). Así, el estudio de la influencia de la sobresaturación puede realizarse variando la concentración inicial de Mg y/o P.

Por último, es necesario destacar que la formación de finos y, por tanto, el rendimiento de eliminación de P en el proceso, están fuertemente influenciados por la concentración inicial de Mg y P, es decir, por la sobresaturación. Una alta sobresaturación origina reducción del rendimiento de eliminación de P y un aumento de la turbidez del efluente. Con lo cual, un aumento en la sobresaturación implica un aumento en la formación de estruvita no precipitada, es decir, se favorece la nucleación en la fase líquida.

#### 4.4.2 Reacción de cristalización de estruvita

##### 4.4.2.1 Rendimiento de eliminación de P

El rendimiento de eliminación de P en la reacción de cristalización de estruvita se calculó teniendo en cuenta la cantidad de cristal obtenida y la cantidad de reactivo administrado respecto del reactivo limitante (el fósforo).

La Ec 4.5 define el balance de materia (molar) en el reactor de cristalización para un i-elemento o átomo inalterado en el proceso, para el que no se considera acumulación.

$$(moles\ iniciales)_i = (moles\ estruvita)_i + (moles\ aguas\ madres)_i \quad (\text{Ec 4.5})$$

Por lo tanto, el rendimiento se calcula según la Ec 4.6, de forma muy similar a lo expuesto en capítulo 3 (Ec 3.3)

$$\text{Rendimiento eliminación P (\%)} = \frac{(moles\ estruvita)_P}{(moles\ iniciales)_P} \cdot 100 \quad (\text{Ec 4.6})$$



El cálculo de los moles finales de estruvita se realizó teniendo en cuenta la diferencia entre los moles en la mezcla reaccionante inicial y los moles remanentes en las aguas madres (Ec 4.7):

$$\text{Rendimiento eliminación } P (\%) = \frac{(\text{moles iniciales})_P - (\text{moles aguas madres})_P}{(\text{moles iniciales})_P} \cdot 100 \quad (\text{Ec 4.7})$$

#### 4.4.2.2 *Tamaño de partícula*

Otro parámetro importante a estudiar en la cristalización de la estruvita es la distribución granulométrica, con el fin de evaluar en qué condiciones se obtiene un tamaño óptimo que pueda proporcionar características adecuadas para su uso en la síntesis de un abono de liberación lenta. No solo en la formulación del fertilizante en sí, sino también en la tecnología utilizada en la cadena de dosificación de dichos fertilizantes en el cultivo.

#### 4.4.2.3 *Método Taguchi*

La metodología Taguchi es la forma más económica, rápida y eficiente de optimizar un proceso. El diseño de los parámetros permite:

- Determinar los niveles óptimos de factores que influyen en un proceso.
- Asegurar, con un cierto nivel de confianza, la influencia de cada uno de los diferentes factores en el proceso.
- Determinar qué niveles de cada factor aseguran una menor variabilidad del proceso frente a cambios externos no controlados, es decir, asegurar la robustez del proceso.
- Establecer los niveles de los factores que ofrecen un comportamiento más lineal del proceso.

El primer paso para llevar a cabo el diseño de los parámetros de Taguchi es identificar la variable a optimizar. En este caso las variables seleccionadas han sido el rendimiento de eliminación de P en forma estruvita y el tamaño de partícula de los cristales. El tipo de optimización que se ha buscado ha sido “mayor-mejor”, tanto para el rendimiento de eliminación de P como para el tamaño de partícula (la producción de estruvita y el tamaño de partícula deben ser lo más grandes posible).

El segundo paso fue la selección de los factores que influyen en el proceso. Los factores de control seleccionados fueron:

- pH.
- Influencia del magnesio.
- Influencia del fósforo.
- Influencia de la temperatura.

Esta selección se centra en los factores que más influyen en el producto de solubilidad de la estruvita, que a su vez es la variable controlante de un proceso de precipitación o cristalización.

No se ha considerado la influencia en la reacción de cristalización de iones externos. Ya que, según resultados de estudios anteriores y los obtenidos en el capítulo 3, el  $\text{Ca}^{2+}$ , que es el ion externo que mayor efecto de inhibición puede ejercer sobre la reacción de cristalización, no tiene un efecto reseñable para relaciones Ca/Mg menores a 0,5 (Song

*et al.*, 2011). En los experimentos que nos ocupan en este capítulo la Ca/Mg es muy inferior a 0,5; ya que el digestato utilizado contiene una concentración de  $\text{Ca}^{2+}$  muy baja (10,42 mg/L, ver Tabla 4-4).

#### 4.4.2.3.1 Niveles

Cada uno de los factores seleccionados anteriormente puede ser modificado dentro de unos ciertos límites (niveles). Todos los factores fueron estudiados a 3 niveles.

Los niveles seleccionados y su justificación son los siguientes:

- **pH:** los tres niveles considerados se encontraron entre el 9,0 y el 12,0. En este rango es en el que el pH ejerce una mayor influencia sobre el producto de solubilidad de la estruvita.
  - Nivel 1: pH = 9,0
  - Nivel 2: pH = 10,5
  - Nivel 3: pH = 12,0
  
- **Influencia de Mg:** la influencia del Mg se estudió mediante la relación Mg/P. Se trata de la relación molar de los dos elementos puestos en juego en la reacción de cristalización. Así, el estudio de la variable se realizó como ratio, facilitando la comparación entre experimentos, además del análisis de los resultados. Los niveles de esta variable estuvieron comprendidos entre 1,0 y 2,0; ya que es el rango en el que mejor se puede observar efecto de la saturación sobre la reacción (teniendo en cuenta la bibliografía y los resultados previos obtenidos en el capítulo 3).
  - Nivel 1: Mg/P = 1,0
  - Nivel 2: Mg/P = 1,5
  - Nivel 3: Mg/P = 2,0
  
- **Influencia de P:** la influencia del P se estudió de forma similar al Mg, por la relación N/P, ya que el N es la tercera especie que forma parte de la reacción de cristalización de la estruvita. Los niveles de esta variable estuvieron entre 4,0 y 12,0, con el fin de analizar, una vez más, el efecto de la saturación sobre la reacción de cristalización de la mejor manera posible.
  - Nivel 1: N/P = 4,0
  - Nivel 2: N/P = 8,0
  - Nivel 3: N/P = 12,0
  
- **Temperatura:** se seleccionó la temperatura ambiente (20 °C) como límite inferior y 40 °C como límite superior. No se consideraron valores de temperatura más altos porque la estruvita podría sufrir degradación por encima de 55 °C y con el objetivo de no encarecer los costes energéticos del proceso. Además, se eligieron 30 °C como nivel intermedio.
  - Nivel 1: T = 20 °C
  - Nivel 2: T = 30 °C
  - Nivel 3: T = 40 °C

Por lo tanto, el DOE considerados para este estudio se presenta en la Tabla 4-6.

Tabla 4-6. DOE del estudio de cristalización a escala de laboratorio

Factores	Niveles		
Relación Mg/P	1,0	1,5	2,0
Relación N/P	4,0	8,0	12,0
pH	9,0	10,5	12,0
Temperatura (°C)	20,0	30,0	40,0

En este caso, mediante la metodología Taguchi se utilizó un arreglo ortogonal L<sub>9</sub>, que permite estudiar 4 factores a 3 niveles mediante 9 experimentos (Tabla 4-7).

Tabla 4-7. DOE L<sub>9</sub> ortogonal

Nº experimento	Relación Mg/P	Relación N/P	pH	Temperatura (°C)
1	1,0	4,0	9,0	20
2	1,0	8,0	10,5	30
3	1,0	12,0	12,0	40
4	1,5	4,0	10,5	40
5	1,5	8,0	12,0	20
6	1,5	12,0	9,0	30
7	2,0	4,0	12,0	30
8	2,0	8,0	9,0	40
9	2,0	12,0	10,5	20

Lógicamente el DOE propuesto en la Tabla 4-7, se realizó para las dos fuentes de Mg objeto de estudio. Es decir, se llevó a cabo la experimentación utilizando MgCl<sub>2</sub> como fuente de Mg y volvió a repetirse la misma experimentación utilizando MgO. Además, todos los experimentos se realizaron por triplicado.

Por otra parte, en el presente estudio, todos los diseños y análisis se han realizado utilizando el software estadístico Minitab 17.

La relación señal/ruido (Signal to Noise) (S/N) indica el efecto de cada factor en el rendimiento de eliminación de P y el tamaño de las partículas.

Como ya se comentó anteriormente, para el rendimiento de eliminación de P y el tamaño de las partículas, la relación S/N se calcula utilizando criterios de "mayor-mejor" y la ecuación para el cálculo de la relación S/N se muestra en la Ec 4.8.

$$(S/N) = -10 \cdot \log \left( \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n \frac{1}{y_i^2} \right) \quad (\text{Ec 4.8})$$

donde n es el número de pruebas en un experimento, y<sub>i</sub> es la respuesta experimental a la i-repetición.

En los diseños de Taguchi, la relación S/N es una medida de robustez utilizada para identificar los factores de control que reducen la variabilidad de un producto o proceso minimizando los efectos de los factores incontrolables. Los factores de control son aquellos parámetros de diseño y de proceso que pueden ser controlados, sin embargo, los factores de ruido no pueden controlarse durante el proceso que se quiere optimizar.

Los valores más altos de la relación señal-ruido (S/N) identifican los ajustes de los factores de control que minimizan los efectos de los factores de ruido.

Desde un punto de vista estadístico la relación S/N tiene en cuenta tanto la media como la variabilidad del muestreo o, dicho de otra manera, la relación S/N es la proporción de la media (señal) y la desviación estándar (ruido).

Aunque hay diferentes criterios para optimizar la función objetivo de S/N (mayor-mejor, menor-mejor, nominal-mejor, etc.) siempre se interpreta de la misma manera, esto es, cuanto mayor sea la relación S/N, el resultado obtenido será mejor.

El rango de valores de relación S/N (delta) se calcula para cada factor y un rango mayor significa una mayor influencia en el rendimiento de eliminación de P y el tamaño de las partículas.

## 4.5 Resultados

En el presente apartado se lleva a cabo la presentación de los resultados obtenidos en el desarrollo experimental de este capítulo, si bien, en el apartado 4.6 se realiza un análisis, justificación y discusión de éstos.

Al igual que en el capítulo 3, para la definición del error experimental en las medidas se determinó la SD y en los casos en los que ésta fuese superior al 10 %, se descartó la medida y se volvió a realizar el ensayo.

### 4.5.1 Estudio de sobresaturación

Se estudió la influencia de la sobresaturación en el tamaño de las partículas para el digestato sintético. Se estudiaron cinco niveles de sobresaturación: 1,0; 4,0; 11,2; 20,5 and 31,6 en soluciones con concentraciones fijas y variables de Mg y P.

Los resultados experimentales para el estudio de sobresaturación se presenta en la Tabla 4-8.

Tabla 4-8. Resultados del estudio de sobresaturación

Sobresaturación	Tamaño de partícula ( $\mu\text{m}$ )					
	MgCl <sub>2</sub> como reactivo			MgO como reactivo		
	[Mg] variable	[P] variable	[Mg] y [P] variable	[Mg] variable	[P] variable	[Mg] y [P] variable
1,0	---	---	---	---	---	---
4,0	554,5	614,3	---	473,3	---	---
11,2	225,3	115	347,2	229,2	222,4	277,9
20,5	135,8	69,47	194,8	132,3	90,72	201,4
31,6	117,2	43,76	86,3	110,1	85,34	54,61

En los experimentos para un valor de sobresaturación de 1,0 y para algunos de 4,0 no se consiguió cantidad suficiente de cristal para poder determinar el tamaño medio de éstos (en la Tabla 4-8 se ha señalado con ---).

La evolución del tamaño de la partícula con la sobresaturación, cuando se utiliza MgCl<sub>2</sub> como fuente de Mg se muestra en la Figura 4-8.

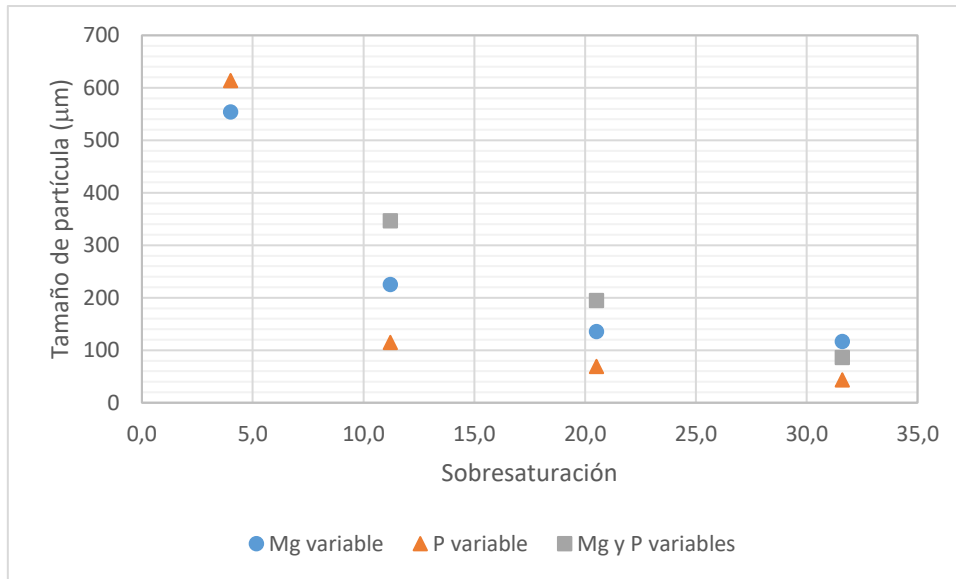


Figura 4-8. Influencia de la sobresaturación en el tamaño de partícula utilizando  $MgCl_2$

Por otra parte, en la Figura 4-9 se presentan los resultados experimentales de la influencia de la sobresaturación en el tamaño de partícula cuando se utiliza como fuente de magnesio,  $MgO$ .

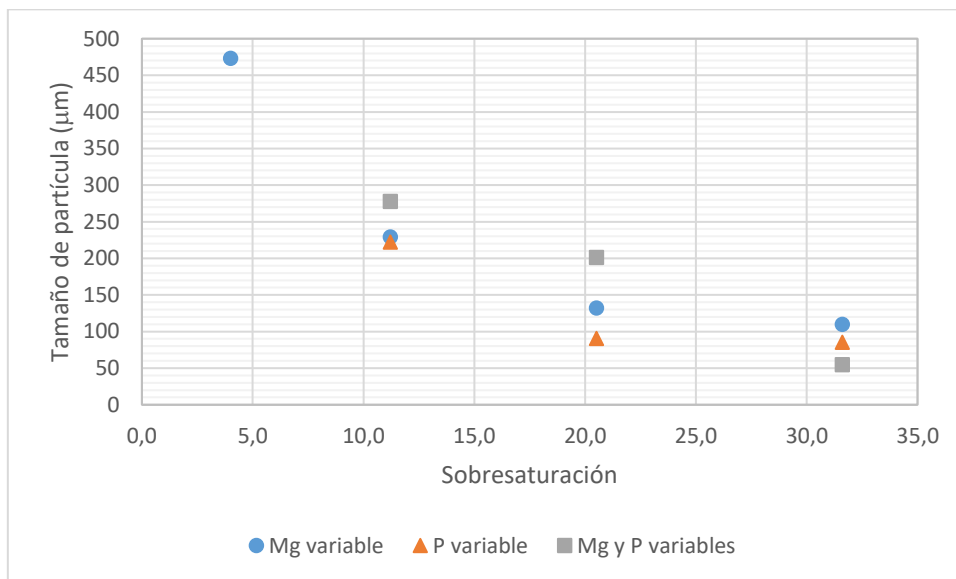


Figura 4-9. Influencia de la sobresaturación en el tamaño de partícula utilizando  $MgO$

Para ambos casos, se observa que el tamaño de partícula disminuye, en general, cuando aumenta la sobresaturación. Por otro lado, la diferencia en la evolución del tamaño de partícula es mínima para soluciones con concentración de Mg variable y P constante, para soluciones con concentración de P variable y Mg constante o para soluciones con concentración de Mg y P variable, ya que siguen la misma tendencia y no hay prácticamente diferencia de una a otra.

#### 4.5.2 Estudio de la cristalización de estruvita a partir de $MgCl_2$

En la Tabla 4-9 se presenta la masa de cristales obtenida para cada uno de los experimentos del estudio de cristalización de estruvita a partir de  $MgCl_2$ .

Estudio de la recuperación de nutrientes presentes en efluentes de sistemas de digestión anaerobia en forma de estruvita

Tabla 4-9. Masas de cristales del estudio de cristalización de estruvita a partir de  $MgCl_2$

Nº experimento	masa de cristales (g)			
	Réplica 1	Réplica 2	Réplica 3	Valor medio
1	2,4037	2,5009**	2,5027	2,4691
2	1,3037	1,3003**	1,2083	1,2708
3	0,8688	0,8867**	0,9012	0,8856
4	2,4622	2,1906*	2,3979**	2,4301
5	1,4868	1,6175**	1,7551	1,6198
6	0,9965	0,9243**	0,8920	0,9376
7	3,8676	3,8675**	5,3560*	3,8676
8	1,5115	1,2684**	1,1332	1,3044
9	1,0051	0,9186**	0,8923	0,9387

\* Experimento considerado valor atípico u outlier.

\*\* Experimento seleccionado para analizar las concentraciones.

Así, se ha realizado una comparativa de las tres réplicas de cada experimento, se han desechado los valores atípicos (outliers) y las réplicas más próximas al valor medio han sido seleccionadas para determinar el tamaño de partícula y analizar las cantidades de P en las aguas madres, mediante las que se ha obtenido el rendimiento de eliminación de P. Dichas cantidades se resumen en la Tabla 4-10 y en la Tabla 4-11.

Tabla 4-10. Cantidades de N, P y Mg para el estudio de cristalización de estruvita a partir de  $MgCl_2$

Nº exp.	Inicial			Aguas madres			Cristal		
	N (mol)	P (mol)	Mg (mol)	N (mol)	P (mol)	Mg (mol)	N (mol)	P (mol)	Mg (mol)
1	3,571E-2	8,929E-3	8,929E-3	2,724E-2	3,315E-3	n.d.	8,479E-3	5,613E-3	8,929E-3
2	3,571E-2	4,464E-3	4,464E-3	1,559E-2	5,862E-4	n.d.	2,012E-2	3,878E-3	4,464E-3
3	3,571E-2	2,976E-3	2,976E-3	1,284E-2	8,310E-4	1,096E-4	2,287E-2	2,145E-3	2,867E-3
4	3,571E-2	8,929E-3	1,339E-2	1,575E-2	5,885E-4	1,888E-3	1,997E-2	8,340E-3	1,150E-2
5	3,571E-2	4,464E-3	6,696E-3	2,245E-2	5,549E-4	1,171E-4	1,326E-2	3,909E-3	6,579E-3
6	3,571E-2	2,976E-3	4,464E-3	3,384E-2	1,115E-3	1,172E-3	1,874E-3	1,861E-3	3,293E-3
7	3,571E-2	8,929E-3	1,786E-2	1,112E-2	4,089E-4	n.d.	2,460E-2	8,520E-3	1,786E-2
8	3,571E-2	4,464E-3	8,929E-3	3,456E-2	2,561E-3	2,282E-3	1,154E-3	1,903E-3	6,647E-3
9	3,571E-2	2,976E-3	5,952E-3	2,642E-2	2,220E-3	1,806E-3	9,291E-3	7,564E-4	4,146E-3

n.d: no detectado

En la Tabla 4-11 se presenta, además del rendimiento de eliminación de P, el tamaño del agregado que forman los cristales, así como, el tamaño de partícula de los propios cristales para cada experimento realizado con  $MgCl_2$ .

Tabla 4-11. Rendimiento de eliminación de P y tamaño de partícula para el estudio de cristalización de estruvita a partir de MgCl<sub>2</sub>

Nº experimento	Rendimiento eliminación P (%)	Tamaño del agregado (µm)	Tamaño de partícula (µm)
1	62,87	746,9	112,3
2	86,87	664,6	117,1
3	72,08	773,9	125,5
4	93,41	780,3	128,6
5	87,57	627,3	136,4
6	62,52	807,3	132,9
7	95,42	242,4	106,2
8	42,63	206,8	109,7
9	25,42	1124,0	122,3

#### 4.5.2.1 Influencia del magnesio

Para estudiar el efecto de Mg sobre la cristalización de estruvita, se adoptaron relaciones molares Mg/P de 1,0; 1,5 y 2,0.

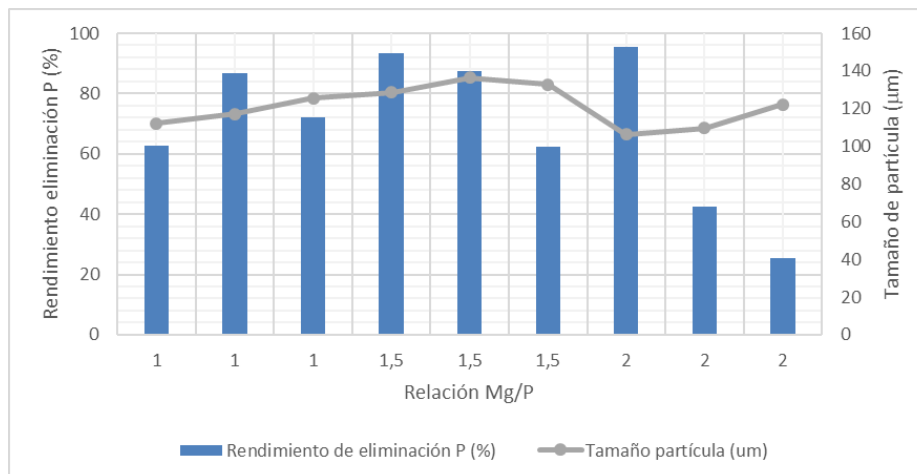


Figura 4-10. Influencia de la relación Mg/P en la reacción de cristalización de estruvita utilizando MgCl<sub>2</sub>

La influencia de la relación Mg/P en el rendimiento de eliminación de P se muestra en la Figura 4-10. En general, el rendimiento de eliminación de P es mayor a medida que aumenta la relación Mg/P, es decir, la concentración de magnesio. Esto es debido a la influencia de la concentración de Mg en el índice de saturación.

Además, en la Figura 4-10 se muestra la influencia de la relación Mg/P en el tamaño de las partículas. Los resultados son casi constantes para valores de Mg/P de 1,0 y 1,5, mientras que para Mg/P = 2,0 los tamaños son menores. Este efecto se explica principalmente por el efecto de la sobresaturación en el crecimiento del cristal.

#### 4.5.2.2 Influencia del fósforo

Como en el caso del Mg, se realizó un estudio del efecto de P sobre la cristalización de la estruvita; para ello, se analizaron diferentes relaciones molares N/P (4,0; 8,0 y 12,0).

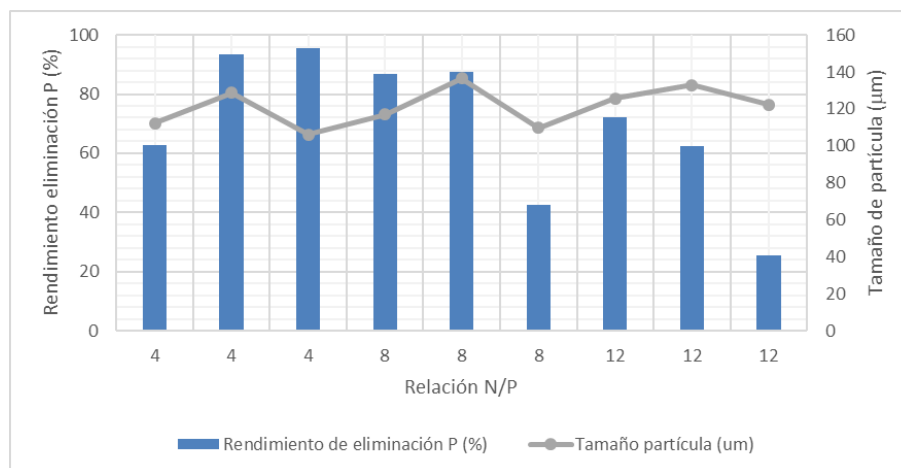


Figura 4-11. Influencia de la relación N/P en la reacción de cristalización de estruvita utilizando  $MgCl_2$

La Figura 4-11 muestra la influencia de la relación N/P en el rendimiento de eliminación de P. En general, el rendimiento de eliminación de P decrece cuando se aumenta la relación N/P, esto es, cuando la concentración de P disminuye.

Según la Figura 4-11 que refleja la influencia del N/P en el tamaño de partícula de los cristales de estruvita, se observa un crecimiento general, aunque algo irregular, de la partícula a medida que aumenta dicha relación N/P.

Al igual que ocurre para la concentración de Mg, la concentración de P afecta al rendimiento de eliminación de P y al tamaño de partícula de los cristales, debido a su relación directa con el índice de saturación o la sobresaturación.

#### 4.5.2.3 Influencia del pH

Uno de los factores más importantes que controlan la reacción de cristalización de estruvita es el valor de pH de la solución (Mullin, 2004; Tansel *et al.*, 2018), ya que juega un papel decisivo en la solubilidad del sólido formado, así como en la sobresaturación. Para analizar este hecho se han realizado una serie de experimentos de cristalización de estruvita en el rango de pH entre 9,5 y 12,0.

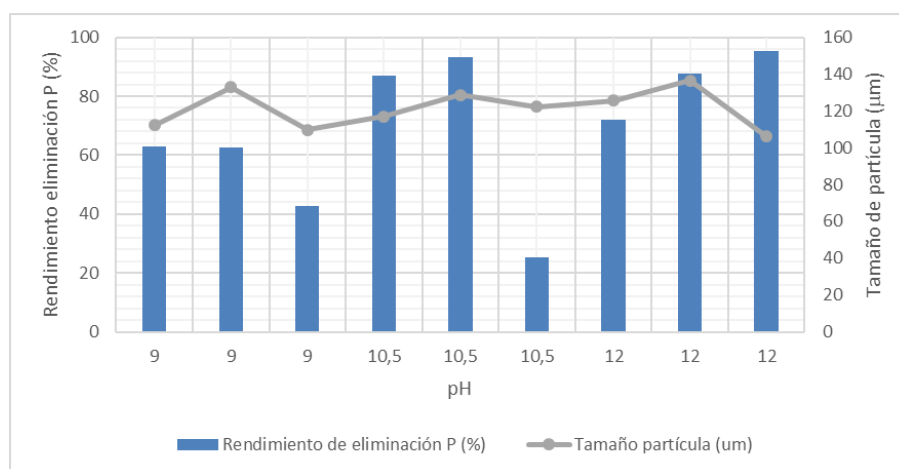


Figura 4-12. Influencia del pH en la reacción de cristalización de estruvita utilizando  $MgCl_2$



El rendimiento de la eliminación de P aumenta con el valor de pH en el rango de 9,0 a 10,5 y se mantiene constante de pH 10,5 a 12,0 (Figura 4-12).

Con respecto al tamaño de las partículas (Figura 4-12), este parámetro sigue una tendencia similar para los valores de pH de 10,0 y 12,0, pero los tamaños medios de las partículas de estruvita son un poco más altos para el pH 12,0.

#### 4.5.2.4 Influencia de la temperatura

Para estudiar la influencia de la temperatura en la reacción de la estruvita, se realizaron experimentos con tres niveles de temperatura diferentes (20, 30 y 40 °C). Según Ariyanto *et al.* (2011), un aumento de la temperatura provocará un aumento de la solubilidad de la solución, con una solubilidad máxima a 35 °C, seguida de una disminución de la solubilidad a temperaturas más elevadas.

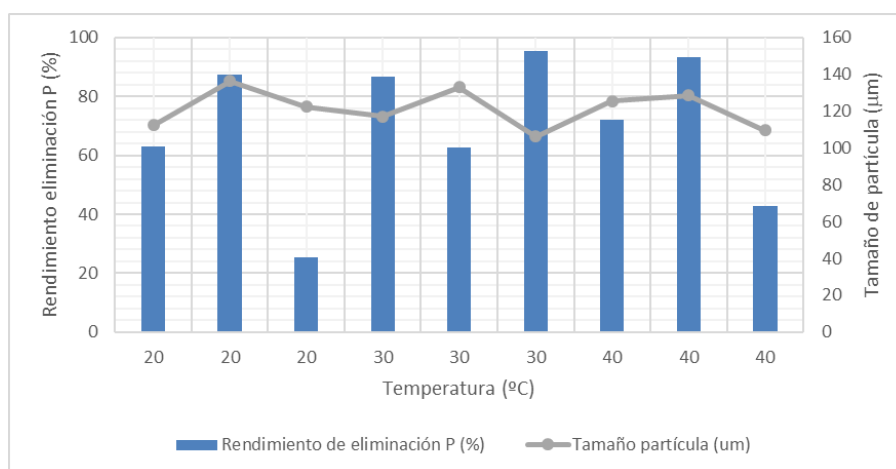


Figura 4-13. Influencia de la temperatura en la reacción de cristalización de estruvita utilizando  $MgCl_2$

El rendimiento de eliminación de P aumenta de 20 a 30 °C y disminuye de 30 a 40 °C (Figura 4-13).

La influencia de la temperatura en el tamaño del cristal se muestra en la Figura 4-13. El tamaño de partícula de las reacciones de  $MgCl_2$  permanece con una tendencia regular a lo largo de las 3 temperaturas de estudio.

#### 4.5.2.5 Hábito del cristal

La Figura 4-14 muestra una imagen SEM de los cristales de estruvita obtenidos de este trabajo. El hábito de los cristales obtenidos como producto tienen la característica forma de aguja de los cristales de estruvita.

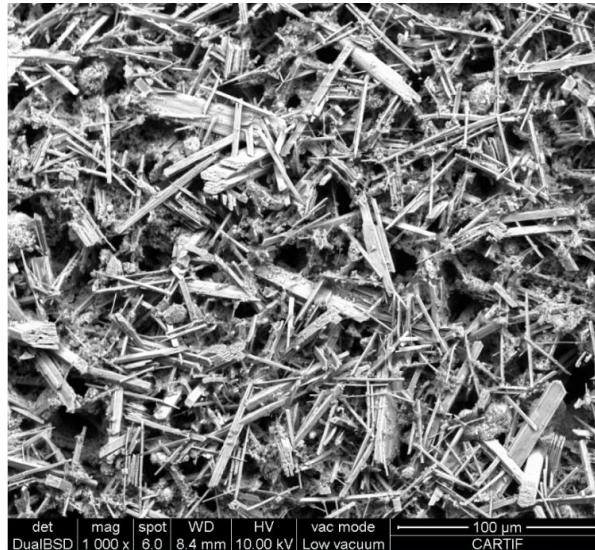
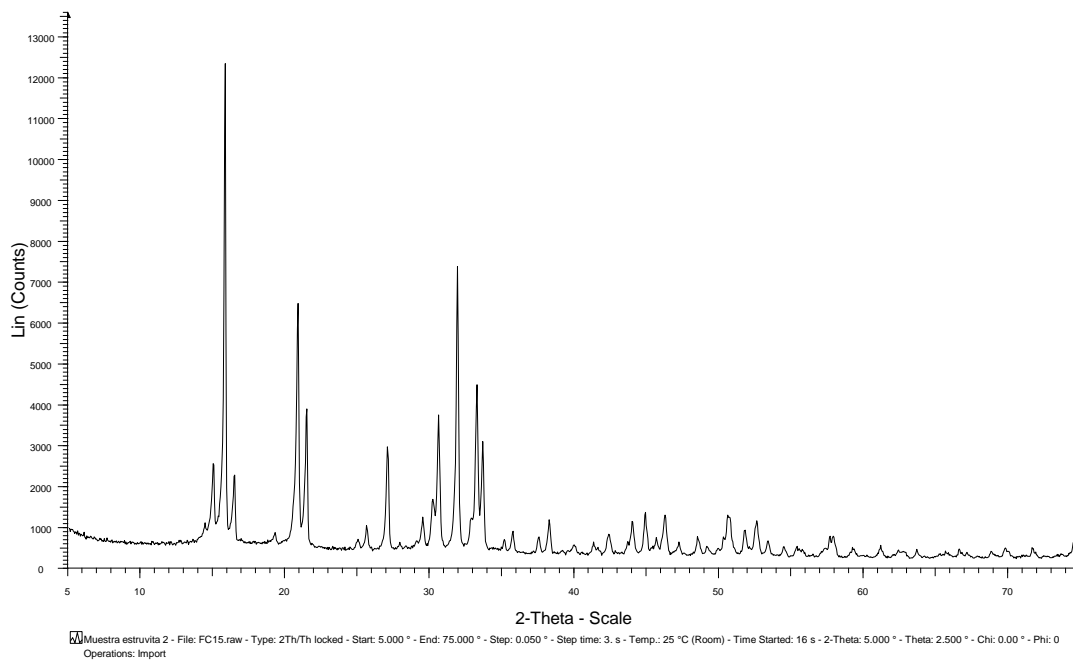


Figura 4-14. Imagen SEM de estruvita obtenida utilizando  $MgCl_2$

Finalmente, la Figura 4-15 presenta el difractograma obtenido por XRD, en el que se puede observar como éste coincide perfectamente con el patrón del estruvita (líneas de color rojo), por lo que se confirma la identidad de los cristales obtenidos.



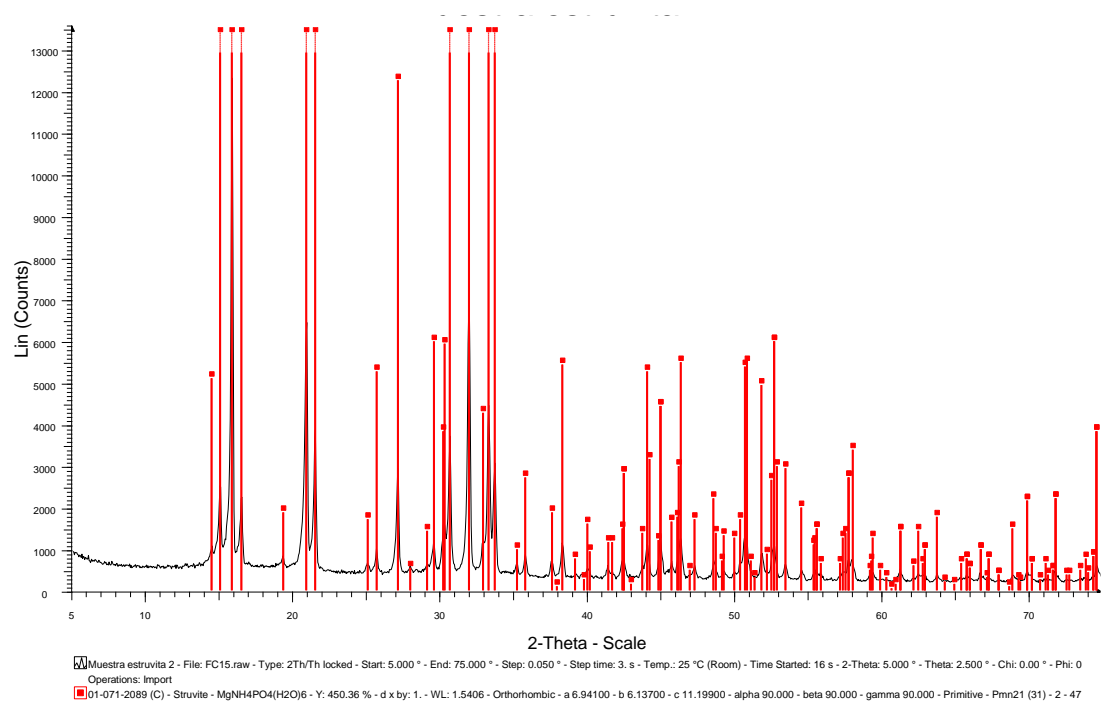


Figura 4-15. Difractograma de estruvita obtenida utilizando  $MgCl_2$

### 4.5.3 Estudio de la cristalización de estruvita a partir de $MgO$

En este apartado, se presentan los resultados obtenidos en la experimentación utilizando el  $MgO$  como fuente de  $Mg$ .

De manera análoga al  $MgCl_2$ , la cantidad de cristal obtenido para cada una de las réplicas de los experimentos del estudio de cristalización de estruvita a partir de  $MgO$ , se puede observar en la Tabla 4-12

Tabla 4-12. Masas de cristales del estudio de cristalización de estruvita a partir de  $MgO$

Nº experimento	masa de cristales (g)			
	Réplica 1	Réplica 2	Réplica 3	Valor medio
1	1,7951*	1,5574	1,5863**	1,5719
2	1,1306	1,1396**	1,1473	1,1392
3	0,7042**	0,7338	0,7653	0,7011
4	2,3145	2,2325**	2,2116	2,2529
5	1,3535*	1,1941**	1,1206	1,1574
6	0,5896	0,6276**	0,6720	0,6297
7	2,1725	2,1824**	2,1882	2,1810
8	1,1297	1,1141**	1,1091	1,1176
9	0,7925	0,8073**	0,8144	0,8047

\* Experimento considerado valor atípico u outlier.

\*\* Experimento seleccionado para analizar las concentraciones.

Nuevamente, no se han tenido en cuenta los valores atípicos y una vez desechados éstos, se ha calculado la media de las réplicas de cada experimento. Por último, la réplica de cada experimento que más cercana se encontrase al valor medio se utilizó

para determinar el tamaño de partícula y analizar las cantidades de P en las aguas madres. Gracias a esto último, se pudo determinar el rendimiento de eliminación de P (Tabla 4-13 y Tabla 4-14).

Tabla 4-13. Cantidades de N, P y Mg para el estudio de cristalización de estruvita a partir de MgO

Nº exp.	Inicial			Aguas madres			Cristal		
	N (mol)	P (mol)	Mg (mol)	N (mol)	P (mol)	Mg (mol)	N (mol)	P (mol)	Mg (mol)
1	3,571E-2	8,929E-3	8,929E-3	2,743E-2	3,266E-3	n.d.	8,285E-3	5,662E-3	8,929E-3
2	3,571E-2	4,464E-3	4,464E-3	2,380E-2	1,370E-3	n.d.	1,191E-2	3,094E-3	4,464E-3
3	3,571E-2	2,976E-3	2,976E-3	1,381E-2	2,082E-3	n.d.	2,191E-2	8,941E-4	2,976E-3
4	3,571E-2	8,929E-3	1,339E-2	1,696E-2	2,186E-3	n.d.	1,876E-2	6,743E-3	1,339E-2
5	3,571E-2	4,464E-3	6,696E-3	1,926E-2	1,172E-3	n.d.	1,645E-2	3,292E-3	6,696E-3
6	3,571E-2	2,976E-3	4,464E-3	3,389E-2	1,171E-3	9,022E-6	1,828E-3	1,805E-3	4,455E-3
7	3,571E-2	8,929E-3	1,786E-2	1,484E-2	9,087E-4	n.d.	2,087E-2	8,020E-3	1,786E-2
8	3,571E-2	4,464E-3	8,929E-3	3,168E-2	1,124E-3	1,469E-5	4,038E-3	3,340E-3	8,914E-3
9	3,571E-2	2,976E-3	5,952E-3	2,675E-2	1,279E-3	3,250E-6	8,961E-3	1,698E-3	5,949E-3

n.d: no detectado

En la Tabla 4-14 se recogen, el tamaño del agregado que forman los cristales y el tamaño de partícula para cada experimento realizado con MgO, además del citado rendimiento de eliminación de P.

Tabla 4-14. Rendimiento de eliminación de P y tamaño de partícula para el estudio de cristalización de estruvita a partir de MgO

Nº experimento	Rendimiento eliminación P (%)	Tamaño del agregado ( $\mu\text{m}$ )	Tamaño de partícula ( $\mu\text{m}$ )
1	63,42	628,8	101,9
2	69,30	911,1	107,2
3	30,04	838,7	115,5
4	75,52	423,8	111,3
5	73,74	769,7	123,1
6	60,65	860,1	128,4
7	89,82	706,2	98,9
8	74,82	575,0	95,3
9	57,04	923,4	126,1

#### 4.5.3.1 Influencia del magnesio

El efecto de la concentración de Mg sobre la cristalización de estruvita se estudió mediante las relaciones molares Mg/P de 1,0; 1,5 y 2,0.

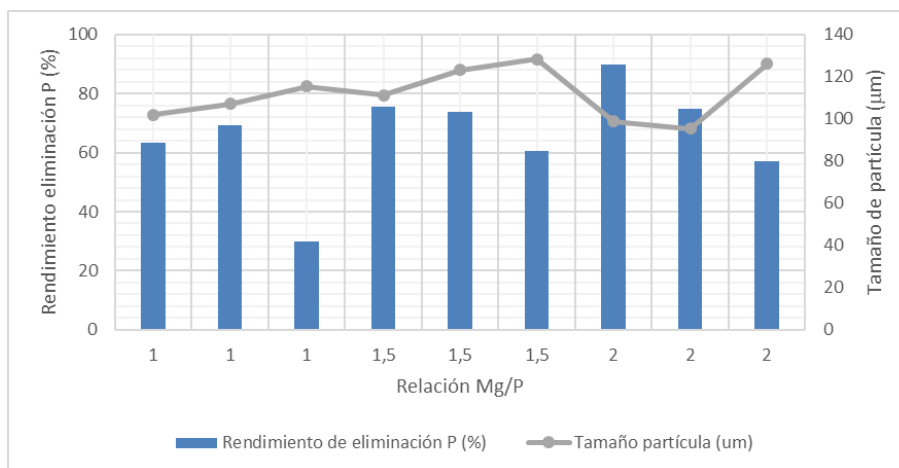


Figura 4-16. Influencia de la relación Mg/P en la reacción de cristalización de estruvita utilizando MgO

En la Figura 4-16 se puede observar la influencia de la relación Mg/P en el rendimiento de eliminación de P. Generalmente, a medida que aumenta la relación Mg/P, también lo hace el rendimiento de eliminación de P. Por su parte, los resultados del tamaño de partícula presentan fluctuaciones: aumenta el tamaño de partícula cuando la relación Mg/P aumenta de 1,0 a 1,5, volviendo a descender el tamaño de partícula de forma general para Mg/P= 2,0.

#### 4.5.3.2 Influencia del fósforo

El estudio del efecto de P sobre la cristalización de estruvita se llevó a cabo analizando diferentes relaciones molares N/P: 4,0; 8,0 y 12,0.

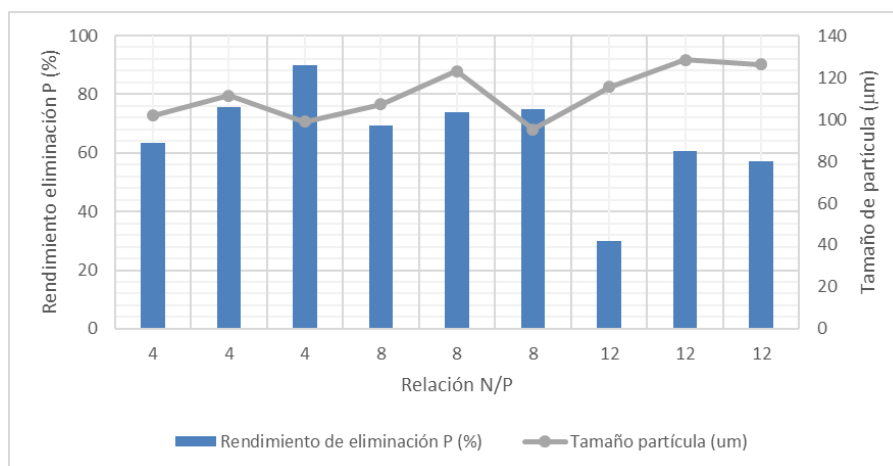


Figura 4-17. Influencia de N/P en la reacción de cristalización de estruvita utilizando MgO

La influencia de la relación N/P en el rendimiento de eliminación de P se presenta en la Figura 4-17. Cuando la relación N/P aumenta, el rendimiento de eliminación de P disminuye. La influencia de N/P en el tamaño de partícula del cristal de estruvita sigue una tendencia irregular. Se observa un tímido incremento de tamaño de partícula entre N/P= 4,0 y N/P= 8,0 y un aumento mucho más palpable para N/P= 12,0.

#### 4.5.3.3 Influencia del pH

Como ya se ha comentado previamente, el pH de la solución tiene una influencia directa sobre la solubilidad de la estruvita y, por lo tanto, sobre las propiedades termodinámicas.

Puede decirse que el pH es uno de los factores más importantes que controlan la reacción de cristalización de estruvita (Escudero *et al.* 2015).

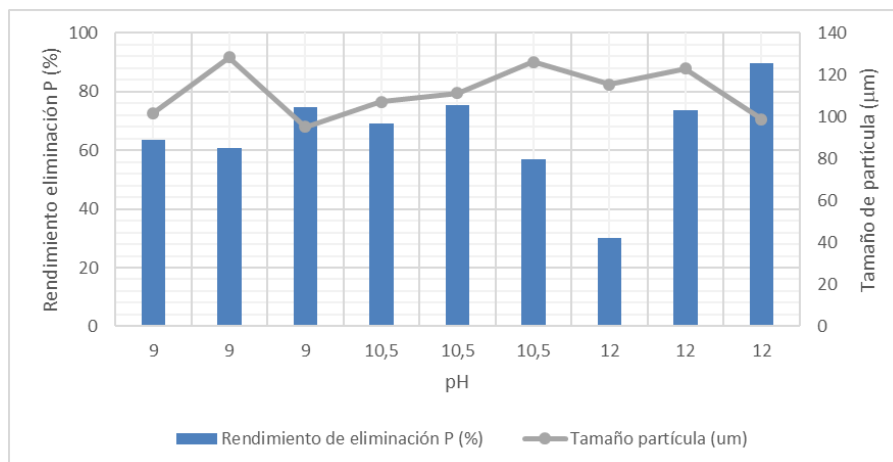


Figura 4-18. Influencia del pH en la reacción de cristalización de estruvita utilizando MgO

En las reacciones con MgO, los rendimientos de eliminación de P son muy similares para valores de pH entre 9,0-10,5, mientras que se produce un aumento del rendimiento en el intervalo de 10,5-12,0 (Figura 4-18). En cuanto al tamaño de partícula (Figura 4-18), el comportamiento del parámetro respecto del pH es algo irregular, presentado los mayores tamaños, en general, para valores de pH de 10,5 y 12,0.

#### 4.5.3.4 Influencia de la temperatura

Se realizaron una serie de experimentos con tres niveles de temperatura diferentes (20, 30 y 40 °C), con el propósito de estudiar la influencia de la temperatura en la reacción de estruvita.

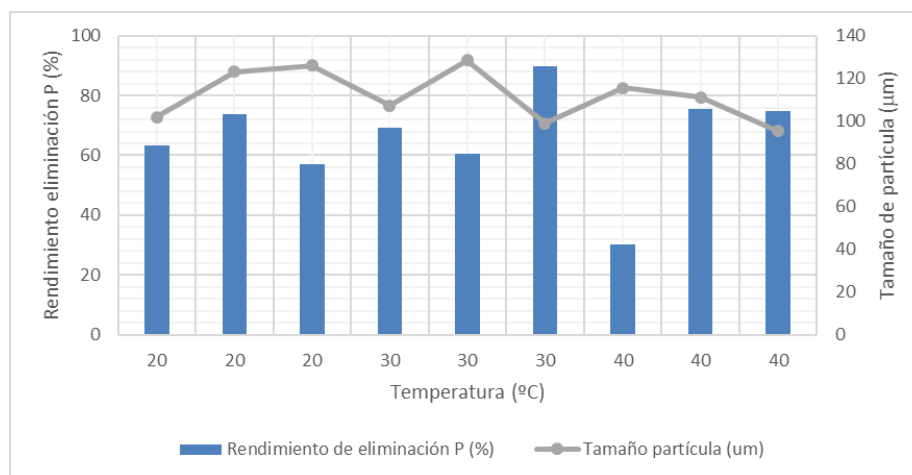


Figura 4-19. Influencia de la temperatura en la reacción de cristalización de estruvita utilizando MgO

Como se observa en la Figura 4-19, el rendimiento de la eliminación de P aumenta de 20 a 30 °C y disminuye de 30 a 40 °C. En cuanto a la influencia de la temperatura en el tamaño del cristal, se percibe que los mayores tamaños de partícula se obtienen para las temperaturas de 20 y 30°C, mientras que para las experimentaciones realizadas a 40 °C, los cristales presentan tamaños menores. Una posible causa de este hecho

puede deberse al desplazamiento del equilibrio  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$  a favor del  $\text{NH}_3$ , así como a que la solubilidad para la estruvita es máxima a 35 °C.

#### 4.5.3.5 Hábito del cristal

La Figura 4-20 muestra una imagen SEM de cristales de estruvita obtenidos en este trabajo utilizando MgO como fuente de Mg en la reacción. Nuevamente, el hábito del cristal presenta la forma característica de la aguja de cristales de estruvita, pero esta vez, los cristales de estruvita se encuentran acompañados de una gran cantidad de impurezas a su alrededor. Estas impurezas se deben al MgO que no ha reaccionado y se ha arrastrado al producto final junto con la estruvita. El motivo principal se debe a que en las experimentaciones llevadas a cabo con MgO, se encontraron dificultades para obtener una mezcla de reacción homogénea, ya que, el MgO no se disolvía muy bien en el medio de reacción.

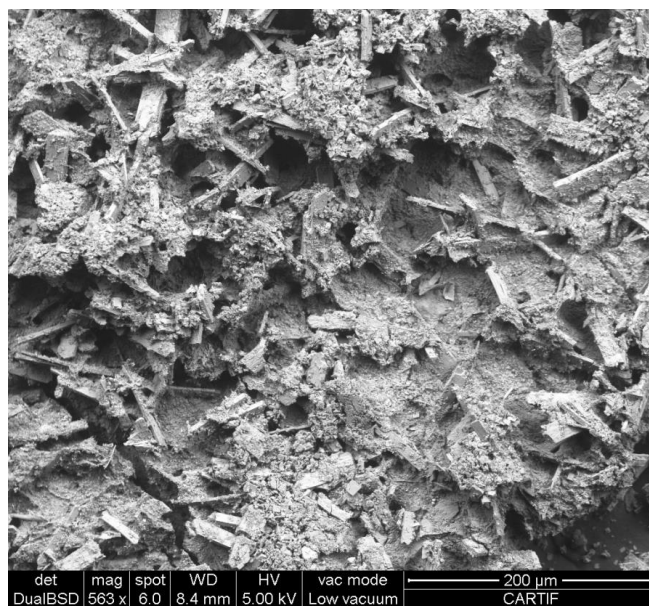


Figura 4-20. Imagen SEM de estruvita obtenida utilizando MgO

En la Figura 4-21, se presenta el difractograma por XRD, de las muestras de cristales de estruvita obtenidas a partir de MgO; en dicha Figura se puede observar como el difractograma no es el típico de la estruvita, esto es debido a la influencia del MgO que impurifica la muestra final. De hecho, esto queda reflejado al comparar los picos del difractograma con el patrón de la estruvita y del MgO (líneas rojas y azules).



## Estudio de la recuperación de nutrientes presentes en efluentes de sistemas de digestión anaerobia en forma de estruvita

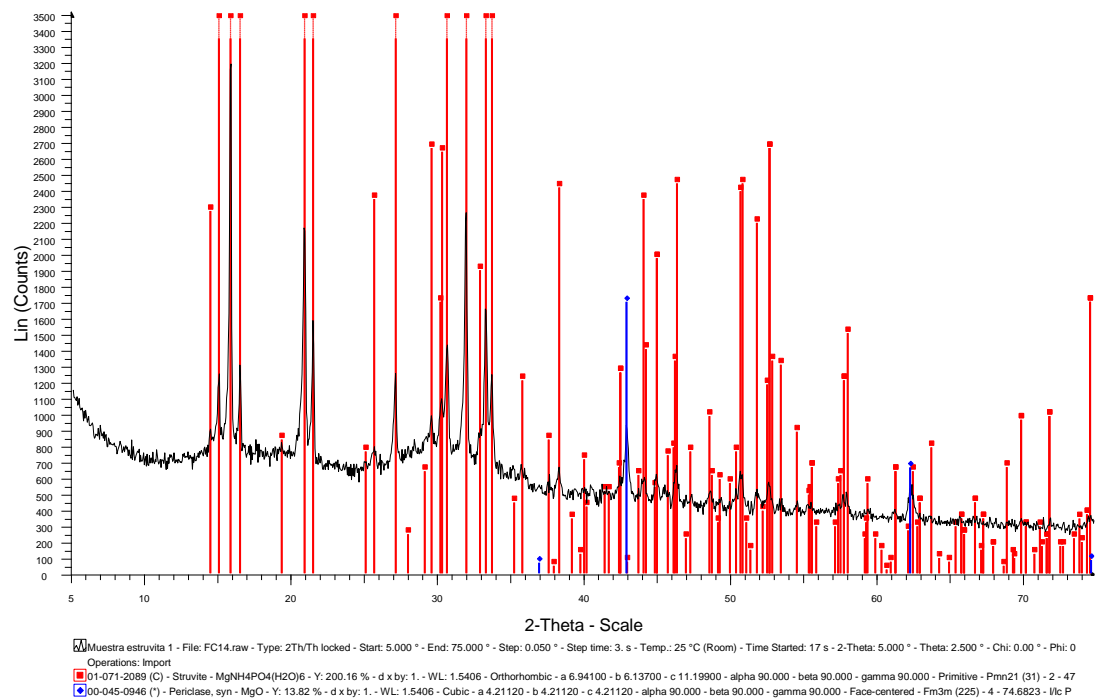
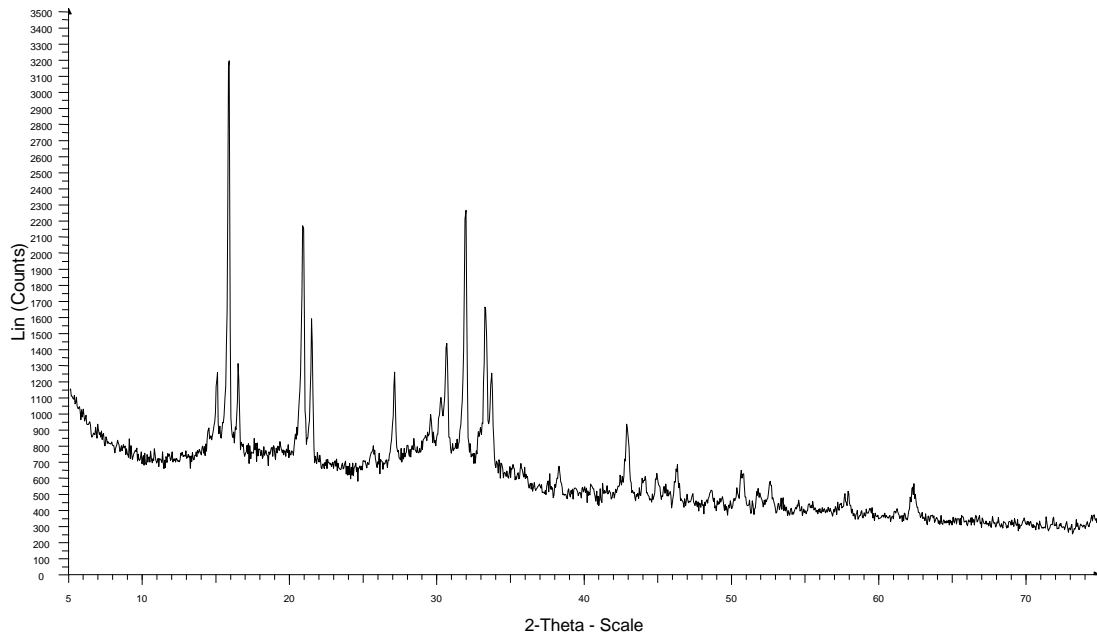


Figura 4-21. Difractograma de estruvita obtenida utilizando MgO

### 4.5.4 Influencia del tipo de reactivo de magnesio en la reacción de cristalización

En la Figura 4-22 se puede observar, la influencia del tipo de reactivo de Mg para cada experimento en el rendimiento de eliminación de P.



En este caso se han obviado la otra variable de salida (tamaño de partícula) ya que, a la hora de seleccionar la fuente de Mg como reactivo, el rendimiento de eliminación de P es el factor más determinante (además de los factores económicos).

Las reacciones con  $MgCl_2$  y  $MgO$  siguen tendencias similares para los rendimientos de eliminación de P. Sin embargo, de forma general, los rendimientos son mayores para los experimentos llevados a cabo por las reacciones de  $MgCl_2$  que los experimentos de las reacciones de  $MgO$ ; esto puede deberse, como ya se ha comentado, a la dificultad del  $MgO$  para solubilizarse, previamente a la reacción.

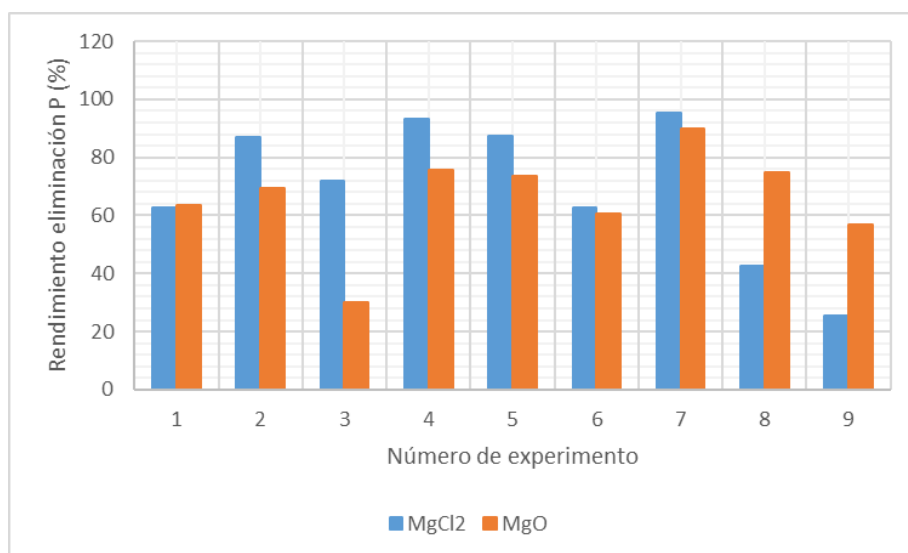


Figura 4-22. Influencia del tipo de reactivo de magnesio en el rendimiento de eliminación de P

## 4.6 Discusión de resultados

### 4.6.1 Discusión de resultados para el estudio de la influencia de la sobresaturación en el tamaño de partícula del cristal

A partir de los resultados obtenidos en el apartado 4.5.1 de este trabajo, queda demostrado que la sobresaturación influye enormemente en la formación de finos (cristales de pequeño tamaño) y que su crecimiento se ajusta a un mecanismo de nucleación homogéneo en fase líquida. Además, para altos niveles de sobresaturación no es posible obtener altos rendimientos de eliminación de P en el proceso de cristalización, ya que no se produce la correcta nucleación y crecimiento de la mayoría de los núcleos o embriones que se forman durante el proceso de reacción. De acuerdo con Mullin (2004), sería necesario trabajar con concentraciones moderadas de Mg y P cuando se inicie la reacción si se quiere evitar la obtención de finos y se quiere garantizar un correcto crecimiento de los cristales de estruvita.

Por otro lado, la influencia de la sobresaturación en el tamaño de partícula de los cristales es independiente de la fuente de Mg que se utilice, ya que no existen prácticamente diferencias entre los resultados obtenidos para los experimentos realizados con  $MgCl_2$  como fuente de Mg y los que utilizan  $MgO$ .

#### 4.6.2 Discusión de resultados para MgCl<sub>2</sub> como fuente de magnesio

Se ha calculado y representado el efecto de diferentes parámetros del proceso sobre el rendimiento de eliminación de P y el tamaño de partícula. Se obtuvieron los valores medios de la relación S/N para conocer los efectos de los diferentes parámetros, así como sus niveles. El uso de la relación S/N y el método del análisis de varianza (ANOVA) facilitan el análisis de los resultados y, por tanto, permiten llegar a una conclusión de forma más rápida. En dicho análisis no se han considerado las interacciones entre los factores, ya que, no existían grados de libertad suficientes para ello.

##### 4.6.2.1 Influencia del rendimiento de eliminación de P

Los valores de relación S/N para el rendimiento de eliminación de P de cada experimento se muestran en la Tabla 4-15.

Tabla 4-15. Relación S/N para rendimiento de eliminación de P y tamaño de partícula

Nº experimento	Relación S/N para rendimiento eliminación P	Relación S/N para tamaño de partícula
1	35,97	41,01
2	38,77	41,37
3	37,16	41,97
4	39,41	42,18
5	38,85	42,70
6	35,92	42,47
7	39,59	40,52
8	32,59	40,80
9	28,10	41,75

Según la Tabla 4-16, el valor más alto de la relación S/N es el referido a la relación Mg/P, seguido por la relación N/P, pH y temperatura. Esto significa que la relación Mg/P tiene la mayor influencia en el rendimiento de eliminación de P, ya que un cambio en el factor causa un impacto mayor en el rendimiento de eliminación de P, dando como resultado un mayor rango de la relación S/N (delta). Esta tendencia se puede observar claramente en Figura 4-23.

Tabla 4-16. Respuesta de las relaciones S/N para el rendimiento de eliminación de P y el tamaño de partícula

Niveles	Rendimiento de eliminación de P				Tamaño de partícula			
	Relación Mg/P	Relación N/P	pH	Tª (°C)	Relación Mg/P	Relación N/P	pH	Tª (°C)
L1	37,30	38,32	34,83	34,31	41,45	41,24	41,43	41,82
L2	38,06	36,74	35,43	38,10	42,45	41,62	41,77	41,45
L3	33,43	33,73	38,53	36,39	41,03	42,06	41,73	41,65
Delta	4,63	4,60	3,70	3,79	1,43	0,83	0,34	0,36
Rango	1	2	4	3	1	2	4	3

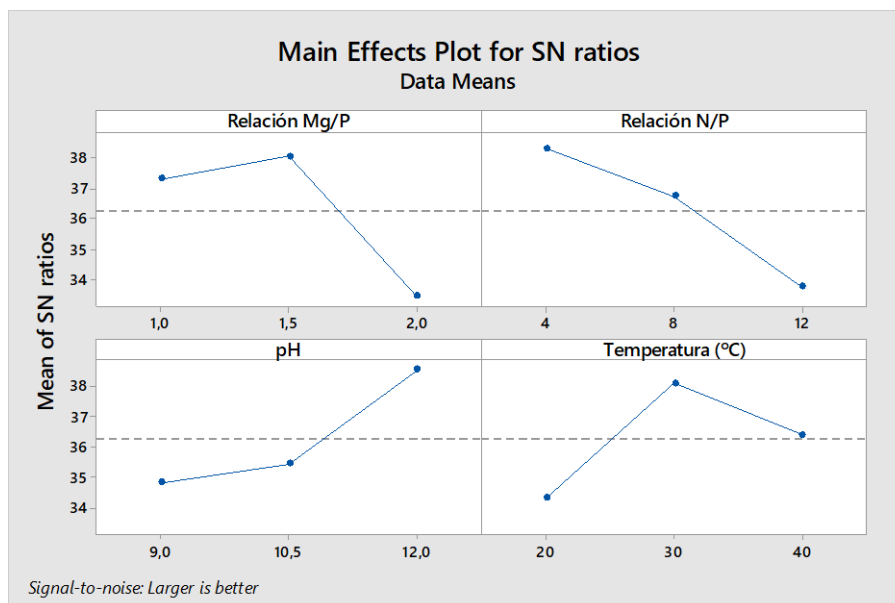


Figura 4-23. Efectos de los parámetros del proceso en el rendimiento de eliminación de P

Una de las primeras conclusiones que se pueden sacar de este estudio es que es evidente que el rendimiento de la eliminación de P puede mejorarse aumentando las concentraciones de  $\text{PO}_4^{3-}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  como reactivos, excepto en los casos en que la concentración de especies como el  $\text{Mg}^{2+}$  ( $\text{Mg}/\text{P} = 2$ ) o el  $\text{NH}_4^+$  ( $\text{N}/\text{P} = 12,0$ ) sea excesiva, lo que puede dar lugar a una sobresaturación muy elevada que no permita el crecimiento de los cristales (ver apartado 4.6.1). El aumento del rendimiento de eliminación de P a medida que aumentan las concentraciones de  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{PO}_4^{3-}$  se debe a que el índice de saturación de la estruvita es proporcional al logaritmo de las concentraciones de iones en el cristal ( $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{NH}_4^+$ ) (Capdevielle *et al.*, 2013). Uysal *et al.* (2010) informaron que cantidades altas de Mg y P aumentaban la eficiencia de eliminación de N. De este modo, se concluye que el aumento en la relación Mg/P y la disminución en la relación N/P es una medida correcta para aumentar el rendimiento de la reacción. Todo esto coincide con los resultados obtenidos en este estudio y lo obtenido en el capítulo 3. Específicamente, los niveles óptimos son  $\text{Mg}/\text{P} = 1,5$  y  $\text{N}/\text{P} = 4,0$ .

Por otro lado, la temperatura tiene un impacto más bajo en la reacción de cristalización de estruvita que otros parámetros tales como  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{PO}_4^{3-}$  concentración o sobresaturación. Se han realizado una gran cantidad de estudios a temperatura ambiente, debido a que, en general, no existe prácticamente un efecto de la temperatura en la precipitación de estruvita (Çelen & Türker, 2001; Harrison *et al.*, 2011). Sin embargo, es importante resaltar la influencia que puede tener la temperatura sobre la solubilidad de estruvita. La mayoría de los autores como Aage *et al.* (1997), Crutchik & Garrido (2016) o Ronteltap *et al.* (2010) obtuvieron un aumento constante en la solubilidad de estruvita con el incremento de la temperatura y, por tanto, un descenso de la precipitación. En este trabajo, 30 °C es el nivel más significativo para la precipitación de estruvita y posteriormente la influencia vuelve a descender para 40 °C. Por lo tanto, en estos resultados puede encontrarse cierta influencia de la temperatura en la solubilidad de la mezcla reaccionante, sobre todo para las temperaturas superiores.

El pH es uno de los factores más importantes en el proceso de cristalización de estruvita. Huang *et al.* (2016) y Shih *et al.* (2017) propusieron como rango de pH óptimo de 8,5 a 9,5 para la precipitación de estruvita. Niveles de pH más altos pueden producir desprendimiento de gas amoníaco y la competencia de otros iones. Esto último se demostró experimentalmente, ya que, en los experimentos llevados a cabo a pH 12,0 las respectivas mezclas de reacción desprendían un fuerte olor a amoníaco, señal esto último de que se estaba perdiendo gran parte del amonio contenido en la disolución en forma de amoníaco gas. No hay casi ninguna diferencia en la influencia del pH entre 10,0 y 12,0. El producto de solubilidad es más favorable para la cristalización de estruvita en este intervalo, por lo que el comportamiento será similar para todos los niveles, de hecho, el rendimiento de eliminación de P para pH 12,0 es algo superior debido a que será el nivel en el que el producto de solubilidad es mayor. Generalmente, en los experimentos de este trabajo, el valor de pH inicial disminuyó ligeramente durante la reacción, probablemente porque se produce una liberación de protones con la reacción de cristalización de estruvita, lo que resulta en una reducción del pH. Por lo tanto, es preferible trabajar con un valor de pH inicial cercano a 9,5-10,0. A diferencia de los resultados obtenidos en el capítulo 3, en este estudio el rendimiento de reacción sigue aumentando aunque el pH será superior a 10,5; la posible causa se puede atribuir a la distinta composición del digestato de partida.

#### 4.6.2.2 Influencia del tamaño de partícula

La Tabla 4-15 muestra los valores de la relación S/N para el tamaño de partícula de cada experimento.

De acuerdo con los rangos y los valores de delta (Tabla 4-16), la relación Mg/P y la relación N/P juegan un papel primordial en el tamaño de partícula de cristal. En el caso de los otros factores (pH y temperatura), la influencia es menor. Los principales efectos de los parámetros del proceso sobre el tamaño de partícula se muestran en la Figura 4-24.

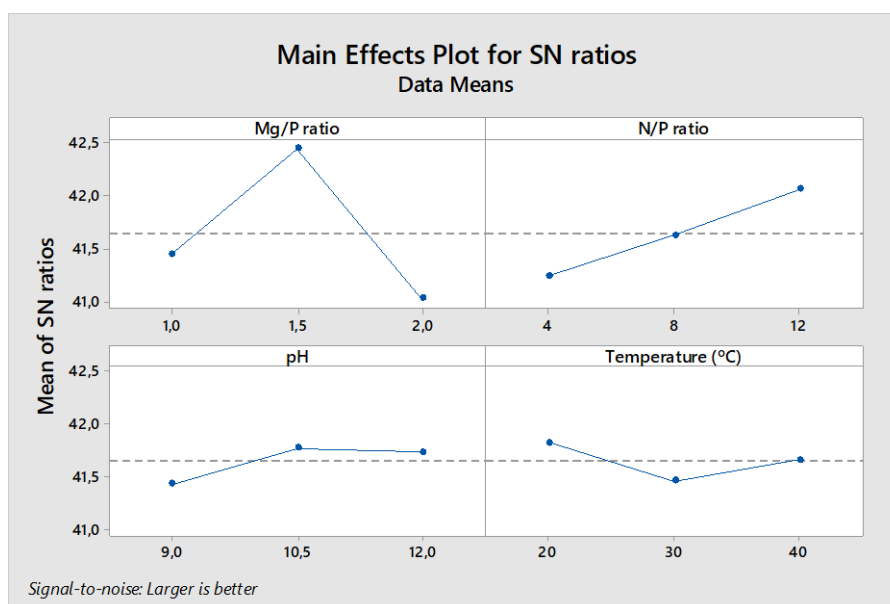


Figura 4-24. Efectos de los parámetros del proceso sobre el tamaño de partícula

El tamaño de partícula de la estruvita depende del mecanismo de crecimiento (Tansel *et al.*, 2018), ya que, si se generan núcleos pequeños, éstos, darían lugar a pequeños cristales. Además, al utilizar mayor concentración de  $Mg^{2+}$  y  $PO_4^{3-}$  (mayores relaciones Mg/P y bajas relaciones N/P), se obtiene una mayor sobresaturación y por consiguiente aumenta la cantidad de los cristales finos (Le Corre, 2006; Mullin, 2004; Shaddel *et al.*, 2019). Esta tendencia coincide con los resultados obtenidos. Los niveles óptimos para la relación Mg/P y la relación N/P son 1,5 y 4,0; respectivamente.

Los mejores resultados para el tamaño de partícula de estruvita se obtuvieron a partir de los niveles de baja temperatura (20 °C). Estos resultados están de acuerdo con los obtenidos por otros autores. En primer lugar, un aumento en el nivel de temperatura conduce a una disminución de la sobresaturación de estruvita, por lo que el tamaño del cristal aumenta (Ronteltap *et al.*, 2010). Pero, por otra parte, hay que destacar que un aumento en el nivel de temperatura aumenta el valor de la relación  $NH_3/NH_4^+$  (según la constante de la ley de Henry y la constante de disociación del amoníaco). Por consiguiente, la volatilización de  $NH_3$  retardará la cristalización de estruvita, por lo que, los cristales de estruvita formados tienden a disolverse para restablecer el equilibrio de  $NH_4^+$  en la solución. Por esta razón, un aumento en el nivel de temperatura puede dar lugar a una disminución en el tamaño del cristal. Aparte de eso, la temperatura afecta el crecimiento del cristal a través de diferentes mecanismos, entre ellos, el crecimiento controlado por difusión es el principal mecanismo para la cristalización a altas temperaturas (Jones, 2002).

Finalmente, la disminución del tamaño de partícula para valores de pH mayores de 10 puede deberse al hecho de que el pH está directamente relacionado con la nucleación de la estruvita. Se obtiene una eventual desestabilización de las suspensiones por agregación debido a cambios significativos en el potencial zeta de las partículas, causados por pequeñas variaciones de pH. Este fenómeno influye en la cinética del crecimiento de los cristales al reducir las velocidades debido a la menor superficie disponible para el crecimiento de las unidades cristalinas. Esto está de acuerdo con lo obtenido por Kozik *et al.*, (2013) y Shaddel *et al.* (2019).

#### 4.6.3 Discusión de resultados para MgO como fuente de magnesio

De la misma manera que con los experimentos realizados anteriormente con  $MgCl_2$  como fuente de Mg, se ha realizado un estudio de la influencia de los principales parámetros de reacción en la precipitación de estruvita, utilizando esta vez MgO.

Se ha analizado el efecto de diferentes parámetros del proceso sobre el rendimiento de eliminación de P y el tamaño de partícula, mediante el método ANOVA. Una vez más, en dicho análisis no se han considerado las interacciones entre los factores.

##### 4.6.3.1 Influencia en el rendimiento de eliminación de P

La Tabla 4-17 muestra los valores de la relación S/N para el rendimiento de eliminación de P de cada experimento.

Tabla 4-17. Relación S/N para rendimiento de eliminación de P y tamaño de partícula utilizando MgO

Nº experimento	Relación S/N para rendimiento eliminación P	Relación S/N para tamaño de partícula
1	36,04	40,16
2	36,82	40,60
3	29,55	41,25
4	37,56	40,93
5	37,35	41,81
6	35,66	42,17
7	39,07	39,90
8	37,48	39,58
9	35,12	42,01

Como puede observarse en la Tabla 4-18, de acuerdo con el rango de relación S/N y los valores delta, una vez más la relación N/P y la relación Mg/P ejercen la mayor influencia sobre el rendimiento de eliminación de P, seguido del pH y la temperatura. Esta conclusión se obtiene de la siguiente manera, un cambio en el factor de relación N/P o Mg/P causa un mayor efecto en el rendimiento de eliminación de P, lo que resulta en un rango de la relación S/N más grande (delta). La evolución del efecto de los parámetros del proceso en el rendimiento de eliminación de P se presenta en la Figura 4-25.

Tabla 4-18. Respuesta de las relaciones S/N para el rendimiento de eliminación de P y el tamaño de partícula utilizando MgO

Niveles	Rendimiento de eliminación de P				Tamaño de partícula			
	Relación Mg/P	Relación N/P	pH	T <sup>a</sup> (°C)	Relación Mg/P	Relación N/P	pH	T <sup>a</sup> (°C)
L1	34,14	37,56	36,39	36,17	40,67	40,33	40,64	41,33
L2	36,86	37,22	36,50	37,18	41,64	40,66	41,18	40,89
L3	37,22	33,44	35,33	34,87	40,50	41,81	40,99	40,59
Delta	3,09	4,11	1,17	2,31	1,14	1,48	0,54	0,74
Rango	2	1	4	3	2	1	4	3

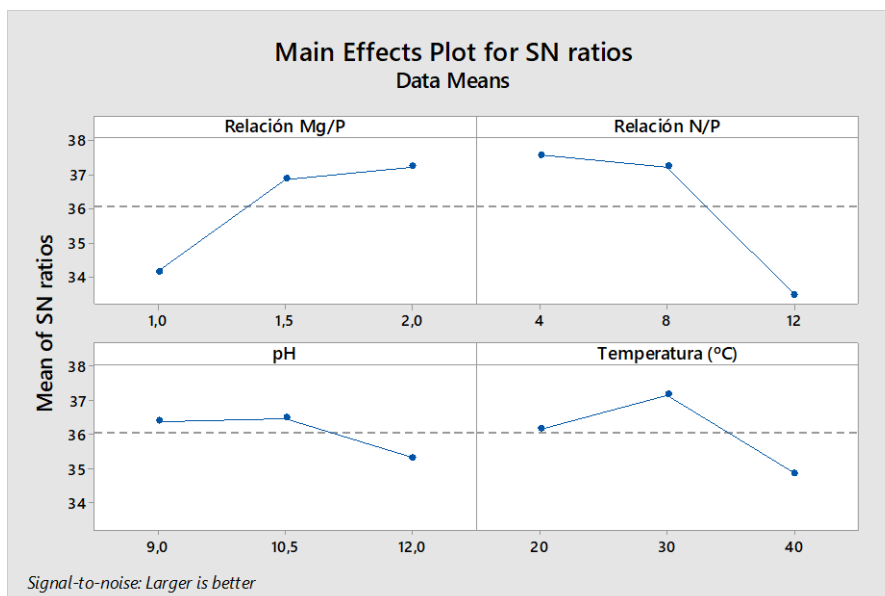


Figura 4-25. Efectos de los parámetros del proceso en el rendimiento de eliminación de P

La adición de diferentes cantidades de  $Mg^{2+}$  y  $PO_4^{3-}$  tuvo resultados similares. Así, el aumento en la relación molar de Mg/P y la disminución en la relación molar de N/P en el efluente trajeron consigo un incremento en el rendimiento de eliminación de P. Los resultados obtenidos en este trabajo coinciden con publicaciones anteriores (Barbosa *et al.*, 2016; Escudero *et al.*, 2015), en las cuales el rendimiento de la recuperación de P aumenta a medida que lo hace la relación Mg/P, obteniendo rendimientos máximos (89 %), para relaciones Mg/P de 2,0. Como se comentó anteriormente para el  $MgCl_2$ , la razón principal de este comportamiento es la relación proporcional entre el logaritmo de las concentraciones de iones en el cristal ( $PO_4^{3-}$ ,  $Mg^{2+}$  y  $NH_4^+$ ) y el índice de saturación de la estruvita. De modo que se requieren altas relaciones de Mg/P y bajas relaciones de N/P para mejorar el rendimiento de eliminación de P. En este caso, los niveles óptimos son Mg/P = 1,5 y N/P = 4,0.

Por el contrario, el efecto de la temperatura en el rendimiento de eliminación de P es menor. La solubilidad del sólido cristalino se ve afectada directamente por la temperatura y por lo tanto la temperatura afecta a la producción de estruvita. En general, los valores del producto de solubilidad para la estruvita entre 15 °C y 40 °C varían entre 12,80 y 14,04 (Hanhoun *et al.*, 2011). Para los experimentos realizados con MgO, los mejores resultados de eliminación de P, se obtuvieron para los niveles más bajos de temperatura (20 y 30 °C), con lo cual, está en la línea de otros autores, ya que, a valores de temperaturas más bajas, la solubilidad será menor.

El pH es uno de los factores principales en el proceso de cristalización de estruvita. Según Ronteltap *et al.* (2010), durante el proceso de precipitación, el valor del pH causa cambios en la sobresaturación y tiene una gran influencia en la solubilidad de la estruvita. Queda claro que varios estudios (Kim *et al.*, 2016; Li *et al.*, 2019; Shih *et al.*, 2017) sostienen que el rango óptimo de pH en la reacción de cristalización de estruvita es 9,0-10,5. Los resultados de este estudio están de acuerdo con los autores anteriores, ya que, el rango de pH óptimo es 9,0-10,5. Es importante señalar que la volatilización de N como amonio se promueve a valores de pH altos al desplazar a  $NH_3$  el equilibrio  $NH_4^+/NH_3$ . Además, por encima de pH 10, se propicia la aparición de fosfatos de

magnesio distintos a la estruvita, que competirán con la precipitación de esta (Kim *et al.*, 2014). Por todo ello, es crucial que la reacción no tenga lugar a valores de pH excesivamente altos para evitar una disminución en el rendimiento de la eliminación del P.

#### 4.6.3.2 Influencia en el tamaño de partícula

En la Tabla 4-17 se presenta la relación S/N para el tamaño de partícula de cada experimento realizado a partir de MgO.

Teniendo en cuenta los rangos y los valores delta recogidos en la Tabla 4-18, los factores que ejercen una mayor influencia en la reacción de cristalización a partir de MgO son la relación Mg/P y la relación N/P. Si bien el pH y la temperatura también ejercen cierta influencia en la reacción, ésta es mucho menor que en los factores anteriores (relación Mg/P y relación N/P). A modo de resumen en la Figura 4-26 se recogen los principales efectos de los parámetros del proceso en el tamaño de partícula.

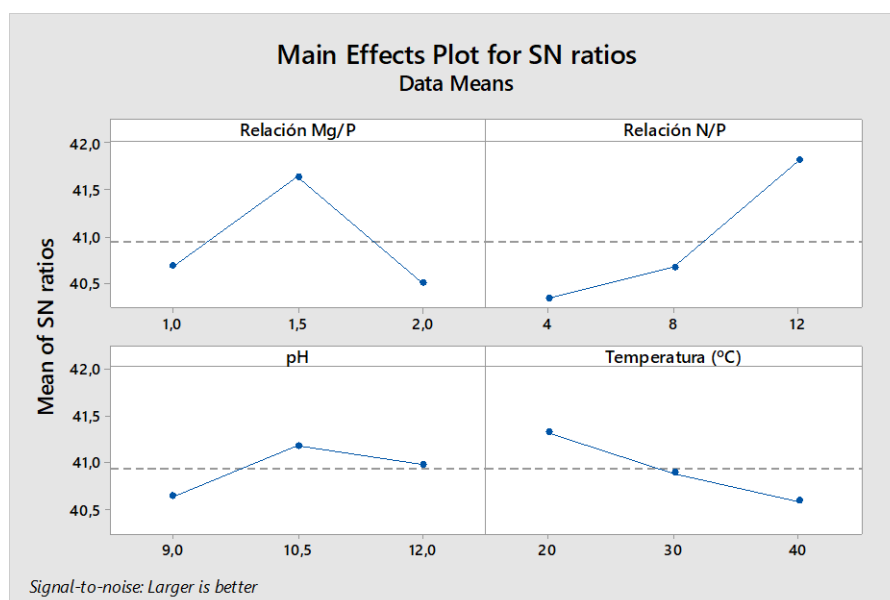


Figura 4-26. Efectos de los parámetros del proceso en el tamaño de partícula

Los efectos de las concentraciones de Mg y P en el tamaño de partícula de la estruvita para el caso del MgO, son muy similares a los obtenidos para el MgCl<sub>2</sub>. En general, la influencia de las concentraciones se explica nuevamente por el efecto que estas ejercen sobre el mecanismo del crecimiento del cristal, es decir, como se acaba de explicar, una alta sobresaturación impide que el cristal crezca correctamente.

Al igual que en el caso del MgCl<sub>2</sub>, en los experimentos realizados con MgO se obtuvieron los tamaños de partícula de estruvita más grandes para los niveles más bajos de temperatura (20 y 30 °C). Si bien, en la bibliografía se advierte que un aumento de la temperatura de reacción promueve el crecimiento del cristal y además provoca una alteración de la estructura cristalina, favoreciendo de esta manera adsorción de núcleos en la superficie del cristal (Ariyanto *et al.*, 2014; Le Corre *et al.*, 2009), obteniendo como resultado final cristales más grandes; cabe recordar, como se comentó en el apartado 4.6.2.2, que al aumentar la temperatura de reacción también se favorece la volatilización de NH<sub>3</sub>. Esto provoca una disminución en la velocidad de cristalización de la estruvita



(para volver a desplazar el equilibrio a favor del  $\text{NH}_4^+$ , se producirá una redisolución de los cristales formados), obteniendo por todo ello una disminución del tamaño de cristal para altas temperaturas de reacción. Esto último podría explicar el descenso generalizado del tamaño de partícula cuando la temperatura de reacción es de 40 °C (Figura 4-19).

Además, el pH no solo influye en la tasa de crecimiento de los cristales de estruvita, sino también en el tamaño de las partículas del producto. Esto es de igual importancia que la velocidad de crecimiento de los cristales, ya que, por una parte, la velocidad de crecimiento determina el rendimiento del proceso y por otra, el tamaño de las partículas determina la calidad del producto. Un valor de pH alto provoca un aumento en la sobresaturación, la cual es fuertemente responsable de las diferencias en la velocidad de crecimiento entre los cristales (según se demostró en el apartado 4.5.1). Según Le Corre *et al.* (2007) y Li *et al.* (2019), el tamaño de partícula empieza a descender a partir de un valor de pH de 10,5. Si bien para el  $\text{MgCl}_2$ , las partículas de mayor tamaño (> 100  $\mu\text{m}$ ) se obtuvieron entre valores de pH de 9,5 y 10; en el caso de las experiencias con  $\text{MgO}$  este efecto no se observa de forma tan clara, esto último puede deberse a que, como el  $\text{MgO}$  no se disuelve de manera correcta en el medio de reacción, las partículas de  $\text{MgO}$  que no se hayan disuelto han podido influir de forma negativa en el valor del tamaño de partícula medio del cristal.

#### 4.6.4 Discusión en la influencia del tipo de reactivo de magnesio en la reacción de cristalización

Según se comentó en la Figura 4-22 del apartado 4.5.4, no existen grandes diferencias en los rendimientos de eliminación de P cuando se utiliza  $\text{MgCl}_2$  o  $\text{MgO}$  como fuente de Mg, para las mismas condiciones experimentales. Si bien, dichos rendimientos de reacción son sensiblemente superiores cuando la fuente de Mg es el  $\text{MgCl}_2$ . Esto último, junto a una serie de ventajas técnicas, como es que el  $\text{MgCl}_2$  se disuelve bastante mejor que el  $\text{MgO}$  en el medio de reacción y, sobre todo la diferencia de coste de los reactivos (4,5 c€/g Mg para el  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  frente a los 5,5 c€/g Mg para el  $\text{MgO}$  según Barbosa *et al.*, 2016), hace que la mejor opción sea el  $\text{MgCl}_2$ .

### 4.7 Conclusiones

Gracias a la experimentación realizada en este capítulo, se ha obtenido una valiosa información que permite conocer con bastante profundidad cómo es el proceso de cristalización de estruvita a partir de digestato procedente de la DA del purín de cerdo a nivel de laboratorio.

Mediante el análisis de los resultados del estudio estadístico se ha podido conocer cuáles son los parámetros del proceso que en mayor medida afectan a éste y cuáles son los niveles óptimos para cada uno de los factores (concentración de Mg, concentración P, pH y temperatura).

Así, se puede destacar que es muy importante trabajar con altas cantidades de Mg y P (altas relaciones Mg/P y bajas relaciones N/P) durante la reacción para obtener buenos resultados en el proceso de cristalización (alto rendimiento de eliminación de P y tamaño de partícula). Los valores óptimos de relación Mg/P y relación N/P encontrados son 1,5 y 4,0 respectivamente, quedando demostrado que las concentraciones iniciales de Mg y P son los factores que más influyen en la reacción.

Por otra parte, el pH y la temperatura tienen una menor influencia en la reacción de cristalización de estruvita para los niveles en los que se han estudiado (valores de pH de 9,0; 10,5; 12,0 y 20, 30 y 40 °C de temperatura). No obstante, se ha establecido que el valor de pH óptimo para la cristalización de estruvita está en el rango 9,0-10,5, siendo conveniente seleccionar 9,0, ya que será un nivel en el que los costes de operación son menores (cantidad de sosa inferior y condiciones menos agresivas para los equipos de la planta) y, por último, se ha seleccionado el rango de 20-30 °C como las temperaturas de reacción óptimas.

Además de todo esto, cabe destacar la importante conclusión que se ha obtenido acerca de la sobresaturación de la reacción, en la que ha quedado demostrado el problema que representa trabajar con muy altas concentraciones de Mg y P, dado que se obtienen cristales de estruvita de tamaños muy pequeños debido principalmente a la imposibilidad de crecimiento de los núcleos de cristales que se van formando.

Por todo ello, se concluye que, a la vista de los resultados obtenidos en este capítulo, la precipitación de estruvita es una técnica de recuperación de nutrientes a partir de residuos agroganaderos prometedora desde un punto de vista técnico. Si bien estos resultados deben de ser refrendados mediante un estudio del proceso a escala mucho mayor (escala piloto), el cual aporte la suficiente información para determinar la viabilidad técnica y económica del proceso a escala industrial.

Huelga decir que los resultados obtenidos en la experimentación a nivel de laboratorio servirán de base y como punto de partida para la experimentación a nivel de planta piloto. Este estudio a escala piloto se tratará en profundidad en el capítulo 5 de este trabajo.

## 4.8 Referencias bibliográficas

- Aage, H. K., Andersen, B. L., Blom, A., & Jensen, I. (1997). The solubility of struvite. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 223(1-2), 213-215.
- Agrawal, S., Guest, J. S., & Cusick, R. D. (2018). Elucidating the impacts of initial supersaturation and seed crystal loading on struvite precipitation kinetics, fines production, and crystal growth. *Water Research*, 132, 252-259.
- Ariyanto, E., Sen, T. K., & Ang, H. M. (2014). The influence of various physico-chemical process parameters on kinetics and growth mechanism of struvite crystallisation. *Advanced Powder Technology*, 25(2), 682-694.
- Ariyanto, E., Sen, T. K., & Ang, H. M. (2014). The influence of various physico-chemical process parameters on kinetics and growth mechanism of struvite crystallisation. *Advanced Powder Technology*, 25(2), 682-694.
- Barbosa, S. G., Peixoto, L., Meulman, B., Alves, M. M., & Pereira, M. A. (2016). A design of experiments to assess phosphorous removal and crystal properties in struvite precipitation of source separated urine using different Mg sources. *Chemical Engineering Journal*, 298, 146-153.
- Barrett, M., McNamara, M., Hao, H., Barrett, P., & Glennon, B. (2010). Supersaturation tracking for the development, optimization and control of crystallization processes. *Chemical Engineering Research and Design*, 88(8), 1108-1119.

- Bhuiyan, M. I. H., Mavinic, D. S., & Koch, F. A. (2008). Thermal decomposition of struvite and its phase transition. *Chemosphere*, 70(8), 1347-1356.
- Capdevielle, A., Sýkorová, E., Biscans, B., Béline, F., & Daumer, M. L. (2013). Optimization of struvite precipitation in synthetic biologically treated swine wastewater—Determination of the optimal process parameters. *Journal of Hazardous Materials*, 244, 357-369.
- Çelen, I., & Türker, M. (2001). Recovery of ammonia as struvite from anaerobic digester effluents. *Environmental Technology*, 22(11), 1263-1272.
- Crutchik, D., & Garrido, J. M. (2016). Kinetics of the reversible reaction of struvite crystallisation. *Chemosphere*, 154, 567-572.
- Escudero, A., Blanco, F., Lacalle, A., & Pinto, M. (2015). Struvite precipitation for ammonium removal from anaerobically treated effluents. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3(1), 413-419.
- Garfí, M., Gelman, P., Comas, J., Carrasco, W., & Ferrer, I. (2011). Agricultural reuse of the digestate from low-cost tubular digesters in rural Andean communities. *Waste Management*, 31(12), 2584-2589.
- Giesen, A. (1999). Crystallisation process enables environmental friendly phosphate removal at low costs. *Environmental Technology*, 20(7), 769-775.
- Hanhoun, M., Montastruc, L., Azzaro-Pantel, C., Biscans, B., Frèche, M., & Pibouleau, L. (2011). Temperature impact assessment on struvite solubility product: a thermodynamic modeling approach. *Chemical Engineering Journal*, 167(1), 50-58.
- Harrison, M. L., Johns, M. R., White, E. T., & Mehta, C. M. (2011). Growth rate kinetics for struvite crystallisation. *Chemical Engineering Transactions*, 25, 309-314.
- Huang, H., Liu, J., Wang, S., Jiang, Y., Xiao, D., Ding, L., & Gao, F. (2016). Nutrients removal from swine wastewater by struvite precipitation recycling technology with the use of Mg<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> as active component. *Ecological Engineering*, 92, 111-118.
- Huang, H. M., Xiao, X. M., Yang, L. P., & Yan, B. (2011). Removal of ammonium from rare-earth wastewater using natural brucite as a magnesium source of struvite precipitation. *Water Science and Technology*, 63(3), 468-474.
- Jones, A. G. (2002). Crystallization process systems. Butterworth-Heinemann.
- Kim, D., Min, K. J., Lee, K., Yu, M. S., & Park, K. Y. (2016). Effects of pH, molar ratios and pre-treatment on phosphorus recovery through struvite crystallization from effluent of anaerobically digested swine wastewater. *Environmental Engineering Research*, 22(1), 12-18.
- Kim, T. H., Nam, Y. K., & Lim, S. J. (2014). Effects of ionizing radiation on struvite crystallization of livestock wastewater. *Radiation Physics and Chemistry*, 97, 332-336.
- Kozik, A., Hutnik, N., Piotrowski, K., Mazieniczuk, A., & Matynia, A. (2013). Precipitation and crystallization of struvite from synthetic wastewater under stoichiometric conditions. *Advances in Chemical Engineering and Science*, 3(04), 20.
- Kumar, R., & Pal, P. (2015). Assessing the feasibility of N and P recovery by struvite precipitation from nutrient-rich wastewater: a review. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(22), 17453-17464.

- Le Corre, K. S., Valsami-Jones, E., Hobbs, P., Jefferson, B., & Parsons, S. A. (2007). Struvite crystallisation and recovery using a stainless steel structure as a seed material. *Water Research*, 41(11), 2449-2456.
- Le Corre, K. S., Valsami-Jones, E., Hobbs, P., & Parsons, S. A. (2009). Phosphorus recovery from wastewater by struvite crystallization: A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 39(6), 433-477.
- Li, B., Huang, H. M., Boiarkina, I., Yu, W., Huang, Y. F., Wang, G. Q., & Young, B. R. (2019). Phosphorus recovery through struvite crystallisation: Recent developments in the understanding of operational factors. *Journal of Environmental Management*, 248, 109254.
- Liu, Y., Kwag, J. H., Kim, J. H., & Ra, C. (2011). Recovery of nitrogen and phosphorus by struvite crystallization from swine wastewater. *Desalination*, 277(1), 364-369.
- Mehta, C. M., & Batstone, D. J. (2013). Nucleation and growth kinetics of struvite crystallization. *Water Research*, 47(8), 2890-2900.
- Möller, K., & Müller, T. (2012). Effects of anaerobic digestion on digestate nutrient availability and crop growth: a review. *Engineering in Life Sciences*, 12(3), 242-257.
- Mullin, J. W. (2004). Crystallization. Elsevier.
- Myerson, A. (2002). Handbook of industrial crystallization. Butterworth-Heinemann.
- Nagy, Z. K., & Aamir, E. (2012). Systematic design of supersaturation controlled crystallization processes for shaping the crystal size distribution using an analytical estimator. *Chemical Engineering Science*, 84, 656-670.
- Risberg, K., Cederlund, H., Pell, M., Arthurson, V., & Schnürer, A. (2017). Comparative characterization of digestate versus pig slurry and cow manure—chemical composition and effects on soil microbial activity. *Waste Management*, 61, 529-538.
- Ronteltap, M., Maurer, M., Hausherr, R., & Gujer, W. (2010). Struvite precipitation from urine—influencing factors on particle size. *Water Research*, 44(6), 2038-2046.
- Jones, A. G. (2002). Crystallization process systems. Elsevier.
- Ryu, H. D., & Lee, S. I. (2010). Application of struvite precipitation as a pretreatment in treating swine wastewater. *Process Biochemistry*, 45(4), 563-572.
- Shaddel, S., Ucar, S., Andreassen, J. P., & Østerhus, S. W. (2019). Engineering of struvite crystals by regulating supersaturation—correlation with phosphorus recovery, crystal morphology and process efficiency. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(1), 102918.
- Shih, Y. J., Abarca, R. R. M., de Luna, M. D. G., Huang, Y. H., & Lu, M. C. (2017). Recovery of phosphorus from synthetic wastewaters by struvite crystallization in a fluidized-bed reactor: effects of pH, phosphate concentration and coexisting ions. *Chemosphere*, 173, 466-473.
- Song, Y. H., Qiu, G. L., Yuan, P., Cui, X. Y., Peng, J. F., Zeng, P., ... & Qian, F. (2011). Nutrients removal and recovery from anaerobically digested swine

- wastewater by struvite crystallization without chemical additions. *Journal of Hazardous Materials*, 190(1-3), 140-149.
- Song, Y., Yuan, P., Zheng, B., Peng, J., Yuan, F., & Gao, Y. (2007). Nutrients removal and recovery by crystallization of magnesium ammonium phosphate from synthetic swine wastewater. *Chemosphere*, 69(2), 319-324.
  - Tansel, B., Lunn, G., & Monje, O. (2018). Struvite formation and decomposition characteristics for ammonia and phosphorus recovery: A review of magnesium-ammonia-phosphate interactions. *Chemosphere*, 194, 504-514.
  - Türker, M. & Celen, I. (2007). Removal of ammonia as struvite from anaerobic digester effluents and recycling of magnesium and phosphate. *Bioresource Technology*, 98, 1529-1534.
  - Uysal, A., Yilmazel, Y.D., & Demirer, G.N. (2010). The determination of fertilizer quality of the formed struvite from effluent of a sewage sludge anaerobic digester. *Journal of Hazardous Materials*, 181, 248–254
  - Zhang, D. M., Chen, Y. X., Jilani, G., Wu, W. X., Liu, W. L., & Han, Z. Y. (2012). Optimization of struvite crystallization protocol for pretreating the swine wastewater and its impact on subsequent anaerobic biodegradation of pollutants. *Bioresource Technology*, 116, 386-395.



**5 ESTUDIO DE LA  
CRISTALIZACIÓN DE  
ESTRUVITA A ESCALA PILOTO**

---





## Contenido

5	ESTUDIO DE LA CRISTALIZACIÓN DE ESTRUVITA A ESCALA PILOTO .....	147
5.1	Resumen .....	151
5.2	Introducción .....	151
5.3	Materiales y métodos.....	153
5.3.1	Dispositivo experimental de los ensayos de cristalización .....	153
5.3.2	Ensayos agronómicos .....	157
5.3.3	Análisis .....	158
5.3.3.1	Análisis del C, H y N total en los cristales, césped y suelo.....	159
5.3.3.2	Análisis de metales en los cristales, césped y suelo .....	159
5.3.3.3	Otros equipos .....	160
5.4	Diseño de experimentos y fundamento teórico .....	160
5.4.1	Diseño de experimentos .....	160
5.4.2	Rendimiento de eliminación de P.....	162
5.4.3	Nitrógeno perdido en forma de NH <sub>3</sub> .....	162
5.4.4	Balances de materia de Mg y P .....	163
5.5	Resultados .....	163
5.5.1	Influencia de la concentración de magnesio .....	165
5.5.2	Influencia de la concentración de fósforo.....	166
5.5.3	Influencia del caudal de flujo de aire de fluidización.....	166
5.5.4	Influencia del tiempo de reacción.....	167
5.5.5	Influencia del pH y la temperatura en el equilibrio químico del NH <sub>3</sub> /NH <sub>4</sub> 167	
5.5.6	Hábito del cristal .....	168
5.5.7	Resultados del potencial agronómico de la estruvita. ....	169
5.6	Discusión de resultados.....	174
5.6.1	Influencia en el rendimiento de eliminación de P .....	174
5.6.2	Influencia en el tamaño de partícula de la estruvita .....	177
5.6.3	Influencia del pH y temperatura en la pérdida de N en forma de NH <sub>3</sub> ..	180
5.6.4	Potencial agronómico de la estruvita .....	180
5.7	Conclusiones .....	182
5.8	Referencias bibliográficas.....	184



## 5.1 Resumen

Según los resultados obtenidos en el capítulo 4, queda patente la viabilidad de la recuperación de N y P del digestato mediante su precipitación en forma de estruvita a escala de laboratorio. Sin embargo, es necesario optimizar el proceso a una escala superior, según la cual se obtengan resultados que puedan ser extrapolables para evaluar la viabilidad técnica y económica del proceso a una escala industrial.

En este capítulo se realizaron experimentos en discontinuo y en planta piloto para afianzar, a una escala suficientemente relevante, los resultados obtenidos en el capítulo 4. Para ello se han seleccionado los parámetros que mayor efecto han ejercido sobre el rendimiento de reacción a escala de laboratorio (concentración de Mg y concentración de P). Por otra parte, al haberse llevado a cabo la reacción en un reactor piloto de lecho fluidizado, se han considerado otros dos parámetros importantes en este tipo de procesos, como son el tiempo de reacción y el caudal de agente fluidizante (aire). La principal variable de salida objeto de estudio ha sido el rendimiento de eliminación de P y, además, se ha considerado una segunda variable, como es el tamaño de partícula de la estruvita obtenida. Nuevamente, se realizó un diseño de experimentos y un análisis estadístico de resultados utilizando la metodología Taguchi.

Por otra parte, como materia prima se ha vuelto a utilizar el digestato procedente de una planta de digestión anaerobia de purín de cerdo.

Según los resultados obtenidos, para la reacción de cristalización de estruvita los valores óptimos de la relación Mg/P, N/P, tiempo de reacción y caudal de aire, son 1,5; 4,0; 6,0 NL/min y 0,5 h, respectivamente.

También, se llevó a cabo un estudio para determinar la influencia del pH y temperatura en el equilibrio  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ , llegando a la conclusión de que es necesario trabajar a temperaturas inferiores a 30 °C y que el pH durante la reacción no sobrepase 9,0; para evitar que gran parte del N que se encuentra en el digestato en forma líquida como amonio ( $\text{NH}_4^+$ ), se volatilice en forma gaseosa como amoniaco ( $\text{NH}_3$ ), reduciendo de esta manera, de forma considerable, el nitrógeno disponible para la formación de estruvita.

Por último, se llevó a cabo un estudio para determinar el potencial de la estruvita como biofertilizante en el cultivo de césped.

La experimentación realizada en este capítulo, está sirviendo como material para la elaboración de un artículo de impacto en revista referenciada:

- Corona, F., Hidalgo, D., Martín-Marroquín, J.M, Castro J., Sanz-Bedate, S. & Antolín, G. Study of the crystallisation reaction behaviour to obtain struvite

## 5.2 Introducción

La eficacia de la técnica de cristalización de estruvita depende del tipo de cristalizador, así como de su modo de funcionamiento, que normalmente se evalúa desde dos aspectos: la recuperación de P y la calidad del producto. Hasta ahora, las investigaciones para recuperar el P de efluentes residuales en forma de estruvita se han

centrado en utilizar reactores agitados (stirred reactor, SR), ya sea en modo batch o continuo (Schneider *et al.*, 2013; Ye *et al.*, 2014) y, en menor medida, en reactores de lecho fluidizado (Fluidised Bed Reactor, FBR), ya sea de aire o de líquido fluidizante. El proceso de un SR es sencillo y tiene una eficiencia relativamente alta de recuperación de P, pero una alta intensidad de mezcla puede dar lugar a la formación de finos cristales de estruvita que contienen impurezas (Desmidt *et al.*, 2015). Por otra parte, cuando se utiliza un FBR, existe la ventaja de que pueden cosecharse pelets de estruvita con cualidades deseables (Fattah *et al.*, 2012). En la actualidad pueden encontrarse FBRs cilíndricos por medio de los cuales puede recuperarse el P y el N, obteniendo gránulos de estruvita de alta pureza de hasta varios milímetros de tamaño (Fattah *et al.*, 2012; Le Corre *et al.*, 2007a), ya que, el tamaño del cristal estará influenciado por la dinámica de los fluidos. La técnica no solo alivia el problema de las incrustaciones en las plantas de tratamiento de aguas residuales, sino que también proporciona un producto de fertilizante granulado, lo que supone un beneficio tanto ambiental como económico (Lougheed, 2011). No obstante, aunque los FBRs tienen la ventaja de producir gránulos de estruvita más grandes, en ocasiones las eficiencias de recuperación del P no son satisfactorias, ya que la fluidización de los gránulos requiere una alta velocidad de flujo ascendente, lo que puede conducir al arrastre de pequeñas partículas de estruvita (finos) (Fattah, 2012; Fattah *et al.*, 2012). Hasta la fecha, se han desarrollado varios métodos para controlar los finos; así, las alternativas más utilizadas son una unidad de filtración o un clarificador (Battistoni *et al.*, 2002; Adnan *et al.*, 2004) o la aglomeración mediante coagulantes.

De acuerdo con los principios de la cristalización, se sabe que una vez que se forma el núcleo, su crecimiento está determinado por las condiciones termodinámicas e hidrodinámicas de operación (Mehta & Batstone, 2013; Rahaman *et al.*, 2014), según las cuales el núcleo puede combinarse con otras partículas para convertirse en un agregado o crecer solo, antes de ser expulsado del reactor (Fromberg *et al.*, 2020). Por lo tanto, es posible aliviar el arrastre de finos únicamente mediante el control de los parámetros termodinámicos o hidrodinámicos. De esta manera, el crecimiento granular de la estruvita se vería reforzado, a través de agregados entre los finos o por los cristales existentes.

Muchos estudios han demostrado que, independientemente del tipo de reactor utilizado, existen una serie de factores que influyen enormemente en la formación del cristal (Li *et al.*, 2019a). Entre los factores, el índice de saturación es el más importante, el cual depende en gran medida de la concentración de reactivos (magnesio, amonio y fosfato) y del pH de la solución correspondiente (Li *et al.*, 2019b; Ye *et al.*, 2016). Además, también se ha demostrado que en menor medida existe una influencia de otros parámetros como la temperatura, la presencia de sustancias extrañas o la intensidad de la mezcla (para el caso de reactores SR) (Capdevielle *et al.* 2013; Uysal & Kuru, 2013; Ye *et al.*, 2010). No obstante, estudios recientes reconocen que el rendimiento en la precipitación de estruvita y el tamaño de cristal, en el caso de un reactor FBR puede estar relacionado en gran medida con la velocidad o caudal del agente fluidizante y el tiempo de retención de los cristales (Abarca *et al.*, 2017; Fattah *et al.*, 2012; Xu *et al.*, 2019).

Así pues, el objetivo de este capítulo es la evaluación de la influencia de los parámetros clave del proceso de reacción de cristalización de la estruvita (concentraciones de Mg y P, caudal de agente fluidizante y tiempo de retención) a partir del digestato procedente de la DA utilizando un FBR a una escala piloto.

## 5.3 Materiales y métodos

### 5.3.1 Dispositivo experimental de los ensayos de cristalización

Los experimentos para el estudio de cristalización de estruvita a escala piloto se realizaron en discontinuo en un reactor de lecho fluidizado de 50 L de volumen. Todas las reacciones se llevaron a cabo a pH 9,0 y 25 °C de temperatura. Estos valores se seleccionaron, teniendo en cuenta los resultados obtenidos a nivel de laboratorio (ver capítulo 4) como los más óptimos desde un punto de vista técnico y económico, ya que, a valores superiores de temperatura y pH se obtienen mejores resultados, pero la mayor parte del N contenido en el digestato se pierde en forma de amoníaco gaseoso, lo cual impide su recuperación en forma de estruvita. Por otra parte, se estudiaron diferentes tiempos de reacción (0,5; 1,0 y 2,0 h) y flujos de agente fluidizante (2,0; 6,0 y 12,0 NL/min). En todos los experimentos se utilizó el digestato obtenido en una planta de DA de purines de cerdo de Almazán (España). La composición del digestato se muestra en la Tabla 5-1.

Tabla 5-1. Composición del digestato

Nº experimento	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N (mg/L)	P <sub>T</sub> -P (mg/L)	Mg <sup>2+</sup> (mg/L)	Ca <sup>2+</sup> (mg/L)
1	3383,28	239,69	n.d.	5,80
2	3328,01	211,85	n.d.	7,95
3	3368,12	182,64	n.d.	n.d.
4	3508,66	270,46	n.d.	24,98
5	3708,57	228,76	n.d.	9,58
6	3926,87	182,21	n.d.	16,91
7	3693,47	198,02	n.d.	11,32
8	3602,18	206,86	n.d.	n.d.
9	3854,84	210,81	n.d.	n.d.

n.d: no detectado

Previamente a la reacción se realizó una centrifugación de las muestras que permitiese eliminar los sólidos que pudiese contener el digestato, y de esta manera facilitar la interacción de los reactivos para producir la cristalización de estruvita y evitar ensuciamiento y taponamientos en el reactor. El contenido de N, P y Mg disuelto en la fase líquida es el que posteriormente cristalizará como estruvita. La centrifugación de las muestras se realizó con una centrifugadora marca GEA Westfalia OTC 3-03-107 (Figura 5-7).

Para realizar las pruebas a escala piloto del estudio realizado en este capítulo se utilizó un reactor de lecho fluidizado de diseño propio. Se trata de un reactor de 50 L de volumen útil fabricado en vidrio borosilicatado y con forma cilíndrica. El reactor tiene un diámetro interno de 20 cm y una altura total de 2 m, por lo que se conserva la relación L/D = 10 recomendada para los reactores de lecho fluidizado. En el interior del reactor se encuentra situado un cilindro de metacrilato de 10 cm de diámetro y de altura similar al cilindro exterior. El reactor dispone de cuatro bombas peristálticas para la dosificación

de la materia prima (digestato) y de los reactivos requeridos (sal de Mg, sal de P y NaOH). En la parte inferior del interior del reactor se encuentra situado un difusor para la introducción del aire que actúa como agente fluidizante del medio y para que éste se disperse de forma homogénea (Figura 5-1).

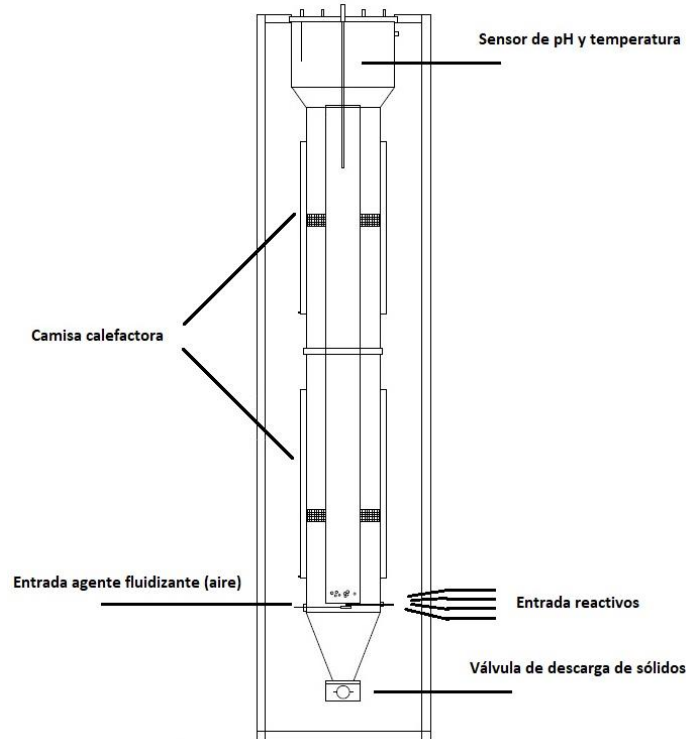


Figura 5-1. Esquema del reactor de cristalización de lecho fluidizado

Al entrar el aire en contacto con la materia prima y los reactivos (mezcla de reacción) en la parte inferior, este lo impulsa verticalmente a través del interior del cilindro de metacrilato. Cuando la mezcla llega a la parte superior, desciende por gravedad, entre las paredes del reactor y el cilindro de metacrilato. Una vez que la mezcla reaccionante vuelve al fondo del reactor, nuevamente es impulsada hacia arriba a través del interior del cilindro de metacrilato, de manera que se produce un movimiento de agitación continuo que favorece el contacto entre los componentes de la mezcla, aumentando la velocidad y la eficacia de la reacción y evitando a su vez la formación de caminos preferenciales. En la parte superior del reactor se encuentra un ensanchamiento o freeboard (30 cm de diámetro), para que en este tramo la velocidad de la fluidización descienda y las partículas que hayan ascendido hasta este punto vuelvan a caer por gravedad y se evite la pérdida de finos. En esta parte superior se encuentra la salida del reactor que, en el caso de que el régimen de funcionamiento sea continuo, permite que la fase líquida abandone el equipo por rebose. Con el transcurso de la reacción, se generan núcleos de cristal de estruvita, los cuales irán creciendo y aumentando de tamaño de partícula y, por lo tanto, de peso. Así pues, en un determinado momento, la fuerza ascensional del aire no es suficiente para vencer la acción de la gravedad y el peso de la partícula y, por tanto, la partícula se deposita en el fondo del reactor. Al final de la reacción, se lleva a cabo la cosecha de cristales por la parte inferior de la torre. Esta zona posee una forma cónica y consta de una válvula de descarga de sólidos para facilitar el vaciado del sistema (Figura 5-2).

En cuanto a la instrumentación y control del dispositivo, es necesario comentar que el reactor está equipado con un sensor de pH y de temperatura para controlar los parámetros de la reacción y una camisa de calefacción (también de vidrio borosilicato) para mantener la temperatura de la reacción. Todos los parámetros del sistema son controlados y registrados por un Control Lógico Programable o PLC (Programmable Logic Controller).



Figura 5-2. Reactor de cristalización de lecho fluidizado en operación

Una vez centrifugada la muestra, se añadió al reactor el digestato y la cantidad necesaria de sal de Mg y sal de P (dependiendo del experimento), de manera que cada muestra tuviera su correspondiente relación Mg/P y N/P (Tabla 5-2). La sal de Mg utilizada fue  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ , mientras que la sal de P fue  $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$  ambas de grado técnico suministradas por COFARCAS S.A. Por último, el pH de las muestras estaba en torno a 8,5 por lo que fue necesaria la adición de una base concentrada (disolución NaOH al 50 %p/p) para elevar el valor del pH a 9,0.

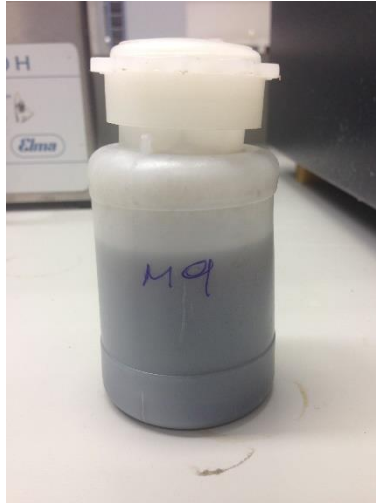
Cabe destacar que como fuente de Mg se utilizó  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  y no  $MgO$ , ya que fue con el reactivo con el que se obtuvieron mejores resultados en los estudios a nivel de laboratorio (ver capítulo 4).

Tabla 5-2. Masa de  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  y de  $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$  añadida en cada experimento

Nº experimento	Relación molar Mg/P	Relación molar N/P	Masa $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ añadida (g)	Masa $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ añadida (g)
1	1,0	4,0	613,22	943,41
2	1,0	8,0	301,60	409,72
3	1,0	12,0	203,49	253,51
4	1,5	4,0	953,92	965,73
5	1,5	8,0	504,13	460,80
6	1,5	12,0	355,87	313,31
7	2,0	4,0	1338,88	1066,67
8	2,0	8,0	652,90	456,44
9	2,0	12,0	465,79	289,11



Transcurrido el tiempo de reacción, se extrajo la cosecha de cristales mediante la válvula de descarga de sólidos y se sometió la muestra a separación por centrifugación, para la obtención de los cristales de estruvita formados (Figura 5-3). En la operación se utilizó una centrífuga de laboratorio modelo Jouan modelo B4i (Figura 4-3).



*Figura 5-3. Centrifugación de las muestras después de la etapa de reacción.*

La fase sedimentada (cristales), se sometió a un proceso de secado en estufa a 40 °C durante 48 h, para eliminar la humedad (Figura 5-4). No se trabajó a temperaturas más altas dado que la estruvita puede degradarse si se superan los 55 °C (Bhuiyan *et al.*, 2008). Se realizó una caracterización de las muestras recogidas (C, H, N, y metales).



*Figura 5-4. Aspecto muestra cristalizada después de su secado*

Por otra parte, el sobrenadante obtenido en la centrifugación (aguas madres de cristalización) se retiró para analizar posteriormente su concentración en N, P y Mg.

Mediante la concentración de N, P y Mg en las aguas madres y la composición de las muestras de sólidos de los cristales, se determinó, a través de un balance de materia, el rendimiento de la reacción o, dicho de otra manera, el rendimiento de eliminación de P.



Una vez completados estos experimentos, se repitieron manteniendo los mismos niveles y factores, pero aumentando el pH y la temperatura de reacción a 10,5 y 35 °C. El propósito de estos experimentos fue estudiar la influencia del pH y la temperatura en el equilibrio del  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  a escala piloto.

Todos los experimentos fueron llevados a cabo por duplicado, eliminando los valores atípicos.

### 5.3.2 Ensayos agronómicos

Una vez que se dieron por finalizadas las pruebas de cristalización de estruvita, se procedió a realizar un ensayo en campo para determinar su poder agronómico. Para ello se seleccionó una parcela circular de 3 m<sup>2</sup>, la cual se dividió en 3 sectores de 1 m<sup>2</sup>. En todos los sectores se plantó césped convencional y en uno de ellos se añadió un fertilizante tradicional (FT), en otro estruvita comercial (EC) y en el último, la estruvita experimental obtenida en este trabajo (EE) (Figura 5-5.b).

El fertilizante tradicional utilizado es un fertilizante de liberación lenta 22-5-10 especialmente indicado para césped, mientras que la estruvita comercial es el producto Crystal Green® (estruvita que se suele obtener a partir de aguas residuales de plantas de tratamiento de aguas mediante el proceso Ostara Pearl®).

Como se puede apreciar en la Figura 5-5, previamente a la dosificación del fertilizante en cada uno de los sectores, se eliminaron las malas hierbas y se escarificó, para eliminar la capa de restos de hojas y de musgo que pudiera ahogar el césped, para airear la tierra y además, para facilitar que las semillas y el fertilizante entraran en contacto con mayor facilidad.

Posteriormente, se sembró con la semilla de césped al tresbolillo y se igualó la superficie utilizando el rastrillo.

Por último, se compactó la tierra mediante rodillo, para consolidar el enraizado y hacer crecer el césped y se aplicó la dosis correspondiente de fertilizante en cada caso.

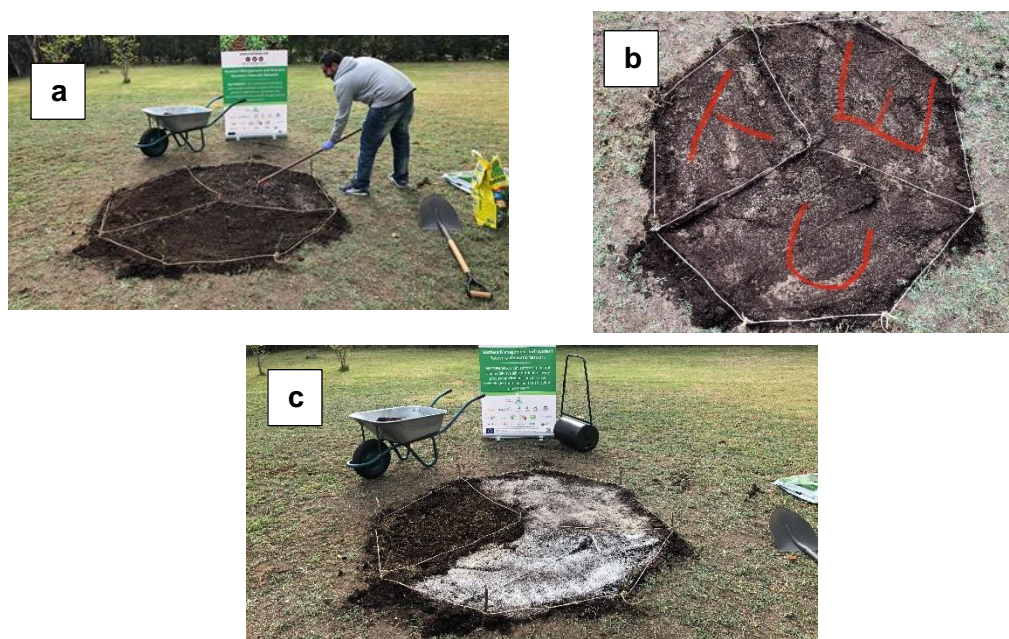


Figura 5-5. Secuencia de cultivo y fertilización del césped

Nota: La Figura 5-5.b muestra la identificación de cada uno de los sectores T: fertilizante tradicional, C: estruvita comercial, E: estruvita experimental.

Como referencia en la dosificación en los 3 casos se tomó 18 g N/m<sup>2</sup> terreno. En la Tabla 5-3 se recoge la composición y dosis de fertilizante.

Tabla 5-3. Composición y dosis de los fertilizantes

Tipo de fertilizante	Contenido en N (%p/p)	Contenido en P (%p/p)	Contenido en Mg (%p/p)	Dosis fertilizante (g/m <sup>2</sup> )
Fertilizante tradicional (FT)	22	2	1	81,8
Estruvita comercial (EC)	5	10	9	386,3
Estruvita experimental (EE)	5	9	8	363,6

Una vez finalizada la siembra y fertilización se adicionó agua de manera regular mediante riego programado.

Al cabo de 22 semanas (Figura 5-14), cuando el césped ya había crecido una altura suficiente, se tomó muestra tanto del suelo como del propio césped, en cada uno de los sectores, para su posterior análisis.

### 5.3.3 Análisis

Como ya se ha comentado anteriormente, el digestato utilizado en la experimentación de este capítulo se obtuvo en la DA de purín de cerdo, en una planta de DA situada en Almazán (Soria). Al igual que el digestato utilizado en el desarrollo experimental de los capítulos 3 y 4, las muestras se almacenaron a 4 °C en un frigorífico hasta su utilización.

De la misma manera que en capítulos anteriores, la caracterización del digestato se llevó a cabo cuantificando la concentración de nitrógeno amoniacal, fósforo total, el contenido de magnesio y el pH. La metodología de estos análisis es la que se describe en los apartados 3.3.2.1, 3.3.2.2, 3.3.2.3 y 3.3.2.4.

Una vez más el procedimiento analítico llevado a cabo para la determinación de la concentración de N, P y Mg en las aguas madres (efluente final) es el especificado en los apartados 3.3.2.1, 3.3.2.2 y 3.3.2.4, respectivamente.

La caracterización de las muestras de estruvita se realizó mediante análisis elemental (para determinar la concentración de C, H y N en el metal) (ver apartado 5.3.3.1) y espectroscopía de emisión óptica (para determinar la concentración de los metales) (ver apartado 5.3.3.2).

La misma metodología analítica seguida para la caracterización de las muestras de estruvita, fue la que se utilizó para caracterizar las muestras de césped y de suelo, de los diferentes sectores del ensayo agronómico.

Debido a que, en este estudio, se ha determinado directamente la concentración de P en las muestras de estruvita obtenidas, el procedimiento para determinar el rendimiento de eliminación será ligeramente distinto al de capítulos anteriores. En este capítulo se

ha tenido en cuenta la concentración de P en la muestra y la concentración de P la muestra inicial y se ha determinado según la Ec 4.6.

La determinación cualitativa de los cristales de estruvita se realizó mediante microscopía SEM-EDX según se explica en el apartado 3.3.3 y mediante XRD (ver apartado 4.3.2.1)

La determinación del tamaño de partícula de los cristales de obtenidos, se llevó a cabo al igual que en el capítulo 4, de acuerdo con lo recogido en el apartado 4.3.2.2.

Para determinar el porcentaje de pérdida de N en forma gaseosa ( $\text{NH}_3$ ), fue necesario realizar un balance al N, para ello se requirió analizar el N total en los cristales (Ec 5.2 y Ec 5.3).

#### *5.3.3.1 Análisis del C, H y N total en los cristales, césped y suelo.*

Se determinó el C, H y N total contenido en las muestras sólidas de cristales de estruvita mediante un procedimiento de combustión. El procedimiento de análisis se basa en la combustión de la muestra sólida a una temperatura de 950 °C, y en la posterior determinación del contenido de C, H y N de los gases de combustión a través de una célula conductora de calor. En los análisis, se ha utilizado una unidad de análisis elemental marca LECO, modelo TruSpec CHN (Figura 5-6).



Figura 5-6. Analizador LECO

Este mismo procedimiento fue el que se utilizó para analizar el contenido en C, H y N en el césped y en el suelo.

#### *5.3.3.2 Análisis de metales en los cristales, césped y suelo*

El análisis de metales como Aluminio (Al), Hierro (Fe), Cadmio (Cd), Cromo (Cr), etc., se ha realizado mediante espectroscopía de emisión óptica. Para ello se ha utilizado los mismos equipos y procedimientos que los indicados para la determinación de la concentración de Ca y Mg como iones  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{Ca}^{2+}$  en el apartado 3.3.2.4.

### 5.3.3.3 Otros equipos

La centrifugación del digestato inicial para eliminar el sólido tuvo que realizarse con una centrífuga de tamaño industrial, ya que el volumen de muestra utilizado en cada experimento era alto (50 L). La centrifugación se llevó a cabo con una centrífuga marca GEA Westfalia OTC 3-03-107 (Figura 5-7). El digestato se centrifugó en continuo, obteniendo a la salida de la centrífuga el digestato libre de sólido, dicho sólido eliminado quedó alojado en el interior del tambor de la centrífuga y fue retirado posteriormente en las tareas de limpieza de la centrífuga.



Figura 5-7. Centrífuga utilizada para la eliminación de sólido del digestato

Finalmente, en el transcurso de la experimentación se han utilizado otros equipos mencionados anteriormente como balanzas, centrífuga de laboratorio o estufa. Todos estos equipos se detallan en el apartado 3.3.3.

## 5.4 Diseño de experimentos y fundamento teórico

### 5.4.1 Diseño de experimentos

En el trabajo realizado en el presente capítulo, los nutrientes contenidos en el digestato producido en el proceso de DA se han recuperado como un fertilizante de liberación lenta a través del proceso de cristalización como estruvita. Una vez analizado el proceso, se identificaron las variables o factores operativos que afectaban de manera más significativa y se determinaron los niveles requeridos para cada una de las variables.

Dado el gran número de parámetros que intervienen en el proceso, así como su interrelación, se realizó un DOE, a fin de permitir que el número de experiencias se redujera al mínimo sin perder la información pertinente.

Al igual que en el capítulo 4, se optó por realizar el DOE siguiendo la metodología Taguchi, ya que presenta una serie de bondades (presentadas en el capítulo 4), que hace que sea la forma más económica, rápida y eficiente de optimizar un proceso.

Para aplicar la metodología de Taguchi se identificaron como variables de salida, el porcentaje de eliminación de P de la reacción y el tamaño de partícula. Para ambas variables, el tipo de optimización buscado ha sido mayor-mejor, es decir, se busca que el rendimiento de la producción de estruvita y su tamaño de partícula sea lo más alto posible.

En este caso, los factores de control seleccionados fueron:

- Influencia del Mg.
- Influencia del P.
- Flujo del agente fluidizante.
- Tiempo de reacción.

Esta selección se debe principalmente a que son los factores que más influyen en el producto de solubilidad de la estruvita (concentración de especies en el medio de reacción), según los resultados obtenidos en el capítulo 4, y por otra parte son los factores que en mayor medida afectan a la reacción en lecho fluidizado (tiempo de reacción y velocidad de flujo del aire de fluidización). Cada uno de los factores seleccionados anteriormente puede modificarse dentro de ciertos límites (niveles). Todos los factores se probaron en 3 niveles.

Los niveles seleccionados y su justificación son los siguientes:

- **Influencia del Mg:** la influencia de la concentración de Mg se estudió utilizando la relación Mg/P. Esta es la relación molar de los dos elementos involucrados en la reacción de cristalización. Una vez más, el estudio de la variable se realizó en forma de ratio, facilitando la intercomparación entre cada uno de los experimentos, así como el análisis de sus resultados. Los niveles de este factor variaron entre 1,0 y 2,0 de manera que se pueda percibir el efecto que la saturación puede tener sobre la reacción de cristalización.
  - Nivel 1: Mg/P = 1,0
  - Nivel 2: Mg/P = 1,5
  - Nivel 3: Mg/P = 2,0
- **Influencia del P:** la influencia de la concentración de P se estudió de forma similar a la del Mg, mediante la relación N/P, dado que el N es la tercera especie que forma parte de la reacción de cristalización de la estruvita. Los niveles de este factor variaron entre 4,0 y 12,0, de modo que, una vez más, pueda quedar patente el efecto que la saturación puede tener en la reacción de cristalización.
  - Nivel 1: N/P = 4,0
  - Nivel 2: N/P = 8,0
  - Nivel 3: N/P = 12,0
- **Caudal de agente fluidizante (caudal de aire):** en un proceso de lecho fluidizado, el agente fluidizante (en este caso el aire) actúa como fuerza motriz en la homogeneización de la mezcla de reacción. El rango de nivel seleccionado (2,0-12,0 NL/min) corresponde a los límites de flujo superior e inferior en los que puede funcionar la planta piloto de cristalización.
  - Nivel 1:  $Q_{\text{aire}} = 2,0$  NL/min
  - Nivel 2:  $Q_{\text{aire}} = 6,0$  NL/min
  - Nivel 3:  $Q_{\text{aire}} = 12,0$  NL/min
- **Tiempo de reacción:** los tiempos de reacción seleccionados (0,5-2,0 h) están dentro del rango de tiempo típico según el modelo cinético de la reacción.
  - Nivel 1:  $t = 0,5$  h
  - Nivel 2:  $t = 1,0$  h

➤ Nivel 3: t = 2,0 h

Así en la Tabla 5-4 se presenta un resumen del DOE propuesto para el estudio de este capítulo.

Tabla 5-4. DOE del estudio de cristalización a escala piloto

Factores	Niveles		
Relación Mg/P	1,0	1,5	2,0
Relación N/P	4,0	8,0	12,0
Caudal de agente fluidizante (NL/min)	2,0	6,0	12,0
Tiempo de reacción (h)	0,5	1,0	2,0

En este estudio, al igual que el realizado a escala de laboratorio, mediante la metodología Taguchi se utilizó un arreglo ortogonal L<sub>9</sub>, que permite estudiar 4 factores a 3 niveles mediante 9 experimentos (Tabla 5-5).

Tabla 5-5. DOE L<sub>9</sub> ortogonal

Nº experimento	Relación Mg/P	Relación N/P	Caudal de agente fluidizante (NL/min)	Tiempo de reacción (h)
1	1,0	4,0	2,0	0,5
2	1,0	8,0	6,0	1,0
3	1,0	12,0	12,0	2,0
4	1,5	4,0	6,0	2,0
5	1,5	8,0	12,0	0,5
6	1,5	12,0	2,0	1,0
7	2,0	4,0	12,0	1,0
8	2,0	8,0	2,0	2,0
9	2,0	12,0	6,0	0,5

Tanto la definición del DOE como los análisis de los resultados se han realizado utilizando el software estadístico Minitab 17.

#### 5.4.2 Rendimiento de eliminación de P

El rendimiento de eliminación de P se calculará igual que lo indicado por la Ec 4.6 en el capítulo 4., pero en esta ocasión se podrán determinar los moles de P en la estruvita, de la siguiente manera:

$$\text{Rendimiento eliminación P (\%)} = \frac{[(\text{masa cristal sólido}) \cdot (\%P/100) \cdot M_P]}{(\text{moles iniciales})_P} \cdot 100 \quad (\text{Ec 5.1})$$

siendo M<sub>P</sub>, la masa atómica del P (30,97 g/mol).

#### 5.4.3 Nitrógeno perdido en forma de NH<sub>3</sub>

Como puede observarse en la Ec 5.2, la cantidad de N que se pierde en forma de NH<sub>3</sub> gaseoso ha sido determinada por un balance a ese elemento:

$$(\text{moles eliminados como NH}_3)_N = (\text{moles iniciales})_N - (\text{moles aguas madres})_N - (\text{moles cristal sólido})_N \quad (\text{Ec 5.2})$$



Así el porcentaje de N perdido en forma de  $NH_3$  será:

$$N \text{ perdido como } NH_3 (\%) = \frac{(\text{moles eliminados como } NH_3)_N}{(\text{moles iniciales})_N} \cdot 100 \quad (\text{Ec 5.3})$$

#### 5.4.4 Balances de materia de Mg y P

En las experiencias del presente capítulo se ha determinado, tanto la masa de cristal (Tabla 5-6), como la composición másica (% p/p) de cada elemento en el propio cristal (Tabla 5-10). Así pues, se puede conocer directamente la cantidad de Mg o P en el cristal, según se muestra en la Ec 5.4.

$$(\text{masa obtenida cristal sólido})_i = (\text{masa total de cristal}) \cdot (\% \frac{p}{p} / 100)_i \quad (\text{Ec 5.4})$$

Siendo i el Mg o el P en cada caso.

Por otra parte, a diferencia del N, para Mg y P no habrá ninguna pérdida de materia en forma de gas. Por lo tanto, realizando un balance al Mg o al P, se puede determinar la cantidad de estos dos elementos en el cristal, ya que las cantidades de Mg y P iniciales y las cantidades remanentes de ambos en las aguas madres después de la cristalización son conocidas.

$$(\text{masa obtenida cristal sólido})_i = (\text{masa inicial en digestato})_i - (\text{masa aguas madres})_i \quad (\text{Ec 5.5})$$

Siendo i el Mg o el P en cada caso.

Por consiguiente, el resultado obtenido mediante la Ec 5.5 se puede utilizar para determinar el error en el cierre del balance asociado al P:

$$(\text{Error})_p (\%) = \frac{(\text{masa cristal sólido según Ec 5.4})_p - (\text{masa cristal sólido según Ec 5.3})_p}{(\text{masa cristal sólido según Ec 5.4})_p} \cdot 100 \quad (\text{Ec 5.6})$$

### 5.5 Resultados

A continuación, se presentan los resultados experimentales obtenidos en el desarrollo experimental de este capítulo. De manera análoga a los capítulos anteriores, se calculó la SD en cada una de las medidas, para la determinar el error experimental. En el caso de que la SD fuese superior al 10 %, la medida se descartó y se volvió a llevar a cabo el ensayo.

En la Tabla 5-6 se resume la cantidad de cristales obtenida en cada experimento, para el estudio de cristalización de estruvita a escala piloto.

Estudio de la recuperación de nutrientes presentes en efluentes de sistemas de digestión anaerobia en forma de estruvita

Tabla 5-6. Masas de cristales del estudio de cristalización de estruvita a escala piloto

Nº experimento	Masa de cristales (g)			
	Réplica 1	Réplica 2	Réplica 2	Valor medio
1	820,28**	790,72	--	805,5
2	384,69	359,31*	406,43**	395,56
3	291,14**	272,79	--	281,97
4	934,49	962,93**	--	948,71
5	443,39*	483,82**	466,84	475,33
6	343,3	371,49**	--	357,395
7	832,52**	711,96*	792,50	812,51
8	423,42*	462,87	485,83**	474,35
9	309,53	338,21**	--	323,87

\* Experimento considerado valor atípico u outlier.

\*\* Experimento seleccionado para analizar las concentraciones.

Al igual que en el capítulo 4, se ha determinado el valor medio para las dos réplicas de cada experimento, se han desechado los valores atípicos y una de las dos réplicas ha sido seleccionada para determinar el tamaño de partícula y analizar las cantidades de P y N en las aguas madres, así como la composición del cristal. Gracias a estas determinaciones se ha obtenido el rendimiento de eliminación de P, el error de cierre en los balances y el N perdido en forma de NH<sub>3</sub>. Dichas cantidades se presentan en la Tabla 5-7 y en la Tabla 5-8).

Tabla 5-7. Cantidades de P, N para el estudio de cristalización de estruvita a escala piloto a pH 9,0 y 25 °C

Nº exp.	Inicial			Aguas madres			Cristal			Amoniaco
	N (mol)	P (mol)	Mg (mol)	N (mol)	P (mol)	Mg (mol)	N (mol)	P (mol)	Mg (mol)	N (mol)
1	12,083	3,021	3,021	8,394	0,226	0,170	2,648	2,556	2,714	1,041
2	11,886	1,486	1,486	9,735	0,171	0,133	1,437	1,193	1,266	0,713
3	12,029	1,002	1,002	10,578	0,141	0,118	1,038	0,780	0,837	0,414
4	12,531	3,133	4,699	6,670	0,053	1,353	3,095	2,820	3,027	2,765
5	13,245	1,656	2,483	10,904	0,053	0,638	1,655	1,486	1,692	0,686
6	14,025	1,169	1,753	10,705	0,079	0,606	1,436	1,005	1,070	1,884
7	13,191	3,298	6,595	5,640	0,057	3,027	2,819	3,010	3,056	4,733
8	12,865	1,608	3,216	8,930	0,085	1,383	1,659	1,428	1,653	2,277
9	13,767	1,147	2,295	10,594	0,068	0,961	1,133	1,011	1,268	2,041



Tabla 5-8. Rendimiento de eliminación de P, error de cierre de balance, N perdido como NH<sub>3</sub> y tamaño de partícula para el estudio de cristalización de estruvita a escala piloto a pH 9,0 y 25 °C

Nº experimento	Rendimiento eliminación P (%)	Error cierre balance P (%)	N perdido como NH <sub>3</sub> (%)	Tamaño de partícula (µm)
1	84,62	8,53	8,62	100,72
2	80,30	9,26	6,00	102,95
3	77,86	9,36	3,44	146,25
4	90,03	8,40	22,07	106,33
5	89,74	7,31	5,18	118,32
6	86,03	7,71	13,43	132,33
7	91,29	7,09	35,88	104,50
8	88,78	6,26	17,70	104,31
9	88,15	6,30	14,82	122,42

Los errores de cierre de balances se encuentran entre 6-10 %. Con lo que puede considerarse un error aceptable.

### 5.5.1 Influencia de la concentración de magnesio

Para el estudio del efecto de la concentración de Mg en la cristalización de estruvita a escala piloto, se seleccionaron 3 relaciones molares de Mg/P para el estudio 1,0; 1,5 y 2,0.

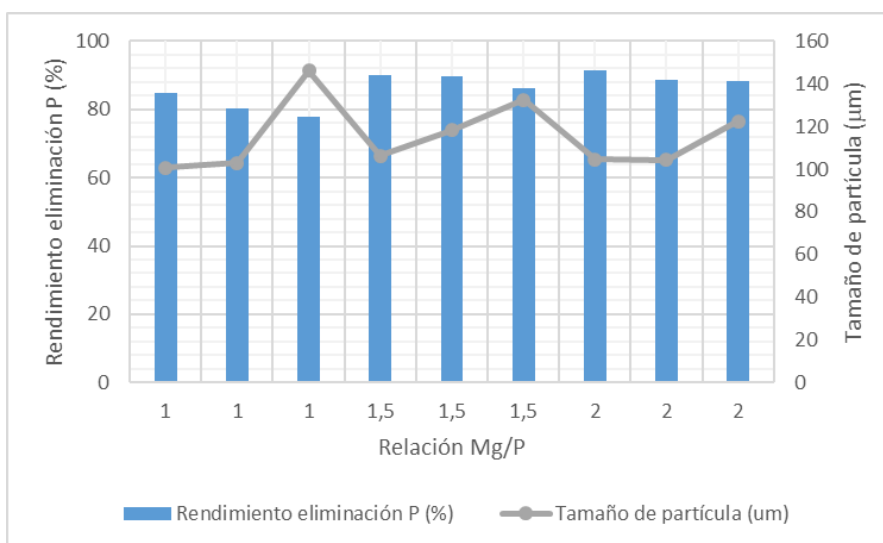


Figura 5-8. Influencia de la concentración de Mg en la reacción de cristalización de la estruvita

La influencia de la concentración de Mg en el rendimiento de eliminación de P se muestra en la Figura 5-8 utilizando la relación Mg/P. Al igual que en la experimentación a escala de laboratorio (apartado 4.5.2.1), el rendimiento de eliminación de P generalmente aumenta con el incremento de la relación Mg/P. Sin embargo, los rendimientos de la reacción son muy similares cuando se utilizan las relaciones Mg/P de 1,5 y las relaciones Mg/P de 2,0.

En cuanto al tamaño de partícula, no se puede observar una tendencia clara, si bien se obtienen valores máximos para ciertas experiencias con relaciones Mg/P de 1,0 y 2,0.

### 5.5.2 Influencia de la concentración de fósforo

Para determinar el efecto de P en la cristalización de estruvita, se analizaron diferentes relaciones molares N/P (4,0; 8,0 y 12,0).

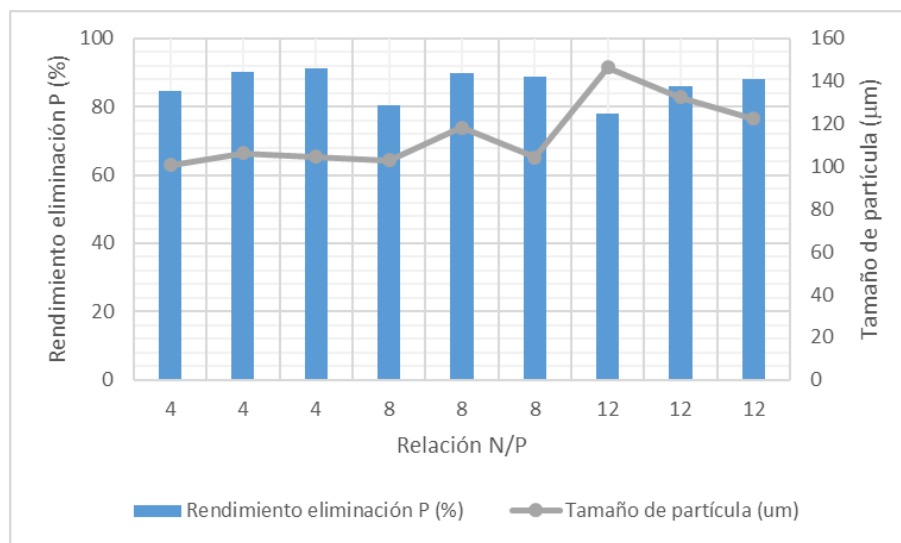


Figura 5-9. Influencia de la concentración de P en la reacción de cristalización de la estruvita

De acuerdo con la Figura 5-9, en general, existe una relación inversa entre el rendimiento de eliminación de P y la relación N/P, ya que, a medida que aumenta el valor de la relación N/P, disminuye el rendimiento de eliminación de P.

Sin embargo, en lo que respecta al tamaño de partícula, se observa la tendencia contraria al rendimiento de eliminación de P; es decir, de forma general el tamaño de partícula aumenta a medida que se incrementa la relación N/P.

### 5.5.3 Influencia del caudal de flujo de aire de fluidización

Uno de los factores más importantes en una reacción de lecho fluidizado es el caudal del agente fluidizante con el que se trabaja. En este caso, el agente utilizado ha sido aire y los niveles a los que se ha estudiado su influencia son 2,0; 6,0 y 12,0 NL/min.

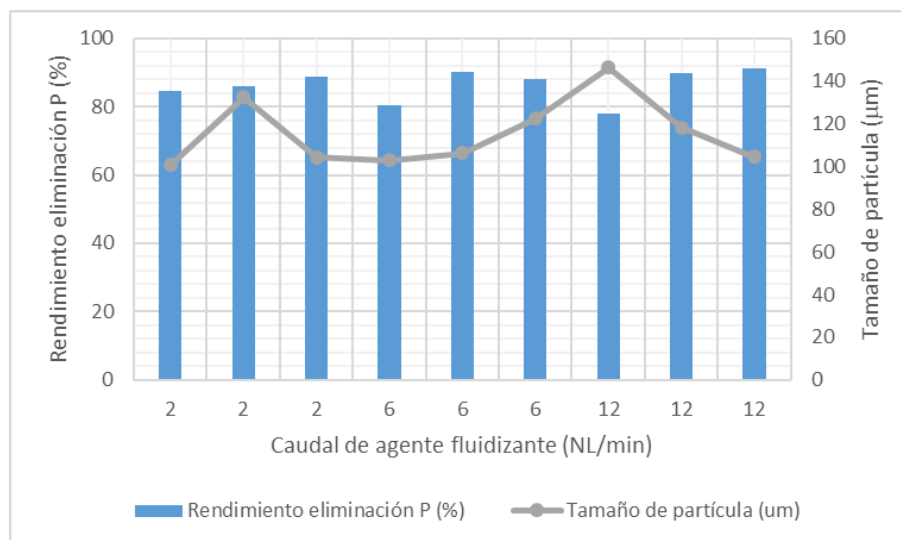


Figura 5-10. Influencia del caudal de aire en la reacción de cristalización de la estruvita

Con alguna excepción, el rendimiento de la reacción de cristalización aumenta a medida que aumenta el caudal de aire (Figura 5-10).

Los mayores tamaños de partícula se encuentran a los valores más bajos de caudal de agente fluidizante (2 y 6 NL/min), con una importante excepción, el valor máximo de tamaño de partícula (146,25  $\mu\text{m}$ ) se ha obtenido en una experiencia con caudal de agente fluidizante máximo (12 NL/min).

#### 5.5.4 Influencia del tiempo de reacción

Para estudiar la influencia del tiempo de reacción en el rendimiento de eliminación de P mediante la precipitación de estruvita y el tamaño de partícula de ésta, se llevaron a cabo experimentos con 3 niveles de tiempo (0,5; 1,0 y 2,0 h).

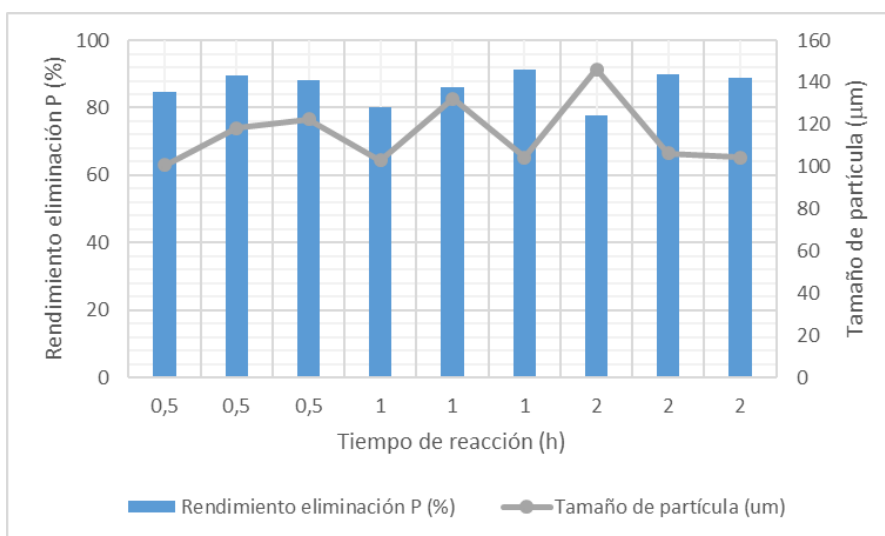


Figura 5-11. Influencia del tiempo de reacción en la cristalización de estruvita

En este caso, el rendimiento de eliminación de P no presenta una evolución uniforme (Figura 5-11). Los valores de rendimiento máximos se obtienen con los niveles de 1,0 y 2,0 h de reacción. Para estos 2 tiempos de reacción las diferencias en el rendimiento de eliminación de P son muy pequeñas.

Respecto al tamaño de partícula, no se puede apreciar una relación clara, pero los valores obtenidos son similares para los tiempos de reacción inferiores (0,5 y 1,0 h) y algo mayores cuando el tiempo de reacción es de 2h.

#### 5.5.5 Influencia del pH y la temperatura en el equilibrio químico del $\text{NH}_3/\text{NH}_4$

Para estudiar la influencia del pH y la temperatura en el equilibrio químico del  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ , se realizaron nuevos experimentos con las mismas condiciones de relación Mg/P, relación N/P, caudal de aire y tiempo de reacción, pero en todos los casos el pH se aumentó a 10,5 (en vez de 9,0) y la temperatura de reacción a 35  $^{\circ}\text{C}$  (en vez de 25  $^{\circ}\text{C}$ ). Los resultados del porcentaje de N perdido como  $\text{NH}_3$  se recogen en la Tabla 5-9.

Tabla 5-9. Resultados de los experimentos realizados a escala piloto a un pH de 10,5 y una temperatura de 35 °C

Nº experimento	N perdido como NH <sub>3</sub> (%)
1	71,65
2	90,27
3	68,36
4	77,63
5	85,46
6	67,00
7	85,90
8	75,72
9	74,37

Es evidente que la pérdida de N aumentó drásticamente en comparación con las reacciones en las que se utilizaron un pH y una temperatura más bajos (Tabla 5-8).

### 5.5.6 Hábito del cristal

La Figura 5-12 muestra una imagen del microscopio electrónico de barrido (SEM) de los cristales de estruvita obtenidos mediante el reactor de lecho fluidizado a escala piloto. Como puede observarse, el hábito de los cristales obtenidos, una vez más, tienen la forma característica de los cristales de estruvita, es decir, cristales con forma de aguja.

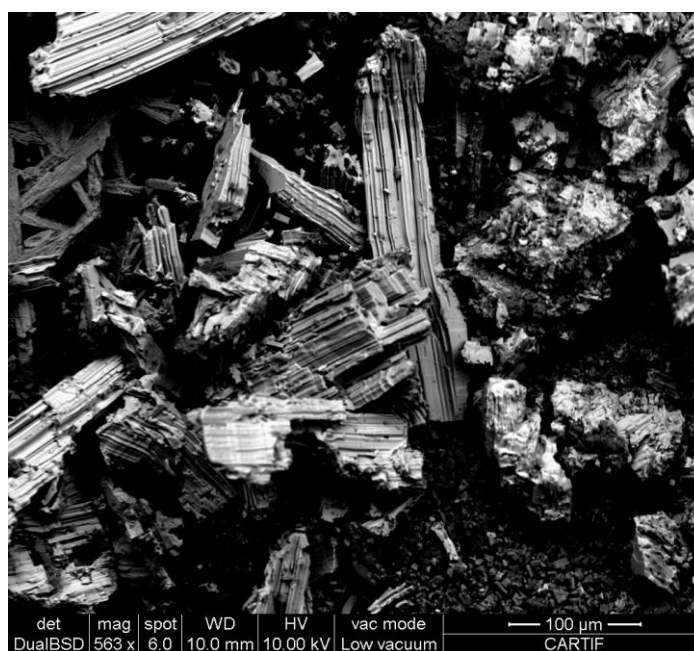


Figura 5-12. Imagen SEM de la estruvita obtenida en los experimentos a escala piloto

En la Figura 5-13 se presenta el diagrama de difracción de rayos X para una de las muestras de estruvita obtenidas en el desarrollo experimental del capítulo 5. El diagrama XRD obtenido para la estruvita se ha comparado con un patrón XRD estándar de estruvita de la librería de la base de datos del equipo de análisis (01-071-2089). Como se muestra en la Figura 5-13, no se pueden apreciar diferencias notables en la posición e intensidad de los picos al comparar los diagramas de XRD de la estruvita obtenida

experimentalmente y de la librería. Por tanto, se puede admitir que el compuesto obtenido como producto de la reacción de precipitación es estruvita.

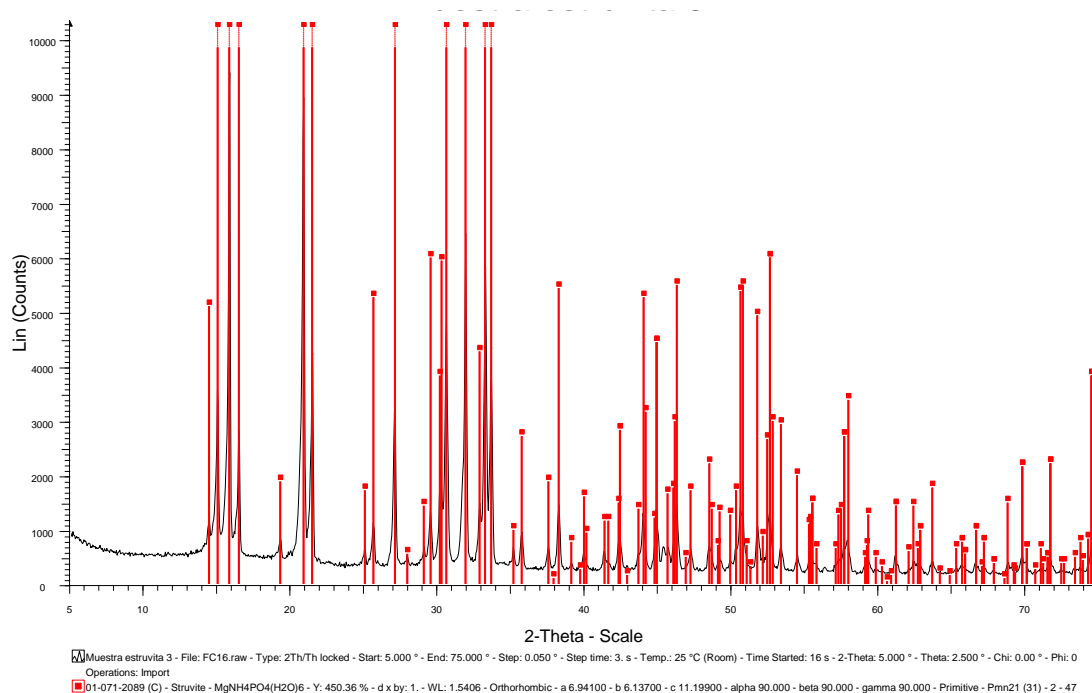
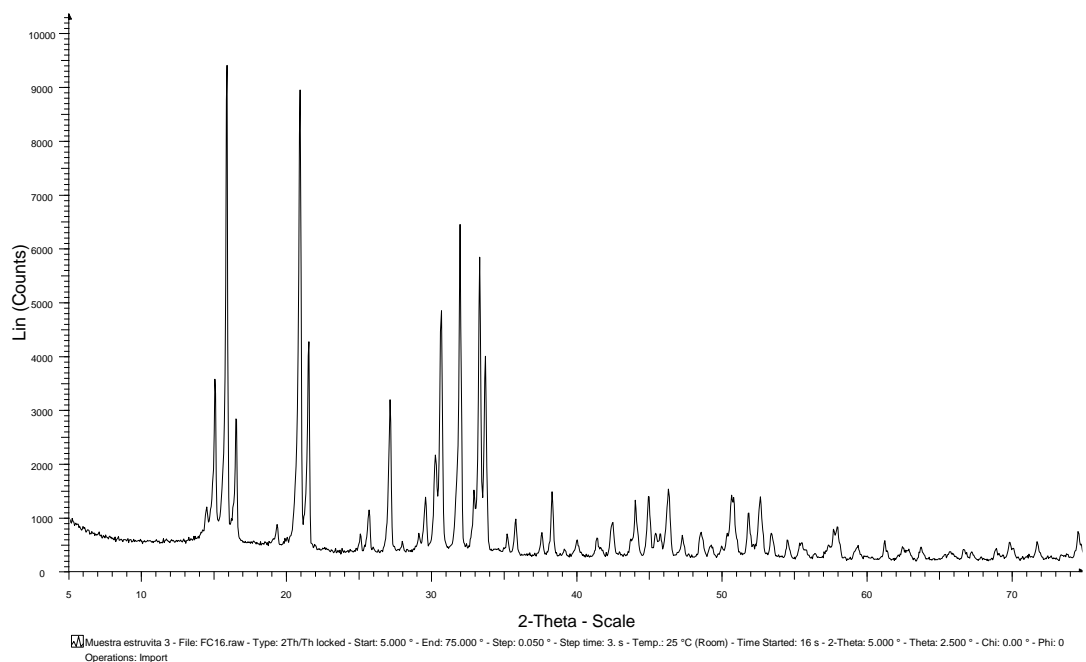


Figura 5-13. Difractograma de la estruvita obtenida en los experimentos a escala piloto

### 5.5.7 Resultados del potencial agronómico de la estruvita.

En primer lugar, en la Tabla 5-10 se muestra la caracterización de la estruvita comercial y de las estruvitas experimentales obtenidas en cada uno de los experimentos de este capítulo.

Estudio de la recuperación de nutrientes presentes en efluentes de sistemas de digestión anaerobia en forma de estruvita

Tabla 5-10. Composición de la estruvita experimental y la estruvita comercial (en base húmeda)

Parámetro	EC	EE 1	EE 2	EE 3	EE 4	EE 5	EE 6	EE 7	EE 8	EE 9
<b>C (%p/p)</b>	n.d.	4,9	8,5	12,8	8,8	9,5	13,8	3,0	5,5	7,8
<b>H (%p/p)</b>	7,4	7,1	7,2	7,0	6,9	7,2	7,2	6,9	7,3	7,2
<b>N (%p/p)</b>	4,66	4,52	4,95	4,99	4,50	4,79	5,41	4,74	4,78	4,69
<b>Al (%p/p)</b>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
<b>Ca (%p/p)</b>	0,151	0,222	0,351	0,680	0,425	1,677	0,515	0,165	0,953	0,740
<b>Fe (%p/p)</b>	0,001	0,002	0,003	0,003	0,002	0,002	0,008	0,001	0,002	0,001
<b>Mg (%p/p)</b>	8,869	8,043	7,573	6,994	7,641	8,498	7,003	8,918	8,267	7,251
<b>P (%p/p)</b>	10,169	9,660	9,097	8,312	9,079	9,514	8,385	11,211	9,109	9,273
<b>K (%p/p)</b>	0,041	0,604	0,500	0,655	0,637	0,590	0,680	0,561	0,512	0,542
<b>Si (%p/p)</b>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,044	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
<b>Na (%p/p)</b>	0,030	1,101	0,400	0,682	1,265	0,679	0,566	0,817	0,684	0,579
<b>Ti (%p/p)</b>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
<b>Ba (mg/kg)</b>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
<b>Cd (mg/kg)</b>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
<b>Co (mg/kg)</b>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
<b>Cr (mg/kg)</b>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
<b>Cu (mg/kg)</b>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
<b>Mn (mg/kg)</b>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
<b>Mo (mg/kg)</b>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
<b>Ni (mg/kg)</b>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
<b>Pb (mg/kg)</b>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
<b>Sb (mg/kg)</b>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
<b>Sr (mg/kg)</b>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
<b>V (mg/kg)</b>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
<b>Zn (mg/kg)</b>	n.d.	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001

n.d.: no detectado

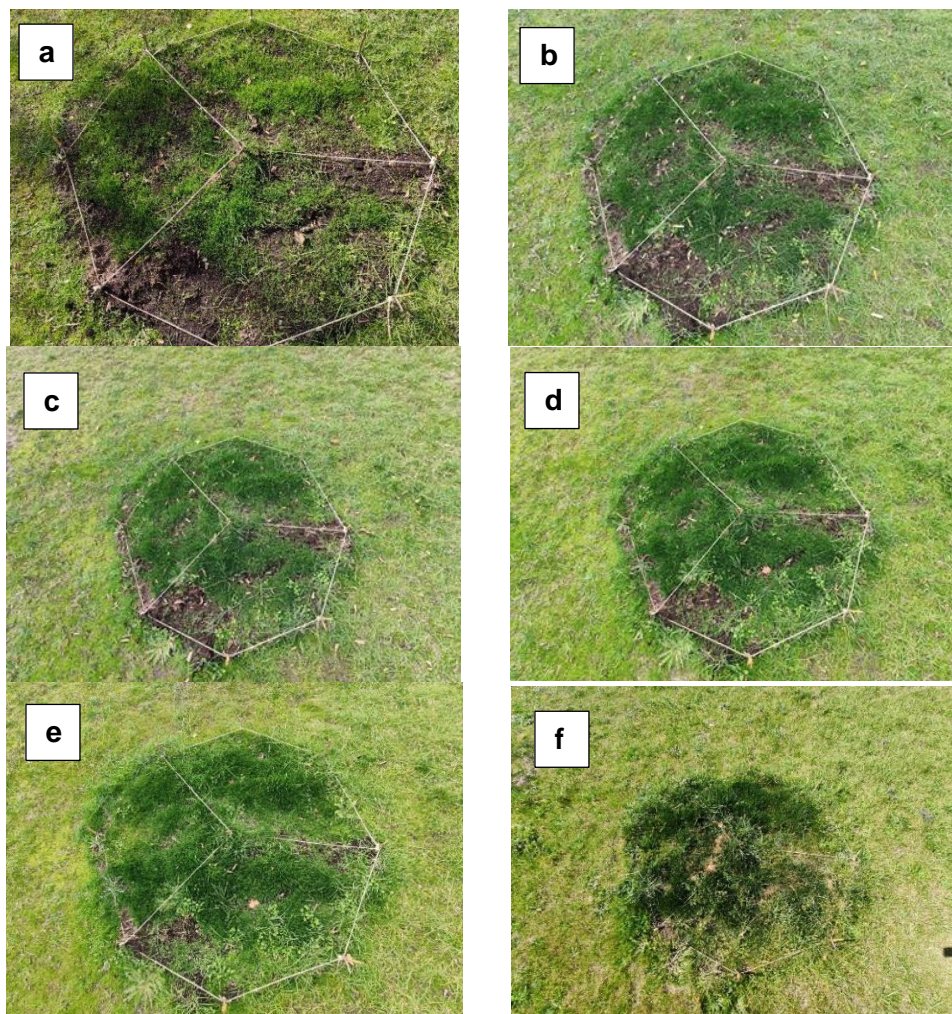
Las principales diferencias entre la estruvita comercial y las estruvitas experimentales son que la estruvita experimental contiene impurezas que no están presentes en la estruvita comercial (C) o lo están, pero en una concentración muy baja (Ca y Na). La procedencia del C se presume que sea debida a la materia orgánica que todavía pudiera contener el digestato y que, por tanto, parte de ella haya sido arrastrada a la fase sólida que forma parte del cristal, esto justificaría el olor y el color marrón claro en vez de blanco de la estruvita experimental. El Ca es especialmente alto en algunas experiencias concretas (EE 3, EE 5, EE 8 y EE 9). La única explicación posible es que la concentración real de Ca en la masa de reacción haya sido mayor que en la alícuota analizada para la determinación de la concentración inicial de Ca, si bien la masa reaccionante se homogeneizó en un tanque de agitación previamente al análisis y a la reacción. En cuanto al Na, este ha sido incorporado en el medio de reacción mediante la fuente externa de fósforo ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ) y se habrá incorporado posteriormente a la fase sólida del cristal, de hecho, las experiencias en las que se ha añadido mayor cantidad de sal de fósforo (en las que la relación N/P es 4) son las estruvitas con mayor concentración de Na (EE 1, EE 4 y EE 7).

No se considera que la materia orgánica (C) sea perjudicial para la acción como fertilizante de la estruvita experimental, sino que, por el contrario, servirá de nutriente a la planta, el problema es que esa materia orgánica proporciona olor y una tonalidad marrón a la estruvita que pueden provocar su rechazo por parte de los agricultores.



Pero, sin embargo, un exceso de Ca o Na en la estruvita sí puede ser preocupante. En caso del Ca, hay que vigilar la concentración inicial de éste en el digestato para que durante la reacción no compita con el Mg, dado que puede formar fosfatos y con ello hacer que descienda el rendimiento de reacción de la estruvita. Una cantidad excesiva de Na durante la fertilización puede dar lugar a una acumulación del Na en el suelo a largo plazo, lo cual podría provocar estrés salino, similar al estrés hídrico; el alto contenido de sal en el suelo dificulta la capacidad de las plantas para absorber el agua del suelo, por tanto, el cultivo reduce el crecimiento y la división celular, produciendo un descenso del desarrollo vegetativo y, por lo tanto, de la producción. La adición de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , se ha realizado para estudiar la influencia de la relación N/P en la reacción de cristalización, sin embargo, en una planta de cristalización en un entorno real, no se realizará una adición extra de P al medio de reacción, con lo que la problemática del Na desaparecerá. El añadir una fuente externa de P encarecería el proceso e iría contra la propia filosofía de recuperación de nutrientes, ya que se estaría añadiendo para la formulación del fertilizante una cantidad importante de P mineral de origen no renovable.

En lo que respecta al crecimiento del césped, en la Figura 5-14 se puede observar su evolución temporal para cada uno de los 3 sectores objetos de estudio.



*Figura 5-14. Evolución del cultivo del césped con el tiempo*

*a: 5 semanas, b: 7 semanas, c: 8 semanas, d: 11 semanas, e: 13 semanas, f: 22 semanas*

La altura y densidad de césped fue similar en los 3 sectores en el momento de recoger las muestras (semana 22).

Por otra parte en la Tabla 5-11, se puede observar la caracterización de los suelos y el césped de cada uno de los sectores objeto de estudio.

Tabla 5-11. Composición de los suelos y césped para cada uno de los fertilizantes (en base seca)

Parámetro	Suelo FT	Suelo EC	Suelo EE	Césped FT	Césped EC	Césped EE
<b>C (%p/p)</b>	2,7	2,3	1,1	44,0	45,1	44,8
<b>H (%p/p)</b>	0,8	0,9	0,7	6,7	6,6	6,8
<b>N (%p/p)</b>	0,21	0,42	0,36	4,59	5,36	5,04
<b>Al (%p/p)</b>	0,013	0,011	0,015	n.d.	n.d.	n.d.
<b>Ca (%p/p)</b>	0,563	0,875	0,631	0,247	0,285	0,285
<b>Fe (%p/p)</b>	0,008	0,007	0,009	n.d.	0,000	n.d.
<b>Mg (%p/p)</b>	0,522	0,566	0,625	0,204	0,333	0,339
<b>P (%p/p)</b>	0,060	0,068	0,065	0,600	1,008	0,972
<b>K (%p/p)</b>	0,504	0,513	0,514	1,691	1,734	1,651
<b>Si (%p/p)</b>	0,299	0,506	0,513	0,112	0,035	0,093
<b>Na (%p/p)</b>	0,054	0,072	0,043	0,049	0,057	0,059
<b>Ti (%p/p)</b>	0,001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
<b>Ba (mg/kg)</b>	0,053	0,201	0,191	n.d.	0,200	n.d.
<b>Cd (mg/kg)</b>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
<b>Co (mg/kg)</b>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
<b>Cr (mg/kg)</b>	0,116	0,083	0,089	0,051	n.d.	n.d.
<b>Cu (mg/kg)</b>	0,016	0,099	n.d.	0,061	0,004	0,011
<b>Mn (mg/kg)</b>	1,555	1,365	1,565	0,476	0,280	0,314
<b>Mo (mg/kg)</b>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
<b>Ni (mg/kg)</b>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
<b>Pb (mg/kg)</b>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
<b>Sb (mg/kg)</b>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
<b>Sr (mg/kg)</b>	0,442	0,399	0,383	0,256	0,338	0,269
<b>V (mg/kg)</b>	0,027	n.d.	0,037	n.d.	n.d.	n.d.
<b>Zn (mg/kg)</b>	0,314	0,479	0,257	0,491	0,578	0,583

n.d.: no detectado

En el caso de los suelos, los tres tienen características muy parecidas, tanto de micronutrientes como de metales. Las mayores diferencias que se muestran son:

- Concentración de Ca, Na y Zn. Las cuales son considerablemente superiores para suelo fertilizado con la estruvita comercial.
- Concentración de Si y Ba. Estos metales poseen valores de concentración muy superiores en los suelos abonados con las estruvitas que en el suelo de fertilizante tradicional.
- Concentración de Sr. Metal con una concentración sensiblemente superior en el suelo del fertilizante tradicional que en los suelos de las estruvitas.

Por otra parte, las concentraciones encontradas en los céspedes que han crecido en cada uno de los sectores objetos de estudio, presentan características muy similares. Las mayores diferencias se encuentran en:



- Concentraciones de Si, Cu y Mn. Metales con concentraciones superiores en el césped obtenido en el sector en el que se ha utilizado el fertilizante tradicional.
- Concentración de Sr. Este metal presenta una mayor concentración en el césped del sector de la estruvita comercial.
- Concentración de Zn. El contenido en Zn es ligeramente superior en el césped del sector de la estruvita comercial.

Por último, se presentan de un modo más detallado las diferencias de los principales nutrientes aportados (N, P, Mg), para las 3 fracciones de suelo y césped.

Como se puede observar en la Figura 5-15 existen notables diferencias en cuanto al contenido de N, P y Mg en los suelos de los tres sectores en los que se ha realizado el estudio agronómico. El N se presenta en una mayor proporción en la fracción del suelo correspondiente a la zona de fertilización de la estruvita comercial (0,42 %p/p), siendo el doble que la concentración de N en el suelo del fertilizante tradicional (0,21 %p/p) y muy superior que la concentración en el suelo de la estruvita experimental (0,36 %p/p). Respecto al Mg, las diferencias son menos acusadas, la concentración de magnesio en el suelo al que se añadió la estruvita experimental es en torno a un 0,1 %p/p más alta (0,63 %p/p) que las concentraciones para el mismo metal en los otros dos suelos (0,52 y 0,57 %p/p). Finalmente, la concentración de P vuelve a ser superior en el suelo fertilizando con la estruvita comercial (0,068 %p/p), pero con diferencias menores respecto los otros dos casos (0,060 y 0,065 %p/p).

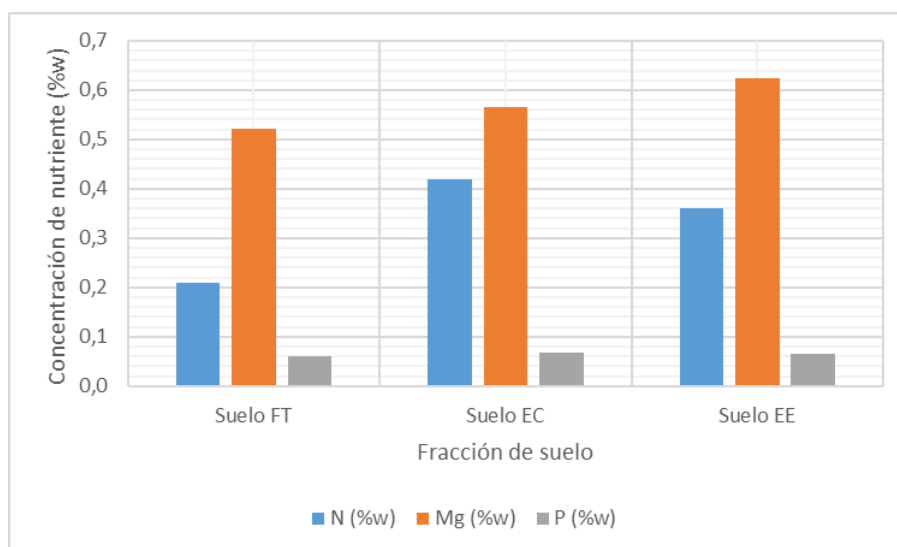


Figura 5-15. Concentración de N, P y Mg en las distintas fracciones de suelo (en base seca)

En lo que respecta al césped, en la Figura 5-16 se pueden observar las diferencias en las concentraciones de N, Mg y P para cada el cultivo realizado en cada uno de los sectores. Para el N, no existen excesivas variaciones, representando la concentración máxima de dicho elemento para el césped obtenido a partir de estruvita comercial (5,36 %p/p). La concentración de Mg en muy similar en los céspedes obtenidos a partir de las dos estruvitas (0,33 y 0,34 %p/p) y en torno a un 60 % superior a la concentración de Mg en el césped del fertilizante tradicional (0,20 %p/p). Por último, la tendencia en el P es bastante parecida a la del Mg, con concentraciones muy parecidas en el césped

obtenido a partir de estruvita comercial (1,01 %p/p) y en el obtenido a partir de estruvita comercial (0,97 %p/p) y a su vez muy superior a la concentración de P en el césped proveniente del fertilizante tradicional (0,60 %p/p).

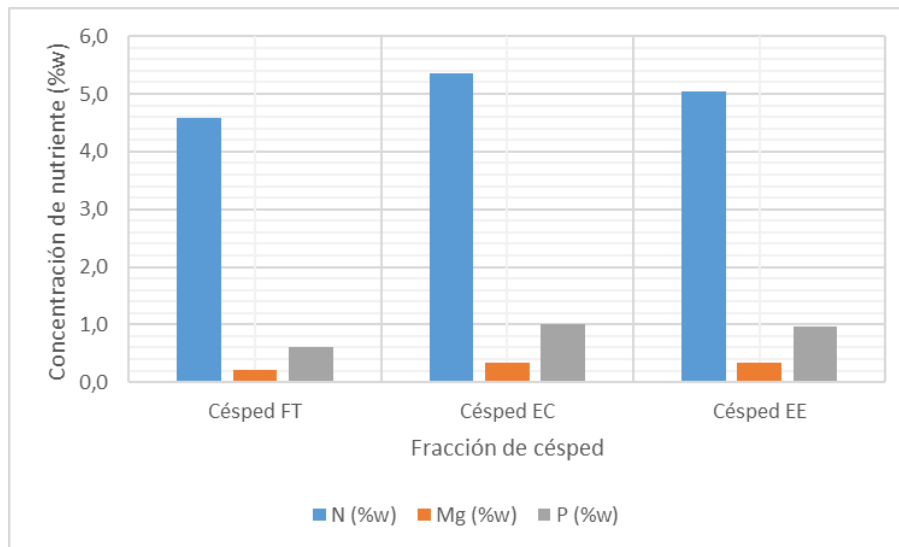


Figura 5-16. Concentración de N, P y Mg en las distintas fracciones de césped (en base seca)

## 5.6 Discusión de resultados

En el presente capítulo se ha calculado el efecto de diferentes parámetros del proceso sobre el rendimiento de eliminación de P en forma de estruvita y el tamaño de partícula de ésta a escala piloto. Para ello se determinaron los valores medios de la relación S/N con el objetivo de cuantificar los efectos de los diferentes parámetros y sus niveles. El uso, tanto de la relación S/N como del método de análisis de la varianza (ANOVA), facilita el análisis de los resultados y, por lo tanto, permite llegar a una conclusión rápida, al igual que el análisis estadístico realizado en el capítulo 4. En este trabajo no se han considerado las interacciones entre los factores, la razón es que al haber realizado un DOE por metodología Taguchi, el factorial reducido  $L_9$  no permite determinar dichas interacciones al no disponer de más grados de libertad.

Como ya se comentó anteriormente, la relación S/N expresa la relación entre el valor esperado de la característica estudiada (señal) y la variabilidad de esa característica (ruido). Así pues, cuanto más alto es el valor de la relación S/N, mejor es el rendimiento del sistema (Ec 4.8).

### 5.6.1 Influencia en el rendimiento de eliminación de P

En el Tabla 5-12 se muestran los valores de la relación S/N para el rendimiento de eliminación de P y para el tamaño de partícula de cada experimento.

Tabla 5-12. Relación S/N para el rendimiento de eliminación de P y tamaño de partícula a escala piloto

Nº experimento	Relación S/N para rendimiento eliminación P	Relación S/N para tamaño de partícula
1	39,07	40,06
2	38,51	40,25
3	38,31	43,30
4	39,81	40,53
5	39,63	41,46
6	39,13	42,43
7	39,82	40,38
8	39,40	40,37
9	39,22	41,75

Según la Tabla 5-13, el valor más alto de delta (amplitud del intervalo para las distintas S/Ns de un factor), es el referido a la relación Mg/P, seguido por la relación N/P, tiempo de reacción y caudal de aire. De la misma manera que los resultados obtenidos a escala de laboratorio, esto significa que la relación Mg/P tiene la mayor influencia en el rendimiento de la eliminación P, ya que un cambio en el factor causa un impacto mayor en el rendimiento de eliminación, dando como resultado un mayor rango de la relación S/N. Esta tendencia se puede observar claramente en la Figura 5-17.

Tabla 5-13. Respuesta de las relaciones S/N para el rendimiento de eliminación de P y el tamaño de partícula a escala piloto

Niveles	Rendimiento de eliminación de P				Tamaño de partícula			
	Relación Mg/P	Relación N/P	Caudal de aire (NL/min)	Tiempo reacción (h)	Relación Mg/P	Relación N/P	Caudal de aire (NL/min)	Tiempo reacción (h)
L1	35,60	39,57	39,20	39,31	41,21	40,33	40,95	41,09
L2	39,52	37,76	37,76	37,73	41,48	40,69	40,85	41,02
L3	39,48	37,28	37,65	37,57	40,84	42,50	41,72	41,40
Delta	3,92	2,28	1,55	1,74	0,64	2,17	0,87	0,38
Rango	1	2	4	3	3	1	2	4

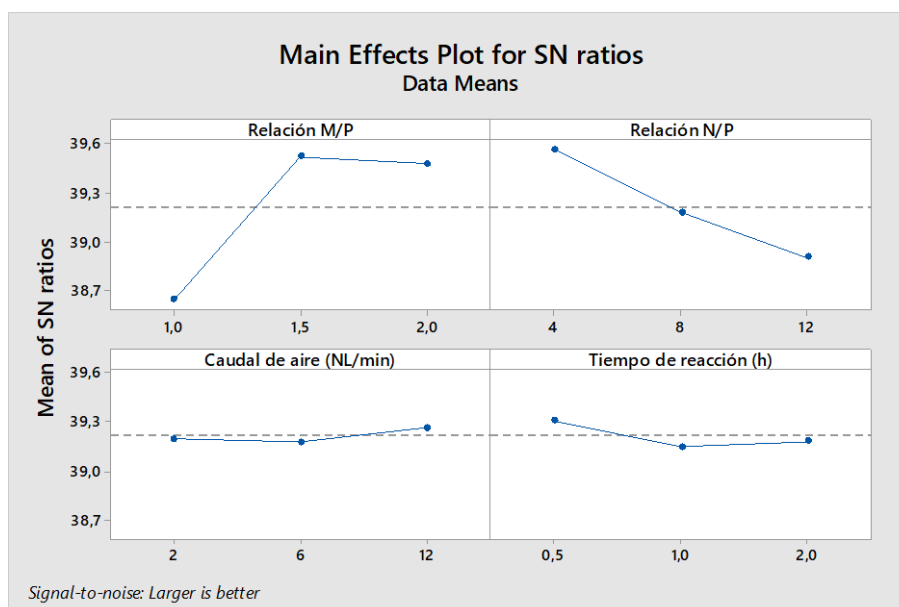


Figura 5-17. Efectos de los parámetros del proceso en el rendimiento de eliminación de P a escala piloto

La reacción de cristalización de la estruvita está influida por varios parámetros, como la concentración inicial de especies de iones en la solución, el caudal de agente fluidizante (velocidad de mezcla), el tiempo de reacción, la temperatura, el pH, la presencia de iones extraños, etc. En el presente capítulo se examinaron algunos de esos factores para evaluar el rendimiento de la eliminación de P mediante la reacción de cristalización de estruvita en un reactor de lecho fluidizado a escala piloto. Según la Tabla 5-8, se han obtenido rendimientos de eliminación de P de hasta el 91 %.

De acuerdo con la estequiometría de la reacción de cristalización de estruvita, 1 mol de Mg reacciona con 1 mol de P y 1 mol de N, por lo que es necesario trabajar con relaciones molares  $Mg/P = 1,0$  o superiores (Li *et al.*, 2019b; Rodrigues *et al.*, 2019). A tenor de lo informado por Lu *et al.* (2017) y Rahaman (2009), hay un aumento de la eficiencia de la eliminación de P por cristalización al aumentar la relación molar  $Mg/P$ . En el presente estudio se ha evaluado la influencia de la relación molar  $Mg/P$  en un rango de entre 1,0 y 2,0. Cuando se utilizó la relación molar  $Mg/P$  de 1,0 (relación estequiométrica), se lograron rendimientos de eliminación de P de hasta el 84 %. Sin embargo, cuando la relación molar  $Mg/P$  aumentó de 1,0 a 1,5 y 2,0; los rendimientos de eliminación de P fueron de hasta el 91 %. Estos resultados están de acuerdo, con lo obtenido por otros autores; según Bhuiyan *et al.* (2008), en reactores FBRs, la relación  $Mg/P$  deja de ser una variable influyente para valores superiores a 2,0; además Wang *et al.* (2018), obtuvieron un rendimiento óptimo de eliminación de P para una relación  $Mg/P$  de 1,5.

Asimismo, se estudió el efecto de la relación molar  $N/P$  en la reacción de cristalización. Para una relación molar  $N/P = 4,0$  se obtuvieron rendimientos de eliminación de P del 91 %, sin embargo, para relaciones molares  $N/P$  más altas, los rendimientos de eliminación de P obtenidos fueron sensiblemente más bajos (hasta el 90% para relaciones  $N/P = 8,0$  y hasta el 88 % para relaciones  $N/P = 12,0$ ). Todo ello está de acuerdo con los resultados reflejados en trabajos anteriores, en los que se refleja un

aumento de la eliminación de P conforme se incrementa la relación N/P (Guadie *et al.*, 2014; Lu *et al.*, 2017).

El efecto positivo del aumento de las concentraciones de reactivos (P y Mg) en el rendimiento de eliminación de P viene dado por la relación directa entre estas concentraciones y el índice de saturación de la reacción. Lógicamente, a medida que aumenta la relación molar Mg/P y disminuye la relación molar N/P, aumentan las concentraciones de Mg y P en la reacción, lo que fomentará que el equilibrio de la reacción favorezca la precipitación de estruvita; todo ello causará un aumento del rendimiento de la reacción y por ende en la recuperación de P. Sin embargo, cabe señalar que, como ya se demostró en el capítulo 4 a escala de laboratorio, un aumento excesivo de la concentración de Mg y P en la reacción puede dar lugar a una sobresaturación que causaría un impedimento en el crecimiento de los cristales y la mayoría de ellos permanecerían en su fase primaria como núcleos (Mullin, 2004). Obviamente, no se desea una situación de sobresaturación en la reacción de cristalización.

En cuanto a la influencia del caudal de aire de fluidización en el rendimiento de eliminación de P, se puede observar que dicho rendimiento ha aumentado a medida que el caudal de aire se ha incrementado de 2 a 12 NL/min. Según Saidou *et al.* (2009), esto puede deberse a que el aire ha influido en la eficacia de la eliminación de P (precipitándose como estruvita) por el aumento de la agitación del medio de reacción, lo que favorece la interacción entre los diferentes reactivos para formar el cristal. Autores como Abarca *et al.*, (2017), concluyen que la eliminación del P aumenta conforme se incrementa la velocidad de fluidización hasta un valor determinado, a partir del cual, la eliminación de P se mantiene o incluso desciende, debido a la pérdida de finos. Por otra parte, cabe señalar que, de todos los parámetros estudiados en este trabajo, el caudal de aire es el que menos influencia tiene en el rendimiento de la reacción (Tarragó *et al.*, 2016; Ye *et al.*, 2016). Por último, es importante destacar que los valores alcanzados en el rendimiento de eliminación de P en el reactor de lecho fluidizado, con caudales de aire entre 2 y 12 NL/min, fueron superiores o similares a los obtenidos por agitación mecánica o magnética (entre 69 % y 82 %) (Ichihashi *et al.*, 2012; Quintana *et al.*, 2008).

Para el estudio de la influencia del tiempo de reacción en la reacción de cristalización, se consideraron 0,5; 1,0 y 2,0 h. Los resultados mostraron un rendimiento de eliminación de P de más del 80 % en la mayoría de los casos. Así pues, el efecto del tiempo de reacción sobre la cristalización fue muy pequeño, especialmente cuando el tiempo de reacción se incrementó de 1,0 a 2,0 h. Estos resultados coinciden con los obtenidos en trabajos anteriores (Lahav *et al.*, 2013; Le Corre *et al.*, 2007b; Liu *et al.*, 2008; Pastor *et al.*, 2010). Según Guadie *et al.* (2013), Shih *et al.* (2017) y Shim *et al.* (2020) el aumento en la eliminación de P mediante la formación estruvita, para tiempos de retención hidráulico (TRH) superiores a 1,0 h fue prácticamente insignificante.

### 5.6.2 Influencia en el tamaño de partícula de la estruvita

Al igual que en el caso del rendimiento de eliminación de P, en la Tabla 5-12 se presenta la cuantificación de la relación S/N para el tamaño de partícula de cada experimento.

Según los valores de S/N, la relación N/P es el factor que mayor efecto tiene sobre el tamaño de partícula, con una influencia mucho mayor que los otros tres; en segundo

lugar, se sitúa el caudal de aire, seguido de la relación Mg/P, con una influencia similar al anterior y por último el tiempo de reacción. En la Figura 5-18 se pueden observar las tendencias en los efectos del tamaño de partícula de los parámetros de operación.

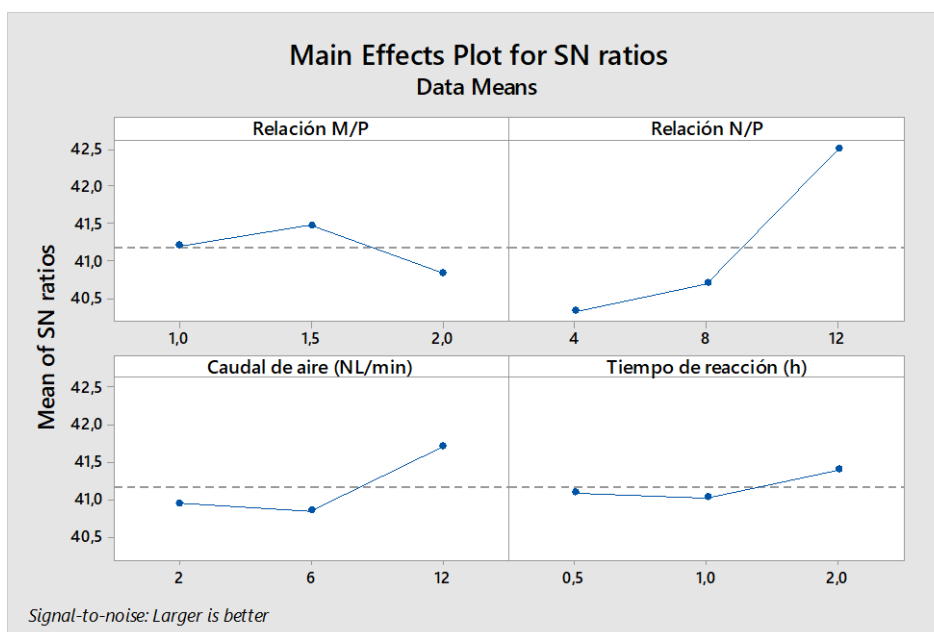


Figura 5-18. Efectos de los parámetros del proceso en el tamaño de partícula de la estruvita a escala piloto

El aumento de la concentración de Mg en las soluciones utilizadas en la experimentación no solo afectó a la cantidad de cristales estruvita obtenidos, sino que también tuvo un efecto significativo en el tamaño de los cristales de los precipitados. A medida que aumenta la concentración de Mg, es decir, la relación Mg/P, el diámetro de partícula es menor, ya que desciende de 146 a 104  $\mu\text{m}$ . Este efecto es muy similar en el caso de que aumente la concentración de P o, dicho de otra manera, descienda la relación N/P. La razón principal de este comportamiento se encuentra, de forma mayoritaria en la influencia de la sobresaturación de la solución. Una mayor sobresaturación, debida a un aumento de la concentración de las especies puestas en juego en la reacción de precipitación de estruvita conduce a tamaños de partículas más pequeños. Esto puede explicarse por la competencia entre la nucleación y el crecimiento de los cristales. Como ya se comentó en el capítulo 4, a una alta sobresaturación la tasa de nucleación es más alta, lo que lleva a la formación de más cristales y, por lo tanto, más pequeños (Mullin, 2004). Según Ronteltap *et al.* (2010), las relaciones iniciales bastante altas de Mg/P en el reactor conducen a condiciones de sobresaturación inicial relativamente altas. Este efecto todavía es más notable en reacciones llevadas a cabo en discontinuo. Además, los tamaños de partícula de este trabajo son muy parecidos a los obtenidos por otros autores como Münch & Barr (2001) o el propio Ronteltap *et al.* (2010), situándose todos ellos en torno a los 100  $\mu\text{m}$ . Por otra parte, Le Corre *et al.* (2006) demostraron que el tamaño de las partículas de estruvita es limitado debido al potencial zeta de ésta. Así, a causa de su potencial zeta negativo, los cristales no se aglomeran, lo que impida que no se formen fácilmente cristales más grandes y, por lo tanto, los tamaños de las partículas que se han obtenido en el desarrollo experimental de este capítulo son los típicos para la precipitación de estruvita.

El diseño del cristalizador ha permitido un control de la velocidad ascendente de aire controlando el caudal de entrada al reactor de ésta. Esto es importante ya que la velocidad ascendente de aire y, por tanto, su caudal, puede influir en el tamaño de las partículas recuperadas en la parte inferior del reactor; de tal manera que solo las partículas más grandes con una velocidad de sedimentación igual o superior a la velocidad de aire ascendente pueden sedimentarse en el fondo del reactor. Los resultados obtenidos muestran que la velocidad ascensional del aire en el reactor está directamente correlacionada con el tamaño de partícula de la estruvita recuperada. Así el tamaño de partícula prácticamente no varía con el caudal de aire de 2 a 6 L/min, y aumenta ligeramente cuando el caudal de aire se incrementa a 12 L/min. En general, un aumento de la velocidad ascensional del aire provocará un aumento de la nucleación y el crecimiento de los cristales, ya que se favorece el mezclamiento de la masa reaccionante. Además, al producirse un movimiento de recirculación constante, debido a que el aire empuja las partículas de cristales alojadas en el fondo, éstas van creciendo a medida que son transportadas a lo largo de todo el reactor y cuando se encuentran en la parte superior del reactor vuelven a caer por gravedad al fondo del reactor. Este fenómeno tiene lugar una y otra vez hasta que el cristal tiene un tamaño determinado y la fuerza impulsora del aire no es suficiente para vencer el peso de cristal y poder elevarlo. Por tanto, se puede admitir que, de forma general, un aumento en el caudal del aire provocará un aumento del tamaño de los cristales. Del mismo modo, caudales de aire altos dan lugar a más colisiones entre los cristales lo que puede provocar un alto nivel de compactación del agregado cristalino (Ye *et al.*, 2016). Por otra parte, hay que tener en cuenta que cuando se trabajan con bajas velocidades ascensionales, el aire podría fluidizar solo una fracción de los cristales, dependiendo del tamaño de éstos, con lo que no se estaría realizando un crecimiento correcto de toda la población disponible de cristales. Los resultados de Tarragó *et al.* (2016) están en consonancia con lo expuesto anteriormente, ya que, en dicho trabajo, se obtuvo un aumento del tamaño de cristales de estruvita (de 100 a 240  $\mu\text{m}$ ) a medida que el caudal de aire aumentó de 1 a 10 L/min. Estos resultados también son congruentes con lo obtenido por Soane *et al.* (2012) o Zamora *et al.* (2017). Por tanto, los resultados obtenidos en el capítulo 5, respecto a la influencia del caudal de aire de fluidización en el tamaño de partícula entran dentro de lo esperado.

Por último, un aumento del tiempo de reacción ha dado lugar, en general, a cristales con tamaños de partícula más grandes. La principal explicación se debe a que, de acuerdo con el comportamiento general de la cinética de crecimiento de cristales de la estruvita y con unas condiciones de reacción que favorecen la saturación; en los primeros minutos de la reacción 5-10 min, se producen los cristales de estruvita y estos crecen muy rápidamente (hasta 50-60  $\mu\text{m}$ ), a partir de ahí los cristales continúan creciendo, pero a un ritmo mucho más lento. El tiempo para que los cristales sigan creciendo o por el contrario dicho crecimiento se detenga y obtenga su tamaño final, depende del tiempo que los cristales estén en la fase metaestable (apartado 2.7.2.1) durante su crecimiento y esto a su vez dependerá índice de saturación de la mezcla reaccionante. Estos resultados están de acuerdo con lo obtenido trabajos previos (Fang *et al.*, 2016; Shim *et al.*, 2020; Tarragó *et al.*, 2016).

Un factor muy decisivo del tamaño de partícula en el que se debe de presentar el producto para utilizarlo como fertilizante, depende de los requerimientos de nutrientes y



estos a su vez estarán influenciados por factores agronómicos como el tipo de cultivo, el tipo de suelo, etc. Si el producto se va a utilizar directamente como fertilizante, se debe de garantizar que la estruvita se presente como un agregado con un tamaño de partícula mínimo. Este tamaño de partícula mínimo vendrá determinado, sobre todo, por la maquinaria agrícola que se utilice para abonar (es decir, el fertilizante tiene que tener un tamaño mínimo para que la máquina pueda dosificarlo en el terreno de cultivo). Además, hay que tener en cuenta que dependiendo del tamaño de partícula del fertilizante puede variar su solubilidad en el binomio suelo-planta y, por tanto, mejorar o empeorar el rendimiento agrícola de dicho fertilizante. En el caso de que las condiciones de fertilización requieran la adición de otros nutrientes deficitarios en la estruvita (como el N o el K), se deberá realizar un blending o mezclado de la estruvita con estos otros nutrientes y, por lo tanto, no será necesario que la estruvita de partida tenga un tamaño de partícula excesivamente grande. Tanto si la estruvita va a utilizarse de forma directa como fertilizante, como si va a ser previamente mezclada con otros nutrientes, puede conseguirse el tamaño adecuado del agregado final por medio de una operación de peletizado.

### 5.6.3 Influencia del pH y temperatura en la pérdida de N en forma de NH<sub>3</sub>

Basándose en los resultados presentados en la Tabla 5-8 y la Tabla 5-9, se demuestra que la temperatura y el pH tenían un efecto significativo en la eliminación del amoníaco. Con un aumento de la temperatura y el pH, se promueve la liberación de N en fase gaseosa en forma de NH<sub>3</sub>. El incremento de la temperatura de 25 a 35 °C y del pH de 9,0 a 10,5 aumenta la pérdida de N del medio de reacción en forma de NH<sub>3</sub> del 30 % al 90 %. Además, el aumento de la temperatura favorece la reacción de cristalización de estruvita, ya que aumenta el coeficiente de difusión molecular del NH<sub>3</sub> en las fases líquida y gaseosa, pero, por otra parte, provoca un aumento significativo de la desorción del NH<sub>3</sub> del agua, lo que a su vez aumenta la transferencia de materia. Los resultados obtenidos se ajustan a lo sugerido por El-Mashad *et al.* (2004) y Huang *et al.* (2017). Según estos autores, el equilibrio entre NH<sub>3</sub> y NH<sub>4</sub><sup>+</sup> en una solución acuosa depende del pH y temperatura de la solución y su concentración puede calcularse según la ecuación propuesta por Perry & Chilton (1973) (Ec 5.7), ya que, la cantidad de NH<sub>3</sub> eliminado de una solución depende principalmente de dos equilibrios termodinámicos: el equilibrio de disociación del amoníaco líquido (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) y el equilibrio amoníaco-gas-líquido.

$$[NH_3] = [NH_4^+] \cdot \left( 1 + \frac{10^{-pH}}{10^{-\left(0.1075 + \frac{2725}{T(K)}\right)}} \right)^{-1} \quad (\text{Ec 5.7})$$

Según la Ec 5.7, para un pH de 10,5 y una temperatura de reacción de 35°C, la pérdida de N en forma de NH<sub>3</sub> gaseoso sería del 96 %, mientras que a un pH de 9,0 y 25°C la pérdida de N en forma de gas NH<sub>3</sub> sería del 36 %. Por tanto, son resultados muy similares a los obtenidos en esta experimentación.

### 5.6.4 Potencial agronómico de la estruvita

Respecto a los resultados obtenidos en el ensayo agronómico, se puede concluir que tanto la cantidad de césped obtenido (rendimiento de cultivo), como la altura de éste son muy similares en cada uno de los 3 sectores del ensayo agronómico (Figura 5-14).



Desde el punto de vista del contenido de nutrientes en el césped, los obtenidos para los dos tipos de estruvita (comercial y experimental), son los que presentan una mayor concentración de nutrientes (N, Mg y P), en detrimento del césped obtenido a partir del fertilizante tradicional. Además, la estruvita comercial es el fertilizante que mejores resultados presenta, pero muy similares a los de la estruvita experimental obtenida en este trabajo.

En lo concerniente a los nutrientes en el suelo, la menor cantidad de estos se presentan en el suelo utilizado en la siembra con fertilizante tradicional. En principio, esto es más beneficioso, puesto que, cuanto menor es la concentración de nutrientes en el suelo, menor posibilidad de contaminación por lixiviación habrá. Pero debido a la baja lixiviación que suelen presentar las estruvitas, se asegura que, aunque la cantidad de nutrientes remanentes en el suelo sean superiores para las estruvitas, estos no se perderán y estarán disponibles en todo momento para que la planta los vaya absorbiendo, según los vaya necesitando. Por otra parte, un resultado muy positivo para la estruvita experimental es que, aunque la concentración de P y Mg es muy superior en el producto de partida, respecto al fertilizante tradicional, la concentración remanente de estos nutrientes en el suelo no es muy superior para el suelo de la estruvita experimental, lo cual significa que la absorción de los nutrientes ha sido mejor para el caso de la estruvita experimental.

Sin embargo, la insignificante diferencia de nutrientes remanentes en el suelo y en el césped para la dos estruvitas, puede dar a entender que la estruvita experimental funciona como fertilizante de liberación lenta de una manera muy parecida a la estruvita comercial, ya que las dos parten prácticamente de la misma concentración de N, Mg y P y para las dos se han conseguido concentraciones de nutrientes similares tanto en el césped como en el suelo. Es decir, el césped absorbe los nutrientes de una forma similar cuando estos provienen de los dos tipos de estruvita.

Por otra parte, cabe destacar que ninguno de los fertilizantes presenta contenido reseñable de PTEs u otros contaminantes que impida su utilización, conforme a la legislación (Real Decreto 506/2013 y sus posteriores modificaciones); con lo que, tanto los suelos como los cultivos se encuentran libres de estos elementos. De acuerdo con Katakai *et al.* (2016), en general, las estruvitas procedentes de residuos agroganaderos (como es el caso de la estruvita experimental), suele tener un contenido más bajo en PTEs que las estruvitas procedentes de aguas residuales de depuradoras (origen de la estruvita comercial).

De acuerdo con Rahamann *et al.* (2011), en el suelo tratado con estruvita, las pérdidas por lixiviación de N son notablemente diferentes en comparación con el suelo tratado con fertilizantes químicos; por ello, en los suelos fertilizados con las estruvitas, el N permanece durante más tiempo almacenado y la planta captará los nutrientes en función de las necesidades. Esto último es la principal virtud de los fertilizantes de liberación lenta (como es el caso de las estruvitas) y, aparte de las bajas pérdidas por lixiviación de N, también está relacionado con la baja solubilidad que posee la estruvita en agua (0,018 g/100 mL a 25 °C, según Le Corre *et al.* (2009)). Según Cabeza *et al.* (2011), en una solución ácida o neutra del suelo, la solubilidad de la estruvita es similar a la del fertilizante convencional de P. Esto implica que, en condiciones de suelo ácido y neutro, la estruvita tendría un efecto de fertilización similar al del fertilizante químico; sin

embargo, en suelos alcalinos (en los que el uso de fosfato tradicional no es adecuado debido a su baja solubilidad), la estruvita es más soluble, lo que hace que se recomiende como fertilizante.

Además, es importante destacar que, la alta absorción de P por parte de la planta se debe a que, la aplicación de la estruvita aumenta la absorción de P, respecto al fertilizante tradicional, ya que, el Mg presente en la estruvita tiene un efecto sinérgico en la absorción de P (Bastida *et al.*, 2019; González-Ponce *et al.*, 2009; Lustosa Filho *et al.*, 2017). Es importante destacar que el Mg es parte de la molécula de clorofila, que es esencial para la fotosíntesis y por lo tanto para el crecimiento de las plantas. Así pues, el precio de venta de la estruvita podría ser incluso más alto que el de los fertilizantes de fosfato simple, aumentando su viabilidad económica.

Un dato a tener muy en cuenta es la elevada cantidad de Mg que persiste en el suelo. Gell *et al.* (2011) estudiaron la acumulación de Mg en el suelo por la aplicación de estruvita a largo plazo, obteniendo, en un ensayo de campo, una variación de la relación Ca/Mg de 4 a 2. Según Kubov *et al.* (2019), Rosanoff *et al.* (2016) y Schulte & Kelling (2004), la relación Ca/Mg en el suelo puede variar de 0,5 a 20, para no afectar al rendimiento de los cultivos; cuando la concentración de Mg en el suelo llega a ser mucho más alta que la de Ca, puede afectar a la conductividad hidráulica, influyendo negativamente en el rendimiento de los cultivos. Por tanto, el desequilibrio en la relación Ca/Mg es motivo de preocupación, ya que la absorción de Ca por las plantas se ve comprometida, lo que resulta en una deficiencia de Ca en las plantas (Stevens *et al.*, 2005). En el caso de este estudio las relaciones másicas Ca/Mg en los tres suelos son: 1,08 para el suelo abonado con fertilizante tradicional; 1,55 para el suelo de la estruvita comercial y 1,01 para el suelo de la estruvita comercial, por lo tanto, aunque la cantidad de Mg es muy parecida a la de Ca en todos los casos, el rendimiento del cultivo no se verá afectado.

Por lo tanto, se puede concluir que la estruvita experimental presenta un buen comportamiento agronómico (parecido al de otros fertilizantes de similares características que hoy en día hay en el mercado) y que puede recomendarse su uso como biofertilizante de liberación lenta. Aunque es necesario analizar el escenario en el que se quiere utilizar la estruvita (tipo de suelo, tipo de cultivo, climatología), ya que en ocasiones puede resultar un cultivo deficitario en nutrientes como el N o el K y en esos casos habrá que utilizarla mezclada mediante blending con otros componentes con poder fertilizante y que aporten los nutrientes necesarios que la estruvita no es capaz de facilitar.

Finalmente señalar que los resultados y conclusiones obtenidas en el ensayo agronómico se encuentran en la línea de trabajos realizados por otros autores con cultivos similares. De forma general, la fertilización mediante estruvita iguala o incluso mejora los efectos de los fertilizantes fosfatados tradicionales (Achat *et al.*, 2014; Ahmed *et al.*, 2018; Bonvin *et al.*, 2015; Reza *et al.*, 2019; Szymańska *et al.*, 2019).

## 5.7 Conclusiones

Como continuación a la experimentación realizada en el capítulo 4, en el presente capítulo se ha realizado un estudio de la influencia de los principales parámetros de

operación en la reacción de cristalización de estruvita a partir de digestato procedente de la DA del purín de cerdo a nivel de piloto.

Así, se ha llevado a cabo un desarrollo experimental en un reactor de lecho fluidizado de 50 L y, partiendo de los resultados y conclusiones obtenidas en el capítulo anterior, se han seleccionado como parámetros objetos de estudio la concentración de Mg, la concentración de P, el caudal de agente fluidizante y el tiempo de reacción. Como pH y temperatura se han seleccionado 9,0 y 25 °C para todas las experiencias y como fuente de Mg se ha utilizado  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ .

Para cada uno de los 4 factores estudiados se seleccionaron 3 niveles y para llevar a cabo la definición del diseño de experimentos se aplicó la metodología Taguchi, obteniendo un factorial reducido  $L_9$ .

En cuanto a los resultados arrojados por el análisis estadístico asociado al diseño de experimentos, se concluye que, al igual que sucedía para los experimentos realizados a escala de laboratorio, las concentraciones de Mg y P en el medio de reacción son los parámetros que más influyen en el rendimiento de la reacción de cristalización de la estruvita. Por tanto, cuanto mayor sean las concentraciones de Mg y P, mayor será el rendimiento de eliminación de P; aunque no hay que olvidar que, los valores muy elevados de estas concentraciones favorecerán el fenómeno de sobresaturación, el cual provocará una disminución del tamaño de las partículas de los cristales y, por lo tanto, del rendimiento de la reacción. Así pues, los niveles óptimos de la relación Mg/P y de la relación N/P son 1,5 y 4,0 respectivamente.

Por otra parte, el caudal de aire del agente fluidizante es el parámetro que menos influye en el rendimiento de la reacción. Por lo tanto, unos caudales de aire moderados serían suficientes para un desarrollo correcto de la reacción de cristalización de estruvita. Es necesario tener un caudal de aire mínimo para producir la fluidización y favorecer el contacto y mezcla de la masa reaccionante, pero intentando evitar fenómenos de arrastre de finos, que supongan una pérdida de cristales en las fases iniciales de su crecimiento, debido a una velocidad de fluidización excesivamente alta.

Respecto al tiempo de reacción, este también tiene una influencia menor en la reacción de cristalización, dentro del rango de estudio (entre 0,5 y 2,0 horas). Por lo tanto, tiempos de reacción de entre 0,5 y 1,0 horas son suficientes para lograr altos rendimientos de reacción.

En lo que respecta al tamaño de los cristales, además de la mencionada influencia negativa que pueden causar las concentraciones de Mg y P, debido al fenómeno de una excesiva sobresaturación, el aumento del tiempo de reacción contribuye positivamente al incremento de tamaño de partícula, ya que, según la cinética del cristal, este va aumentando de tamaño con el transcurso del tiempo, si bien es cierto que las partículas crecen muy rápido en los primeros minutos de reacción y posteriormente este aumento es mucho más lento, no habiendo casi diferencias de tamaño entre los cristales obtenidos después de 1,0 h de reacción y los obtenidos después de 2,0 h. Además, el caudal de aire introducido en el reactor de lecho fluidizado también ejercerá un efecto positivo en el tamaño de partícula, de tal manera, que el aumento del caudal favorecerá el obtener partículas más grandes; no obstante, el incremento excesivo del caudal de aire puede producir el arrastre de los finos o núcleos de cristal que se están formando e

impedir que estos crezcan de forma correcta, teniendo una población media de cristales con un tamaño de partícula inferior.

En relación a la influencia del tipo de reactor en la reacción de cristalización de estruvita a una escala representativa, se puede concluir que en los reactores de lecho fluidizado se suelen obtener resultados similares (rendimientos de eliminación de P) que en los reactores de agitación mecánica.

Por otro lado, es importante destacar que, gracias al estudio realizado en este capítulo, los valores altos de pH y temperatura de reacción favorecen el aumento del rendimiento de la reacción, pero también se obtiene un aumento de la pérdida de N en forma de NH<sub>3</sub> gas (debido al desplazamiento del equilibrio de NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/NH<sub>3</sub>). Por lo que, no es recomendable trabajar con temperaturas de reacción superiores a 25-30 °C o valores de pH de 9,0-9,5.

Por último, se ha demostrado el potencial agronómico de la estruvita obtenida en estos experimentos, gracias a ensayos de campo para el crecimiento de césped. En estos ensayos los resultados obtenidos para la estruvita han sido muy similares a los obtenidos para una estruvita comercial y considerablemente mejores a los obtenidos para un fertilizante tradicional.

Como conclusión, se puede afirmar que se ha demostrado la viabilidad técnica, a una escala lo suficientemente representativa, de la precipitación de estruvita como tecnología de recuperación de nutrientes de residuos agroganaderos y su potencial como biofertilizante de liberación lenta. Por tanto, se debe llevar a cabo una evaluación técnico-económica, que pueda confirmar la rentabilidad del proceso a una escala industrial. Dicha evaluación será el principal objetivo a abordar en el capítulo 6 de este trabajo.

## 5.8 Referencias bibliográficas

- Abarca, R. R. M., Pusta Jr, R. S., Labad, R. B., Andit, J. L. A., Rejas, C. M., de Luna, M. D. G., & Lu, M. C. (2017). Effect of upflow velocity on nutrient recovery from swine wastewater by fluidized bed struvite crystallization. In *Chemistry and Water* (pp. 511-518). Elsevier.
- Achat, D. L., Sperandio, M., Daumer, M. L., Santellani, A. C., Prud'Homme, L., Akhtar, M., & Morel, C. (2014). Plant-availability of phosphorus recycled from pig manures and dairy effluents as assessed by isotopic labeling techniques. *Geoderma*, 232, 24-33.
- Adnan, A., Dastur, M., Mavinic, D. S., & Koch, F. A. (2004). Preliminary investigation into factors affecting controlled struvite crystallization at the bench scale. *Journal of Environmental Engineering and Science*, 3(3), 195-202.
- Ahmed, N., Shim, S., Won, S., & Ra, C. (2018). Struvite recovered from various types of wastewaters: Characteristics, soil leaching behaviour, and plant growth. *Land Degradation & Development*, 29(9), 2864-2879.
- Bastida, F., Jehmlich, N., Martínez-Navarro, J., Bayona, V., García, C., & Moreno, J. L. (2019). The effects of struvite and sewage sludge on plant yield and the microbial community of a semiarid Mediterranean soil. *Geoderma*, 337, 1051-1057.

- Battistoni, P., De Angelis, A., Prisciandaro, M., Boccadoro, R., & Bolzonella, D. (2002). P removal from anaerobic supernatants by struvite crystallization: long term validation and process modelling. *Water Research*, 36(8), 1927-1938.
- Bhuiyan, M. I. H., Mavinic, D. S., & Koch, F. A. (2008). Phosphorus recovery from wastewater through struvite formation in fluidized bed reactors: a sustainable approach. *Water Science and Technology*, 57(2), 175-181.
- Bonvin, C., Etter, B., Udert, K. M., Frossard, E., Nanzer, S., Tamburini, F., & Oberson, A. (2015). Plant uptake of phosphorus and nitrogen recycled from synthetic source-separated urine. *Ambio*, 44(2), 217-227.
- Cabeza, R., Steingrobe, B., Römer, W., & Claassen, N. (2011). Effectiveness of recycled P products as P fertilizers, as evaluated in pot experiments. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 91(2), 173.
- Capdevielle, A., Sýkorová, E., Biscans, B., Béline, F., & Daumer, M. L. (2013). Optimization of struvite precipitation in synthetic biologically treated swine wastewater—Determination of the optimal process parameters. *Journal of Hazardous Materials*, 244, 357-369.
- Desmidt, E., Ghyselbrecht, K., Zhang, Y., Pinoy, L., Van der Bruggen, B., Verstraete, W., ... & Meesschaert, B. (2015). Global phosphorus scarcity and full-scale P-recovery techniques: a review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 45(4), 336-384.
- El-Mashad, H. M., Zeeman, G., Van Loon, W. K., Bot, G. P., & Lettinga, G. (2004). Effect of temperature and temperature fluctuation on thermophilic anaerobic digestion of cattle manure. *Bioresource Technology*, 95(2), 191-201.
- Fang, C., Zhang, T., Jiang, R., & Ohtake, H. (2016). Phosphate enhance recovery from wastewater by mechanism analysis and optimization of struvite settleability in fluidized bed reactor. *Scientific Reports*, 6, 32215.
- Fattah, K. P. (2012). Assessing struvite formation potential at wastewater treatment plants. *International Journal of Environmental Science and Development*, 3(6), 548.
- Fattah, K. P., Mavinic, D. S., & Koch, F. A. (2012). Influence of process parameters on the characteristics of struvite pellets. *Journal of Environmental Engineering*, 138(12), 1200-1209.
- Fromberg, M., Pawlik, M., & Mavinic, D. S. (2020). Induction time and zeta potential study of nucleating and growing struvite crystals for phosphorus recovery improvements within fluidized bed reactors. *Powder Technology*, 360, 715-730.
- Gell, K., De Ruijter, F. J., Kuntke, P., De Graaff, M., & Smit, A. L. (2011). Safety and effectiveness of struvite from black water and urine as a phosphorus fertilizer. *Journal of Agricultural Science*, 3(3), 67.
- González-Ponce, R., López-de-Sá, E. G., & Plaza, C. (2009). Lettuce response to phosphorus fertilization with struvite recovered from municipal wastewater. *HortScience*, 44(2), 426-430.
- Guadie, A., Xia, S., Jiang, W., Zhou, L., Zhang, Z., Hermanowicz, S. W., ... & Shen, S. (2014). Enhanced struvite recovery from wastewater using a novel cone-inserted fluidized bed reactor. *Journal of Environmental Sciences*, 26(4), 60469-6.

- Guadie, A., Xia, S., Zhang, Z., Guo, W., Ngo, H. H., & Hermanowicz, S. W. (2013). Simultaneous removal of phosphorus and nitrogen from sewage using a novel combo system of fluidized bed reactor–membrane bioreactor (FBR–MBR). *Bioresource Technology*, 149, 276-285.
- Huang, H., Guo, G., Zhang, P., Zhang, D., Liu, J., & Tang, S. (2017). Feasibility of physicochemical recovery of nutrients from swine wastewater: evaluation of three kinds of magnesium sources. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 70, 209-218.
- Ichihashi, O., & Hirooka, K. (2012). Removal and recovery of phosphorus as struvite from swine wastewater using microbial fuel cell. *Bioresource Technology*, 114, 303-307.
- Kataki, S., West, H., Clarke, M., & Baruah, D. C. (2016). Phosphorus recovery as struvite: Recent concerns for use of seed, alternative Mg source, nitrogen conservation and fertilizer potential. *Resources, Conservation and Recycling*, 107, 142-156.
- Kubov, M., Schieber, B., & Janík, R. (2019). Seasonal dynamics of macronutrients in aboveground biomass of two herb-layer species in a beech forest. *Biologia*, 74(11), 1415-1424.
- Lahav, O., Telzhensky, M., Zewuhn, A., Gendel, Y., Gerth, J., Calmano, W., & Birnhack, L. (2013). Struvite recovery from municipal-wastewater sludge centrifuge supernatant using seawater NF concentrate as a cheap Mg (II) source. *Separation and Purification Technology*, 108, 103-110.
- Le Corre, K. S., Valsami-Jones, E., Hobbs, P., Jefferson, B., & Parsons, S. A. (2007a). Struvite crystallisation and recovery using a stainless steel structure as a seed material. *Water Research*, 41(11), 2449-2456.
- Le Corre, K. S., Valsami-Jones, E., Hobbs, P., & Parsons, S. A. (2007b). Impact of reactor operation on success of struvite precipitation from synthetic liquors. *Environmental Technology*, 28(11), 1245-1256
- Le Corre, K. S., Valsami-Jones, E., Hobbs, P., & Parsons, S. A. (2009). Phosphorus recovery from wastewater by struvite crystallization: A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 39(6), 433-477.
- Li, B., Boiarkina, I., Yu, W., Huang, H. M., Munir, T., Wang, G. Q., & Young, B. R. (2019a). Phosphorous recovery through struvite crystallization: challenges for future design. *Science of the Total Environment*, 648, 1244-1256.
- Li, B., Huang, H. M., Boiarkina, I., Yu, W., Huang, Y. F., Wang, G. Q., & Young, B. R. (2019b). Phosphorus recovery through struvite crystallisation: Recent developments in the understanding of operational factors. *Journal of Environmental Management*, 248, 109254.
- Liu, Z., Zhao, Q., Lee, D. J., & Yang, N. (2008). Enhancing phosphorus recovery by a new internal recycle seeding MAP reactor. *Bioresource Technology*, 99(14), 6488-6493.
- Loughheed, T. (2011). Phosphorus recovery: new approaches to extending the life cycle. *Environmental Health Perspectives*, 119(7), 302-305.
- Lu, B., Xu, J., Zhang, M., Pang, W., & Xie, L. (2017). Phosphorus removal and recovery from wastewater by highly efficient struvite crystallization in an improved

- fluidized bed reactor. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 34(11), 2879-2885.
- Lustosa Filho, J. F., Penido, E. S., Castro, P. P., Silva, C. A., & Melo, L. C. (2017). Co-pyrolysis of poultry litter and phosphate and magnesium generates alternative slow-release fertilizer suitable for tropical soils. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5(10), 9043-9052.
  - Meesschaert, B. (2015). Global phosphorus scarcity and full-scale P-recovery techniques: a review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 45(4), 336-384.
  - Mehta, C. M., & Batstone, D. J. (2013). Nucleation and growth kinetics of struvite crystallization. *Water Research*, 47(8), 2890-2900.
  - Mullin, J. W. (2004). *Crystallization*. Elsevier.
  - Münch, E. V., & Barr, K. (2001). Controlled struvite crystallisation for removing phosphorus from anaerobic digester sidestreams. *Water Research*, 35(1), 151-159.
  - Pastor, L., Mangin, D., Ferrer, J., & Seco, A. (2010). Struvite formation from the supernatants of an anaerobic digestion pilot plant. *Bioresource Technology*, 101(1), 118-125.
  - Perry, R.H. & Chilton, C.H. (1973). *Chemical Engineers Handbook*, fifth ed. McGraw-Hill, New York, USA
  - Quintana, M., Colmenarejo, M. F., Barrera, J., Sánchez, E., García, G., Travieso, L., & Borja, R. (2008). Removal of phosphorus through struvite precipitation using a by-product of magnesium oxide production (BMP): Effect of the mode of BMP preparation. *Chemical Engineering Journal*, 136(2-3), 204-209.
  - Rahman, M. M., Liu, Y., Kwag, J. H., & Ra, C. (2011). Recovery of struvite from animal wastewater and its nutrient leaching loss in soil. *Journal of Hazardous Materials*, 186(2-3), 2026-2030.
  - Rahaman, M. (2009). *Phosphorus recovery from wastewater through struvite crystallization in a fluidized bed reactor: Kinetics, hydrodynamics and performance* (Doctoral dissertation, University of British Columbia).
  - Rahman, M. M., Salleh, M. A. M., Rashid, U., Ahsan, A., Hossain, M. M., & Ra, C. S. (2014). Production of slow release crystal fertilizer from wastewaters through struvite crystallization—A review. *Arabian Journal of Chemistry*, 7(1), 139-155.
  - Reza, A., Shim, S., Kim, S., Ahmed, N., Won, S., & Ra, C. (2019). Nutrient Leaching Loss of Pre-Treated Struvite and Its Application in Sudan Grass Cultivation as an Eco-Friendly and Sustainable Fertilizer Source. *Sustainability*, 11(15), 4204.
  - Ronteltap, M., Maurer, M., Hausherr, R., & Gujer, W. (2010). Struvite precipitation from urine—influencing factors on particle size. *Water Research*, 44(6), 2038-2046.
  - Rodrigues, D. M., do Amaral Fragoso, R., Carvalho, A. P., Hein, T., & Guerreiro de Brito, A. (2019). Recovery of phosphates as struvite from urine-diverting toilets: optimization of pH, Mg: PO<sub>4</sub> ratio and contact time to improve precipitation yield and crystal morphology. *Water Science and Technology*, 80(7), 1276-1286.

- Rosanoff, A., Capron, E., Barak, P., Mathews, B., & Nielsen, F. (2016). Edible plant tissue and soil calcium: magnesium ratios: data too sparse to assess implications for human health. *Crop and Pasture Science*, 66(12), 1265-1277.
- Saidou, H., Korchef, A., Moussa, S. B., & Amor, M. B. (2009). Struvite precipitation by the dissolved CO<sub>2</sub> degasification technique: Impact of the airflow rate and pH. *Chemosphere*, 74(2), 338-343.
- Schneider, P. A., Wallace, J. W., & Tickle, J. C. (2013). Modelling and dynamic simulation of struvite precipitation from source-separated urine. *Water Science and Technology*, 67(12), 2724-2732.
- Schulte, E. E., & Kelling, K. A. (2004). *Soil Calcium to Magnesium Ratios--should You be Concerned?* University of Wisconsin--Extension.
- Shim, S., Won, S., Reza, A., Kim, S., Ahmed, N., & Ra, C. (2020). Design and Optimization of Fluidized Bed Reactor Operating Conditions for Struvite Recovery Process from Swine Wastewater. *Processes*, 8(4), 422.
- Soare, A., Lakerveld, R., van Royen, J., Zocchi, G., Stankiewicz, A. I., & Kramer, H. J. (2012). Minimization of attrition and breakage in an airlift crystallizer. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51(33), 10895-10909.
- Stevens, G., Gladbach, T., Motavalli, P., & Dunn, D. (2005). Soil calcium: magnesium ratios and lime recommendations for cotton. *Journal of Cotton Science*.
- Szymańska, M., Szara, E., Wąs, A., Sosulski, T., van Pruissen, G. W., & Cornelissen, R. L. (2019). Struvite—An Innovative Fertilizer from Anaerobic Digestate Produced in a Bio-Refinery. *Energies*, 12(2), 296.
- Tarragó, E., Puig, S., Rusalleda, M., Balaguer, M. D., & Colprim, J. (2016). Controlling struvite particles' size using the up-flow velocity. *Chemical Engineering Journal*, 302, 819-827.
- Uysal, A., & Kuru, B. (2013). Examination of nutrient removal from anaerobic effluent of the dairy processing industry by struvite precipitation using the response surface methodology. *Fresenius Environmental Bulletin*, 22(5), 1380-1387.
- Wang, J., Ye, X., Zhang, Z., Ye, Z. L., & Chen, S. (2018). Selection of cost-effective magnesium sources for fluidized struvite crystallization. *Journal of Environmental Sciences*, 70, 144-153.
- Xu, K., Ge, L., & Wang, C. (2019). Effect of upflow velocity on the performance of a fluidized bed reactor to remove phosphate from simulated swine wastewater. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 140, 78-83.
- Ye, Z. L., Chen, S. H., Wang, S. M., Lin, L. F., Yan, Y. J., Zhang, Z. J., & Chen, J. S. (2010). Phosphorus recovery from synthetic swine wastewater by chemical precipitation using response surface methodology. *Journal of Hazardous Materials*, 176(1-3), 1083-1088.
- Ye, Z., Shen, Y., Ye, X., Zhang, Z., Chen, S., & Shi, J. (2014). Phosphorus recovery from wastewater by struvite crystallization: Property of aggregates. *Journal of Environmental Sciences*, 26(5), 991-1000.
- Ye, X., Ye, Z. L., Lou, Y., Pan, S., Wang, X., Wang, M. K., & Chen, S. (2016). A comprehensive understanding of saturation index and upflow velocity in a pilot-



- scale fluidized bed reactor for struvite recovery from swine wastewater. *Powder Technology*, 295, 16-26.
- Zamora, P., Georgieva, T., Salcedo, I., Elzinga, N., Kuntke, P., & Buisman, C. J. (2017). Long-term operation of a pilot-scale reactor for phosphorus recovery as struvite from source-separated urine. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 92(5), 1035-1045.



**6 ESTUDIO DEL  
PRETRATAMIENTO DEL  
DIGESTATO PROCEDENTE DEL  
PURÍN DE CERDO PARA SU  
POSTERIOR VALORIZACIÓN  
MEDIANTE ESTRUVITA**

---



## Contenido

6 ESTUDIO DEL PRETRATAMIENTO DEL DIGESTATO PROCEDENTE DEL PURÍN DE CERDO PARA SU POSTERIOR VALORIZACIÓN MEDIANTE ESTRUVITA	191
6.1 Resumen .....	195
6.2 Introducción .....	196
6.3 Materiales y métodos.....	197
6.3.1 Metodología y dispositivo experimental .....	197
6.3.2 Análisis .....	200
6.4 Diseño de experimentos .....	200
6.5 Resultados .....	202
6.5.1 Estudio del pretratamiento ácido.....	203
6.5.2 Estudio de la influencia del pretratamiento ácido en la recuperación de fósforo por precipitación de estruvita y fosfato de calcio .....	205
6.6 Discusión de resultados.....	206
6.7 Conclusiones .....	208
6.8 Referencias bibliográficas.....	209



## 6.1 Resumen

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en el capítulo 5, es evidente el potencial de la precipitación en forma de estruvita como método de recuperación de nitrógeno y fósforo del digestato procedente del purín de cerdo. No obstante, aunque estos resultados son bastante prometedores desde el punto de vista técnico, hasta ahora no se ha abordado el posible potencial de la tecnología desde un punto de vista económico. Por tanto, es necesario tener en cuenta la optimización de los factores más influyentes en el proceso, no solo técnicamente sino también económicamente.

De acuerdo con los resultados obtenidos en el capítulo 4 y en el capítulo 5 de este trabajo (apartados 4.7 y 5.6.4), los dos parámetros con mayor importancia en la reacción de cristalización de estruvita son las concentraciones de magnesio y fósforo. Como se ya ha comentado a lo largo de este trabajo, la concentración de magnesio está definida por la estequiometría de la reacción y a su vez por el exceso de reactivo con el que se quiera trabajar, con lo que dicha concentración es dependiente de la concentración de fósforo. En cambio, la concentración de fósforo es intrínseca al residuo utilizado como materia prima (en este caso digestato). Los residuos agroganaderos, y el digestato procedente del purín de cerdo en particular, no suelen ser muy homogéneos en sus características, con lo que la concentración de fósforo que contenga el digestato variará en función del proceso de digestión anaerobia, de la estacionalidad, de la dieta y tipo de animal que genera el purín, etc. No obstante, lo que sí suele cumplirse en la mayoría de las ocasiones es que una parte importante de la concentración de fósforo que contiene el digestato y/o el purín de cerdo se encuentra en la fracción sólida de éste (ver Tabla 2-1 del apartado 2.6.3). El problema es que es necesario eliminar dicha fracción antes del proceso de cristalización para facilitar la reacción, con lo que se pierde una gran cantidad de fósforo antes de llevar a cabo la reacción de cristalización. Por tanto, es necesario estudiar posibles procesos de pretratamiento del digestato que permitan recuperar en la fracción líquida, el fósforo contenido en la fracción sólida, dando lugar a un aumento considerable de la concentración inicial de fósforo disponible para la precipitación de estruvita, redundando todo ello en la rentabilidad económica del proceso.

Por tal razón, en este capítulo se evaluó la liberación del fósforo contenido en la fracción sólida del digestato obtenido a partir de la digestión anaerobia del purín de cerdo, mediante un proceso de acidificación. El objetivo de esta acidificación fue aumentar la cantidad de P disponible en la fracción líquida del digestato y posteriormente recuperarlo por precipitación química en forma de estruvita. Los experimentos se llevaron a cabo en discontinuo y a escala de laboratorio. Como parámetros objeto de estudio se seleccionaron el pH al que se llevó a cabo el tratamiento ácido de la fracción del digestato, y el tiempo de almacenamiento del propio digestato.

Se estudiaron dos muestras de digestato (una fresca y otra vieja) y se trataron añadiendo varias cantidades de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) a las diferentes fracciones del digestato (digestato crudo, fracción sólida y fracción líquida). Aunque a priori, lo interesante es estudiar el efecto de ácido sobre el digestato crudo, es necesario estudiar el impacto del ácido sobre las dos fases por separado para ver cómo resultan afectadas por éste. En el caso del digestato crudo, se obtuvieron liberaciones de fósforo superiores al 95 % para un pH de 4,0. En la última parte del experimento se determinó la influencia del pretratamiento con ácido en el rendimiento de la reacción de recuperación de fósforo

en forma de estruvita y en forma de fosfato de calcio ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ), obteniéndose mejoras en el rendimiento de la reacción de hasta el 15 % para la estruvita, incrementándose también en 7,5 veces la cantidad de P disponible en la fracción líquida del digestato.

Una parte importante del trabajo experimental que compone este capítulo, se realizó durante una estancia doctoral, que el propio doctorando llevó a cabo en 2018 en el Ecochem Research Group perteneciente al Department of Green Chemistry and Technology de la Ghent University, bajo la tutela del Profesor Doctor Erik Meers.

La experimentación realizada en este capítulo se presentó como contribución oral en el congreso “Heraklion 2019. 7th International Conference on Sustainable Solid Waste Management” y fue seleccionada como candidata a publicación en la revista “Environmental Science and Pollution Research”. En la actualidad está siendo sometida a proceso de revisión por pares en dicha revista para su publicación:

- Corona, F., Hidalgo, D., Martín-Marroquín, J.M, Meers, E. Study of pig manure digestate pre-treatment for subsequent valorisation by struvite.

## 6.2 Introducción

La precipitación de estruvita está a la vanguardia de las tecnologías de recuperación de P y N de residuos agroganaderos. En los procesos de precipitación, los nutrientes se recuperan mediante una reacción química gracias al fenómeno de cristalización.

En países como Dinamarca, Bélgica, Países Bajos y Alemania ya se han establecido autorizaciones especiales para el uso de estruvita como fertilizante recuperado de las aguas residuales.

El principal impedimento para la recuperación de P en forma de estruvita se debe a que, por lo general, la fracción sólida de los residuos ganaderos tiene una parte importante de P. Según Guilayn *et al.* (2019), entre el 30 y el 80 % de la cantidad total de P procedente del digestato del purín de cerdo se puede encontrar en la fracción sólida (ver apartado 2.6.3). Para que este P participe en la reacción de precipitación, debe ser recuperado previamente en la fracción líquida (como P inorgánico soluble). Por lo tanto, es necesario llevar a cabo algún tratamiento previo a la reacción de cristalización de la estruvita.

Los pretratamientos pueden consistir en tratamientos térmicos (modificación de la temperatura), tratamientos ácidos (modificación del pH) o el uso de aditivos químicos (adición de ácido etilendiaminotetraacético o EDTA) (Latif *et al.*, 2015). Sin embargo, el tratamiento térmico presenta altos costes energéticos y el EDTA tiene un precio elevado (0,90 €/kg). Por lo tanto, el tratamiento con ácido, a priori, sería la mejor alternativa como pretratamiento para la liberación de P (Zhang *et al.*, 2010).

La acidificación del digestato puede lograrse mediante un tratamiento químico (adición de ácido) o mediante procesos biológicos como la acidificación biológica. El tratamiento biológico se descartó, ya que sus tiempos de operación son mucho más largos que los del tratamiento químico. El tratamiento químico se lleva a cabo en minutos mientras que el tratamiento biológico requiere días de operación (Guilayn *et al.*, 2017).



Si bien no existen muchos estudios de pretratamiento ácido al digestato del purín de cerdo aparte del realizado por Schoumans *et al.* (2014), se tiene la referencia de Ottosen *et al.* (2013), quienes informaron de un incremento de la concentración de P en la fracción líquida del 20 al 75 %, sometiendo fangos deshidratados a un tratamiento ácido. Por otro lado, Latif *et al.* (2015) sometieron fangos activados a un tratamiento ácido (pH inferior a 5,7) obteniendo 3,6 veces más liberación de P que en condiciones normales (pH 7,7).

Por lo tanto, el principal objetivo de este capítulo es determinar la viabilidad de un pretratamiento ácido como medio para liberar el P contenido en el sólido de residuo ganadero (digestato obtenido de la DA del purín de cerdo), con el fin de mejorar no solo el rendimiento técnico del proceso de precipitación de P, sino también su rentabilidad económica.

## 6.3 Materiales y métodos

### 6.3.1 Metodología y dispositivo experimental

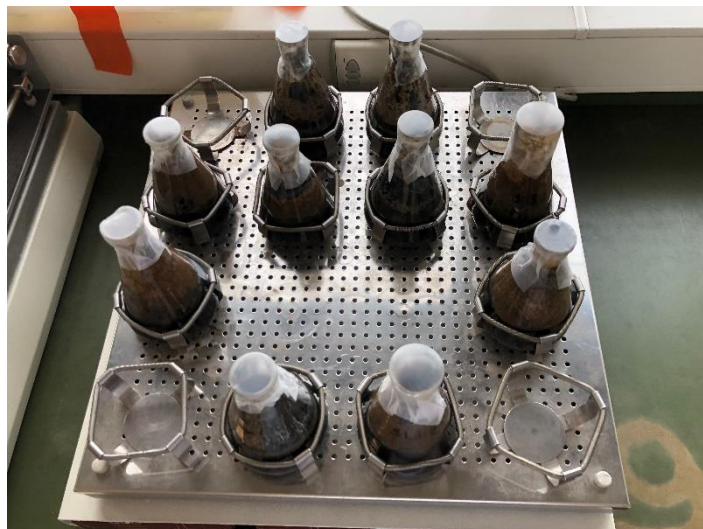
Los experimentos para el estudio del pretratamiento ácido se llevaron a cabo utilizando reactores discontinuos de tanque agitado (BSTR) de 250 mL de volumen. En cada uno de los reactores se añadieron 100 mL de la materia prima correspondiente (digestato crudo, fracción sólida de digestato o fracción líquida de digestato) y la cantidad requerida de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en cada caso. Todas las pruebas se realizaron por duplicado y en los resultados se desecharon los valores atípicos, repitiéndose el ensayo cuando aparecían.

Antes de la experimentación se realizó una caracterización inicial de cada digestato (Tabla 6-1).

Tabla 6-1. Caracterización inicial para el digestato fresco y el digestato viejo

<b>Tipo de digestato</b>	<b>[P] inicial (mg/L)</b>	<b>pH</b>	<b>Fracción sólida (%p/p)</b>
<b>Digestato fresco</b>	2098,83	8,15-8,25	38,29-40,69
<b>Digestato viejo</b>	181,12	8,04-8,05	3,64-17,87

En el caso del digestato crudo utilizado como materia prima, se introdujeron muestras de 100 mL en reactores de 250 mL. A cada uno de los reactores se le añadió la cantidad necesaria de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> para reducir el nivel de pH hasta 7,0; 6,0; 5,0 ó 4,0. Las muestras se agitaron a 500 rpm) en un agitador multipuesto y se dejaron reaccionar durante una hora (Figura 6-1). La separación se logró por centrifugación a 5.000 rpm durante 10 minutos. Finalmente, se analizó la fracción líquida obtenida por centrifugación para determinar la cantidad de P presente en la fracción.



*Figura 6-1. Agitador multipuesto con las muestras experimentales*

En las pruebas con la fracción sólida del digestato, en primer lugar, el digestato crudo se centrifugó durante 10 minutos y a 5.000 rpm, y la fracción sólida se recogió y se secó en estufa durante 48 horas a 105 °C (Figura 6-2). Posteriormente, en cada reactor de 250 mL se disolvió 1 g de fracción sólida seca con 100 mL de agua desionizada. En cada caso se adicionó a la solución acuosa la cantidad necesaria de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Finalmente, las muestras se dejaron reaccionar durante 1 hora con una agitación de 500 rpm en un agitador multipuesto. Las fracciones sólidas y líquidas se separaron por centrifugación (5.000 rpm y 10 minutos) y la fracción líquida se analizó para determinar su concentración de P.



*Figura 6-2. Fracción sólida de digestato después del secado*

Para realizar las pruebas de la fracción líquida del digestato, el digestato crudo se centrifugó durante 10 minutos a 5.000 rpm para separar las fracciones líquida y sólida. Cada BSTR de 250 mL de volumen fue alimentado con 100 mL de fracción líquida de digestato y la cantidad requerida de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Como en las pruebas anteriores, las muestras se agitaron durante 1 hora a 500 rpm en un agitador multipuesto. Una vez

terminada la reacción, la fracción líquida se recuperó por centrifugación (5.000 rpm y 10 minutos) y se determinó la concentración de P en esta fracción.

En todos los experimentos se determinó la cantidad de P recuperado, teniendo en cuenta la concentración de P en los digestatos iniciales y en la fracción líquida final de cada experimento.

En la Figura 6-3 se muestra un diagrama del procedimiento experimental realizado en cada caso.

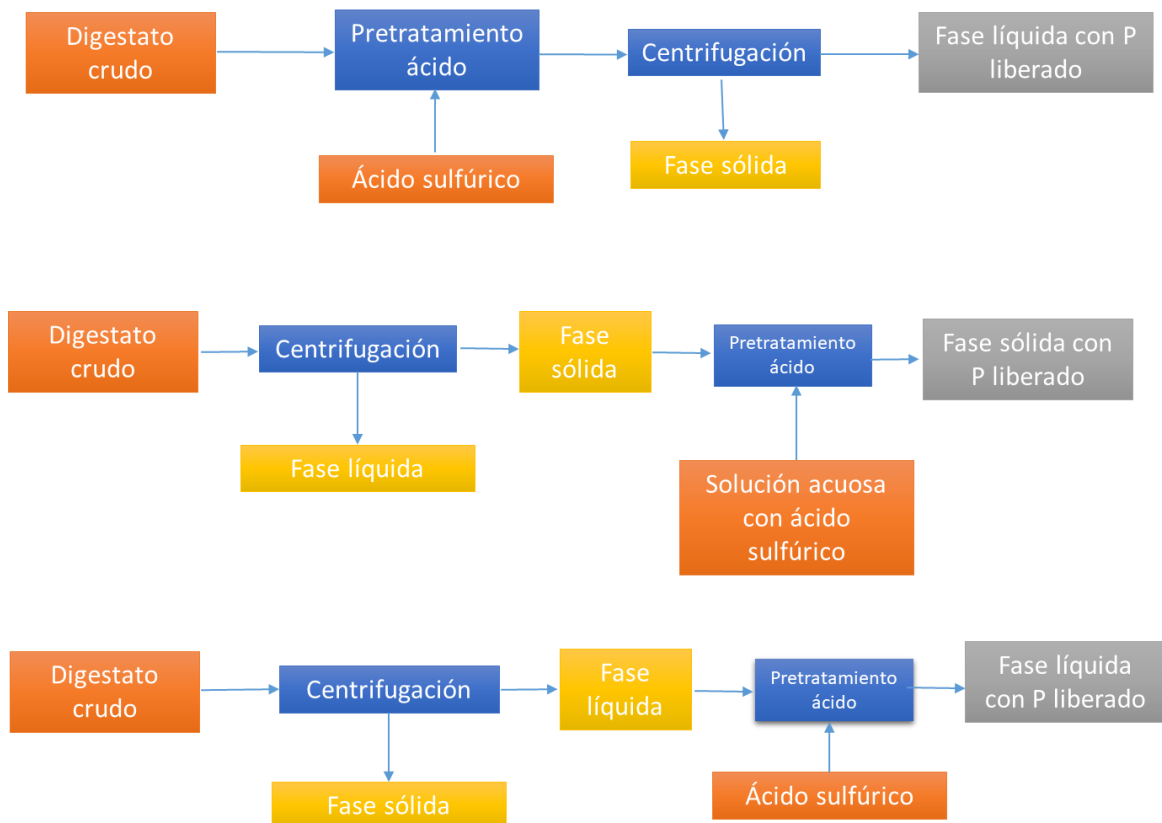


Figura 6-3. Diagrama del procedimiento experimental para el pretratamiento con ácido

En cuanto al estudio de la influencia de este pretratamiento ácido en la recuperación de P por precipitación en forma de estruvita y fosfato de calcio, el protocolo se explica a continuación.

En todos los casos se utilizó digestato fresco como materia prima. Las muestras que no fueron sometidas a pretratamiento ácido tenían un pH aproximado de 8,0; mientras que a las muestras sometidas a pretratamiento ácido se les añadió  $\text{H}_2\text{SO}_4$  hasta alcanzar valores de pH de 7,0 y 5,0. En esta ocasión, los volúmenes de reacción utilizados fueron de 50 mL. Una vez preparadas las muestras con pretratamiento ácido y las muestras sin pretratamiento ácido en cada uno de los reactores (reactores discontinuos de tanque agitado), se realizaron las reacciones para la precipitación de estruvita y fosfato de calcio. Para obtener estruvita, se añadió una sal de magnesio ( $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) a las muestras pretratadas y no pretratadas en una proporción molar Mg/P de 1,5. En el caso de la precipitación de fosfato de calcio, se añadió hidróxido de calcio ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) a las

muestras pretratadas y no pretratadas en una proporción molar Ca/P de 3,0. Las soluciones reaccionaron durante 1 hora con una agitación de 500 rpm en un agitador multipuesto. Por último, los cristales de estruvita y de fosfato de calcio, en cada caso, se separaron de la mezcla que reaccionaba por centrifugación (5.000 rpm y 10 minutos). En la fracción líquida obtenida en cada uno de los experimentos se analizó la concentración de P; así, se determinó el porcentaje de P recuperado por precipitación, teniendo en cuenta la concentración inicial de P en cada digestato.

La razón de estudiar el efecto del pretratamiento ácido del digestato en la recuperación de P en forma de fosfato de calcio, se debe a que se consideró interesante evaluar el comportamiento de este efecto, no solo en la estruvita, sino también en otro producto que también puede obtenerse mediante la precipitación química del P y que incluso puede actuar como competidor, como es el propio fosfato de calcio.

### 6.3.2 Análisis

Para este trabajo, se ha seleccionado como materia prima el digestato obtenido como subproducto de la DA de residuos ganaderos (purín de cerdo). Estas muestras se almacenaron a 4 °C en un refrigerador hasta su utilización. Las muestras de digestato fresco se obtuvieron de una planta de DA cercana a Gante (Bélgica), mientras que las muestras de digestato viejo se recolectaron de una planta de DA en Almazán (España) y fueron almacenadas durante 6 meses hasta su utilización.

Para la caracterización de la materia prima se determinó la concentración de P total ( $P_T$ -P) y el pH. La metodología seguida para estos análisis ha sido la misma que la descrita en los apartados 3.3.2.2 y 3.3.2.3.

Los reactivos utilizados y las muestras de estruvita obtenidas se pesaron utilizando balanza analítica y granataria (apartado 3.3.3).

La fracción sólida seca del digestato inicial se obtuvo secando a 105 °C durante 48 horas utilizando una estufa modelo Selecta Digitronic (apartado 3.3.3).

La separación de las fracciones líquida y sólida de las muestras utilizadas en el experimento se llevó a cabo por centrifugación a 5.000 rpm durante 10 minutos utilizando una centrífuga Jouan modelo B4i (apartado 3.3.3).

Es importante destacar que los equipos descritos en este apartado son los utilizados en la parte de pruebas que se realizaron en Cartif; aunque los equipos utilizados en el laboratorio de la Universidad de Gante no se especifican, son equipos equivalentes.

Los reactivos utilizados en este trabajo han sido  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  y  $Ca(OH)_2$  (marca Scharlau, Reag. Ph Eur) y  $H_2SO_4$  concentrado (95 %, marca Scharlau, para análisis).

## 6.4 Diseño de experimentos

Para llevar a cabo las pruebas de este trabajo, se realizó un DOE considerando los factores más influyentes en la variable de salida estudiada (proporción de P liberado en la fracción líquida del digestato).

Dado que la técnica seleccionada para la recuperación de P ha sido un pretratamiento ácido del digestato, el factor que tendrá mayor influencia en la variable de salida es el

pH al que se realiza el pretratamiento ácido. El pH del digestato de la DA del purín de cerdo suele estar de alrededor de 8,0-8,5. Por lo tanto, se seleccionaron varios niveles de pH, todos ellos más bajos que el nivel de pH inicial (8,0). Estos niveles fueron: 7,0; 6,0; 5,0 y 4,0.

Por otra parte, es importante evaluar el rendimiento de la recuperación de P en función de la fracción de residuos en la que se aplica el pretratamiento ácido. Así, el pretratamiento se aplicó al digestato completo (digestato crudo), así como a la fracción sólida del digestato y a la fracción líquida del digestato.

Por último, el trabajo experimental se llevó a cabo a partir de dos materias primas diferentes, a las que se sometió a tiempos de almacenamiento distintos. Por lo tanto, otro factor que se ha tenido en cuenta es el tiempo de almacenamiento del digestato. Por un lado, la materia prima era un digestato fresco y por otro lado era un digestato almacenado durante seis meses (digestato viejo).

En resumen, en el estudio experimental de este trabajo se ha realizado un DOE considerando el factorial completo de los 3 factores estudiados. Como puede verse en la Tabla 6-2, para el 1<sup>er</sup> factor (pH) se consideraron 5 niveles, para el 2<sup>o</sup> (fracción de material) 3 niveles y para el 3<sup>er</sup> factor (tiempo de almacenamiento) 2 niveles.

*Tabla 6-2. Estudio del DOE para la liberación de P*

<b>Factores</b>	<b>Niveles</b>				
<b>pH</b>	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0
<b>Fracción de material</b>	Digestato crudo	Fracción sólida digestato		Fracción líquida digestato	
<b>Tiempo de almacenamiento</b>	Digestato fresco			Digestato viejo	

En la Tabla 6-3, se presentan las condiciones experimentales de cada prueba.

## Estudio de la recuperación de nutrientes presentes en efluentes de sistemas de digestión anaerobia en forma de estruvita

*Tabla 6-3. Condiciones experimentales para cada prueba*

<b>Nº exp</b>	<b>pH</b>	<b>Fracción de material</b>	<b>Tiempo de almacenamiento</b>	<b>Nº prueba</b>	<b>pH</b>	<b>Fracción de material</b>	<b>Tiempo de almacenamiento</b>
1.1.1	8,0	Digestato crudo	Digestato fresco	4.1.1	8,0	Digestato crudo	Digestato viejo
1.2.1	7,0	Digestato crudo	Digestato fresco	4.2.1	7,0	Digestato crudo	Digestato viejo
1.3.1	6,0	Digestato crudo	Digestato fresco	4.3.1	6,0	Digestato crudo	Digestato viejo
1.4.1	5,0	Digestato crudo	Digestato fresco	4.4.1	5,0	Digestato crudo	Digestato viejo
1.5.1	4,0	Digestato crudo	Digestato fresco	4.5.1	4,0	Digestato crudo	Digestato viejo
1.1.2	8,0	Digestato crudo	Digestato fresco	4.1.2	8,0	Digestato crudo	Digestato viejo
1.2.2	7,0	Digestato crudo	Digestato fresco	4.2.2	7,0	Digestato crudo	Digestato viejo
1.3.2	6,0	Digestato crudo	Digestato fresco	4.3.2	6,0	Digestato crudo	Digestato viejo
1.4.2	5,0	Digestato crudo	Digestato fresco	4.4.2	5,0	Digestato crudo	Digestato viejo
1.5.2	4,0	Digestato crudo	Digestato fresco	4.5.2	4,0	Digestato crudo	Digestato viejo
2.1.1	8,0	Fracción sólida	Digestato fresco	5.1.1	8,0	Fracción sólida	Digestato viejo
2.2.1	7,0	Fracción sólida	Digestato fresco	5.2.1	7,0	Fracción sólida	Digestato viejo
2.3.1	6,0	Fracción sólida	Digestato fresco	5.3.1	6,0	Fracción sólida	Digestato viejo
2.4.1	5,0	Fracción sólida	Digestato fresco	5.4.1	5,0	Fracción sólida	Digestato viejo
2.5.1	4,0	Fracción sólida	Digestato fresco	5.5.1	4,0	Fracción sólida	Digestato viejo
2.1.2	8,0	Fracción sólida	Digestato fresco	5.1.2	8,0	Fracción sólida	Digestato viejo
2.2.2	7,0	Fracción sólida	Digestato fresco	5.2.2	7,0	Fracción sólida	Digestato viejo
2.3.2	6,0	Fracción sólida	Digestato fresco	5.3.2	6,0	Fracción sólida	Digestato viejo
2.4.2	5,0	Fracción sólida	Digestato fresco	5.4.2	5,0	Fracción sólida	Digestato viejo
2.5.2	4,0	Fracción sólida	Digestato fresco	5.5.2	4,0	Fracción sólida	Digestato viejo
3.1.1	8,0	Fracción líquida	Digestato fresco	6.1.1	8,0	Fracción líquida	Digestato viejo
3.2.1	7,0	Fracción líquida	Digestato fresco	6.2.1	7,0	Fracción líquida	Digestato viejo
3.3.1	6,0	Fracción líquida	Digestato fresco	6.3.1	6,0	Fracción líquida	Digestato viejo
3.4.1	5,0	Fracción líquida	Digestato fresco	6.4.1	5,0	Fracción líquida	Digestato viejo
3.5.1	4,0	Fracción líquida	Digestato fresco	6.5.1	4,0	Fracción líquida	Digestato viejo
3.1.2	8,0	Fracción líquida	Digestato fresco	6.1.2	8,0	Fracción líquida	Digestato viejo
3.2.2	7,0	Fracción líquida	Digestato fresco	6.2.2	7,0	Fracción líquida	Digestato viejo
3.3.2	6,0	Fracción líquida	Digestato fresco	6.3.2	6,0	Fracción líquida	Digestato viejo
3.4.2	5,0	Fracción líquida	Digestato fresco	6.4.2	5,0	Fracción líquida	Digestato viejo
3.5.2	4,0	Fracción líquida	Digestato fresco	6.5.2	4,0	Fracción líquida	Digestato viejo

En la última parte del trabajo de este capítulo se estudió la influencia del pretratamiento ácido en la recuperación de P, mediante su precipitación en forma de estruvita y fosfato de calcio. Para ello se comparó el rendimiento de recuperación de P de las dos sales anteriores, considerando y no considerando el pretratamiento con ácido (Tabla 6-4).

*Tabla 6-4. Experimentos sobre el rendimiento de recuperación de P por precipitación*

<b>Factores</b>	<b>Niveles</b>	
<b>Precipitación como estruvita</b>	Con pretratamiento ácido	Sin pretratamiento ácido
<b>Precipitación como fosfato de calcio</b>	Con pretratamiento ácido	Sin pretratamiento ácido

## 6.5 Resultados

En este apartado se muestran los resultados obtenidos tanto para el estudio del pretratamiento ácido como para el estudio de la influencia de éste en la recuperación de fósforo en forma de estruvita y fosfato de calcio. En lo concerniente a los errores



experimentales, la desviación estándar fue menor al 10 % para todas las medidas, cuando la SD fue superior se descartó la medida y se volvió a realizar el ensayo.

### 6.5.1 Estudio del pretratamiento ácido

A continuación, se muestran los resultados obtenidos para el DOE realizado en el estudio del pretratamiento ácido. Los resultados para las diferentes fracciones del digestato fresco se resumen en la Tabla 6-5 y para el digestato viejo en la Tabla 6-6.

Tabla 6-5. P liberado para las distintas fracciones de material del digestato fresco

Digestato crudo				Fracción sólida de digestato				Fracción líquida de digestato			
Nº exp.	pH	P liberado (%)	Volumen ácido (mL)	Nº exp.	pH	P liberado (%)	Volumen ácido (µL)	Nº exp.	pH	P liberado (%)	Volumen ácido (mL)
1.1.1	8,15	12,51	0,00	2.1.1	9,22	30,16	0,00	3.1.1	7,95	---	---
1.2.1	7,35	15,82	0,53	2.2.1	8,12	30,16	3,00	3.2.1	7,54	89,86	0,25
1.3.1	6,47	25,47	2,00	2.3.1	7,04	37,59	5,00	3.3.1	6,47	91,57	1,00
1.4.1	4,67	88,85	2,50	2.4.1	5,33	39,03	15,00	3.4.1	5,72	91,85	1,25
1.5.1	4,19	92,20	2,70	2.5.1	3,94	51,45	25,00	3.5.1	4,03	83,43	1,35
1.1.2	8,25	13,79	0,00	2.1.2	9,04	29,99	0,00	3.1.2	8,17	---	---
1.2.2	7,56	11,62	0,53	2.2.2	7,04	35,18	5,00	3.2.2	7,06	92,57	0,25
1.3.2	6,06	31,99	2,00	2.3.2	5,97	40,46	9,00	3.3.2	6,50	88,72	1,00
1.4.2	5,46	83,65	2,50	2.4.2	5,30	39,25	15,00	3.4.2	5,66	85,79	1,25
1.5.2	5,70	66,79	2,70	2.5.2	4,38	50,44	25,00	3.5.2	4,00	87,28	1,35

Tabla 6-6. P liberado para las diversas fracciones de material del viejo digestato

Digestato crudo				Fracción sólida de digestato				Fracción líquida de digestato			
Nº exp.	pH	P liberado (%)	Volumen ácido (mL)	Nº exp.	pH	P liberado (%)	Volumen ácido (µL)	Nº exp.	pH	P liberado (%)	Volumen ácido (mL)
4.1.1	8,05	14,16	0,00	5.1.1	9,02	28,56	0,00	6.1.1	7,91	---	---
4.2.1	7,03	16,60	0,10	5.2.1	7,04	31,29	5,00	6.2.1	6,93	98,40	0,05
4.3.1	5,95	31,60	0,40	5.3.1	5,99	36,38	9,00	6.3.1	6,09	86,10	0,45
4.4.1	5,01	90,87	0,55	5.4.1	5,07	50,74	16,00	6.4.1	5,11	79,15	0,55
4.5.1	3,93	95,58	0,65	5.5.1	3,94	54,01	21,00	6.5.1	4,07	76,05	0,65
4.1.2	8,04	12,30	0,00	5.1.2	9,11	29,14	0,00	6.1.2	8,23	---	---
4.2.2	7,07	18,46	0,08	5.2.2	6,97	30,69	4,00	6.2.2	7,06	81,50	0,05
4.3.2	5,96	29,66	0,55	5.3.2	6,06	37,21	10,00	6.3.2	6,08	86,10	0,40
4.4.2	5,08	86,58	0,60	5.4.2	4,98	50,42	14,00	6.4.2	4,92	83,00	0,50
4.5.2	3,99	93,68	0,65	5.5.2	4,01	52,95	23,00	6.5.2	3,95	80,33	0,65

En la Figura 6-4, se puede observar la cantidad de P liberada en la fracción líquida en función del pH (después del pretratamiento con ácido) para el digestato viejo y el fresco.

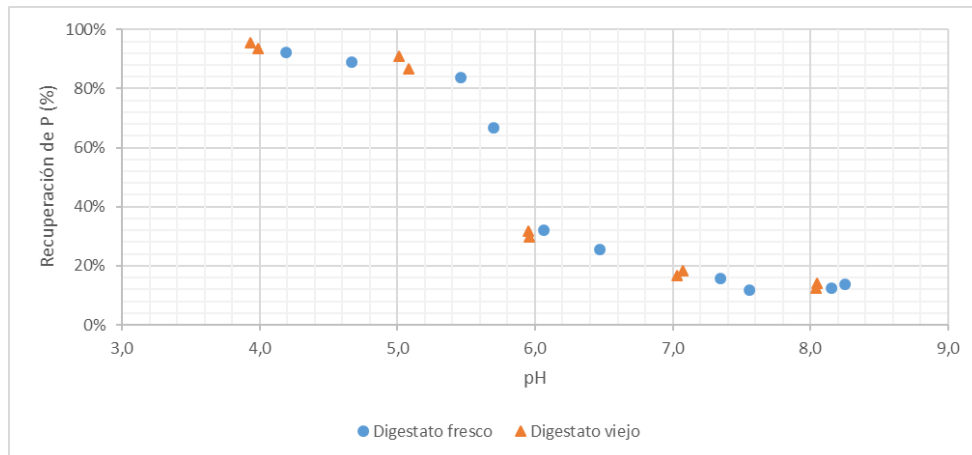


Figura 6-4. P liberado en función del pH y del tipo de digestato para las muestras crudas

Según la Figura 6-4, el porcentaje de P liberado del digestato crudo aumenta a medida que el valor del pH disminuye debido al pretratamiento con ácido. La distribución de los resultados experimentales presenta una forma de función sigmoide decreciente, en la que el punto de inflexión se encuentra entre los valores de pH de 5,0 y 6,0. Así, desde el valor inicial del pH (alrededor de 8,0) hasta valores de 6,0 el porcentaje de P recuperado no supera el 30 %, sin embargo, para valores cercanos al pH 5,0 la recuperación de P es de alrededor del 90 %.

Por otra parte, no hay prácticamente ninguna diferencia entre los resultados obtenidos para el digestato fresco y el viejo, en lo que respecta al porcentaje de P liberado.

En la Figura 6-5, se presentan los resultados del pretratamiento cuando se añade ácido a la fracción sólida tanto del digestato fresco como del viejo.

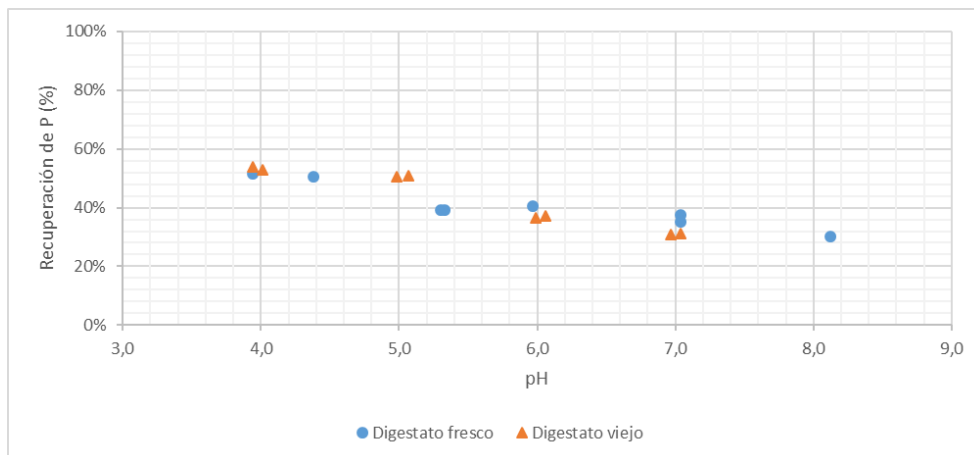


Figura 6-5. P liberado en función del pH y del tipo de digestato para la fracción sólida

En este caso, la distribución de los resultados presenta una tendencia más lineal. Una vez más, para valores de pH altos (8,0-7,0) el porcentaje de P liberado se sitúa en torno al 30-40 % en todos los casos, pero el porcentaje de P liberado para valores de pH bajos (4,0), es decir, cuando se añaden mayores cantidades de ácido, no alcanza el 60 %.

Nuevamente, no hay diferencias notables entre los resultados obtenidos para el digestato fresco y el digestato viejo.



En la Figura 6-6 se pueden observar los resultados del pretratamiento ácido cuando la materia prima es la fracción líquida, tanto del digestato fresco como del viejo.

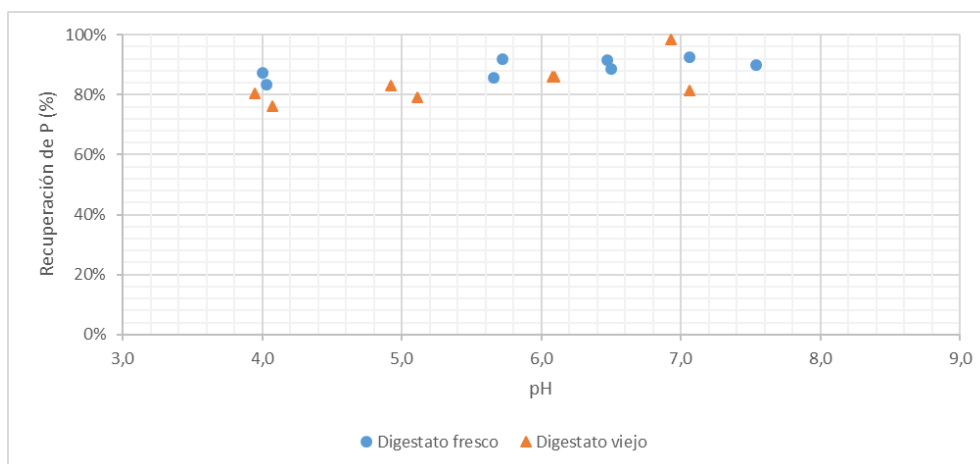


Figura 6-6. P liberado en función del pH y del tipo de digestato para la fracción líquida

En este caso, la tendencia de los resultados experimentales es prácticamente una línea recta de pendiente cero. Por lo tanto, apenas hay diferencia en el porcentaje de P recuperado independientemente cual sea el pH al que se realiza el pretratamiento con ácido. Además, no hay diferencia en los resultados para el digestato fresco y el viejo.

### 6.5.2 Estudio de la influencia del pretratamiento ácido en la recuperación de fósforo por precipitación de estruvita y fosfato de calcio

En el Tabla 6-7 se presentan los resultados de los experimentos realizados para la determinación del efecto del pretratamiento ácido en la precipitación de P tanto en forma de estruvita como de fosfato de calcio, utilizando como materia prima el digestato fresco.

Tabla 6-7. Resultados de los experimentos sobre el rendimiento de la recuperación de fósforo por precipitación del digestato fresco

Producto final	Fracción digestato inicial	pH inicial	pH después pre-tratamiento	pH final	[P] inicial (mg/L)	[P] final (mg/L)	P recuperado (%)	Volumen ácido (mL)	Volumen álcali (mL)
Fosfato cálcico	Líquida	8,11	---	8,24	222,96	181,30	18,68	---	---
Fosfato cálcico	Crudo	8,05	5,33	8,97	1659,38	52,95	96,81	1,60	---
Estruvita	Líquida	8,11	---	9,08	222,96	38,96	82,53	---	6,00
Estruvita	Crudo	8,05	5,33	9,43	1659,38	29,98	98,19	1,60	7,00
Fosfato cálcico	Líquida	8,19	---	8,19	230,41	180,68	21,58	---	---
Fosfato cálcico	Crudo	8,05	7,14	7,14	511,49	194,32	62,01	0,40	---
Estruvita	Líquida	8,16	---	8,95	230,41	40,10	82,60	---	6,00
Estruvita	Crudo	8,05	6,96	9,18	511,49	57,55	88,75	0,40	7,00

En todos los casos, se han obtenido mejoras considerables cuando se ha realizado un pretratamiento respecto a cuando no se ha realizado. Esta mejora es mucho más notable en el caso del fosfato de calcio, alcanzando porcentajes de recuperación de P superiores al 90 % cuando el pretratamiento con ácido se realiza a pH 5,0. Sin embargo, cuando el pretratamiento con ácido se realiza a pH 7,0 la recuperación es solo del 62 %. En el caso de la estruvita, el rendimiento de la recuperación de P aumenta del 82 %

al 98 % cuando el pretratamiento se realiza a pH 5,0. Esta recuperación solo alcanza el 88 % cuando el pretratamiento se realiza a pH 7,0.

## 6.6 Discusión de resultados

Según los resultados obtenidos en el trabajo desarrollado en este capítulo, se ha demostrado la viabilidad técnica de recuperar más del 90 % del P contenido en el digestato (procedente de la DA del purín de cerdo) por medio de un pretratamiento de acidificación. Mediante esta técnica, será posible aumentar la rentabilidad de los procesos de recuperación de nutrientes, como la precipitación de P y N en forma de estruvita o de P en forma de fosfato de calcio. Esto se debe a que el digestato utilizado como materia prima para obtener los precipitados comentados anteriormente tendrá una mayor concentración de P disponible si se lleva a cabo el pretratamiento ácido, por lo que se obtendrá una mayor cantidad de precipitado para el mismo volumen inicial de digestato sin pretratamiento ácido.

De acuerdo con estudios anteriores (Daumer *et al.*, 2010; Schoumans *et al.* 2014; Shen *et al.*, 2012; Zhang *et al.*, 2010), el P contenido en la fracción sólida del digestato se solubilizó como P inorgánico (en su mayor parte) en la fracción líquida del digestato. Una vez eliminada la fracción sólida por centrifugación, el P en la fracción líquida pudo recuperarse por reacción química (precipitación), ya sea como estruvita o como fosfato de calcio (dependiendo del producto final objetivo).

La liberación de P de la fracción sólida del digestato y su incorporación a la fracción líquida se logró reduciendo el pH del digestato. Esto se explica por un fenómeno de solubilidad, es decir, la solubilidad del P aumenta a valores bajos de pH. Esta disminución del valor de pH se llevó a cabo mediante un tratamiento con ácido. Según Schoumans *et al.* (2014) y otros autores como Daumer *et al.* (2010), la cantidad de ácido que hay que añadir varía en función de la composición del residuo a tratar, el pH inicial de éste y el pH final al que hay que reducir (entre 4-25 kg H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/t de purín de cerdo). Como se observa en la Tabla 6-7, en el caso de este estudio, las cantidades de ácido utilizadas son algo mayores (entre 0,40-1,60 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/50 mL de digestato, es decir, entre 8-30 kg de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/t de purín de cerdo). La razón principal puede ser que, al manipular pequeñas cantidades de ácido, los errores relativos son mucho mayores que si la operación se realizara a mayor escala.

En este trabajo, la cantidad de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> añadido para disminuir el valor de pH del digestato ha sido mayor que la indicada por la reacción de neutralización del digestato. Esto se debe a que la disminución del pH se ve afectada por factores intrínsecos al digestato como, por ejemplo, la capacidad tampón (que a su vez depende de la concentración de bicarbonatos y amonio en el digestato). Además, la edad del digestato también puede ser otro factor importante, ya que el purín viejo tendrá una menor carga orgánica (debido a la descomposición), lo que dará lugar a una mayor concentración de amonio y bicarbonatos, lo que a su vez provoca una mayor capacidad de amortiguación del digestato. Sin embargo, en este trabajo no se han encontrado diferencias notables entre los experimentos realizados para el digestato viejo y el digestato fresco, la explicación se debe a que la composición del purín de partida en cada caso es diferente.

El tratamiento ácido se ha utilizado anteriormente con éxito para la liberación de P y la deshidratación de fangos activados (Antakyali *et al.*, 2013; Cai *et al.*, 2018). En este

trabajo, en lo que respecta al tratamiento ácido del digestato crudo, los resultados obtenidos son muy alentadores, ya que es posible recuperar cantidades de P superiores al 90 %, para valores de pH cercanos a 4,0 (Figura 6-4). Sin embargo, es necesario señalar que, posiblemente, el punto óptimo de funcionamiento (tanto técnico como económico) de este pretratamiento se encuentre en valores de pH de entre 5,0 y 6,0 (Figura 6-4), ya que en este rango se libera más del 80 % del P. Trabajar con un pH superior a 4,0 daría lugar a condiciones de funcionamiento menos agresivas para los equipos y a cantidades de ácido utilizado considerablemente menores. Estos resultados están en línea con los obtenidos en trabajos anteriores (Latif *et al.*, 2015; Lundehøj *et al.*, 2019; Schoumans *et al.*, 2014), o incluso mejoran los resultados obtenidos por Bi *et al.* (2012) en cuanto a la liberación de P de los fangos activados (25 %).

El P suele estar presente en el digestato en su forma soluble (fracción líquida) y en las partículas de la fracción sólida. Por lo tanto, fue necesario realizar un estudio del tratamiento de la fracción sólida. Sin embargo, el tratamiento ácido de la fracción sólida del digestato no tuvo tanto éxito como el tratamiento del digestato crudo. En este caso, solo se logró una recuperación de P de alrededor del 50-60 % para valores de pH entre 4,0 y 5,0 (Figura 6-5). Según Schoumans *et al.* (2014), esto puede deberse a que la mayor parte del contenido de P en la fracción sólida se encuentra generalmente en tamaños de partículas muy pequeños (el 51 % se encuentra en las partículas <100 µm), por lo que estas partículas pueden haberse incorporado a la fracción líquida al realizar la separación previa por centrifugación (Figura 6-3). Por otro lado, el bajo rendimiento de liberación de P en este caso también puede deberse a que el tratamiento con ácido es menos eficaz cuando actúa directamente sobre las partículas sólidas que sobre las partículas que se encuentran suspendidas en el medio acuoso, ya que el ácido tiene un mayor impedimento para acceder a las moléculas de P del sólido no disuelto y poder liberarlas.

Cuando el tratamiento ácido se realiza sobre la fracción líquida, los resultados obtenidos en cuanto a la liberación de fósforo son muy similares (entre el 80 y el 90 %) para todos los valores de pH. Esto se debe a que la liberación de P en forma soluble es muy similar en todos los casos y las diferencias entre algunas pruebas y otras pueden deberse a que la fracción líquida contiene partículas más o menos pequeñas que dan lugar a una contribución extra de P. Todo esto está de acuerdo con lo que han informado Tasistro *et al.* (2007) o Szogi & Vanotti (2009).

En cuanto a la cantidad de ácido añadido, es necesario tener en cuenta que puede representar una parte fundamental de los costes variables cuando la adición de ácido se utiliza como sistema de pretratamiento en alguna tecnología de recuperación de P (como la precipitación). Por lo tanto, la selección de las condiciones de operación del pretratamiento puede ser un factor determinante para la viabilidad, no solo técnica, sino también económica del proceso. Teniendo en cuenta el precio de los productos químicos, el pretratamiento con ácido puede representar hasta más del 25 % de los costes de funcionamiento del proceso de recuperación de P por precipitación (Schoumans *et al.*, 2014; Schröder *et al.*, 2009). A priori, la mejor opción desde el punto de vista económico sería realizar el pretratamiento ácido a la fracción sólida, ya que es la opción en la que el consumo de ácido es menor. Sin embargo, el rendimiento obtenido es muy inferior al del pretratamiento al digestato crudo o a la fracción líquida. Así pues,

combinando el rendimiento técnico y económico, las mejores opciones para el pretratamiento ácido serían las dos últimas (digestato crudo o fracción líquida). Entre las dos opciones, los resultados son más favorables para el digestato crudo, ya que, aunque los rendimientos de liberación de P son similares, la cantidad de P recuperada para el digestato crudo es mucho mayor, lo que dará lugar a un mayor rendimiento económico.

Por último, en cuanto al proceso de precipitación de P, según se recoge en la Tabla 6-7, los mejores resultados que se obtienen respecto al rendimiento de la reacción (%P recuperado) y la cantidad de P precipitado son aquellos en los que se incluye el pretratamiento ácido, tanto para la precipitación de estruvita como para la de fosfato de calcio. Hay diferencias sustanciales cuando el pretratamiento con ácido se realiza a un pH 7,0 o a un pH cercano a 5,0. Posiblemente, el óptimo técnico y económico del pretratamiento con ácido, tanto para la estruvita como para el fosfato de calcio, está en un valor de pH alrededor de 6,0. Sin embargo, para corroborar este hecho sería necesario realizar un estudio a escala piloto en el que los resultados obtenidos se aproximen más a la escala industrial. En ese estudio, los principales factores que deberían tenerse en cuenta para establecer las condiciones óptimas de funcionamiento serían la cantidad y el coste de los reactivos químicos utilizados (tanto en el proceso de pretratamiento con ácido como en el proceso de precipitación), así como la cantidad y el precio de venta de los productos finales obtenidos (estruvita o fosfato de calcio). Además, podría considerarse la sustitución del ácido sulfúrico por otro ácido mineral con base de P (como el ácido fosfórico), para conseguir mayor aportación de P a la fase líquida a la vez que se realiza el tratamiento ácido, aunque para esto último habría que valorar la variación del rendimiento de liberación y del coste del ácido.

Es evidente que el impacto económico de la inclusión de un pretratamiento ácido en las diferentes opciones de recuperación de P por precipitación debe analizarse en mayor escala (planta piloto). No obstante, a partir de los resultados obtenidos en este trabajo se estima que los costes de operación del pretratamiento ácido (representados en su mayor parte por el coste de los productos químicos) pueden variar desde unos pocos céntimos de euro por metro cúbico de digestato tratado (alrededor de 0,30 €/m<sup>3</sup>) hasta 6 €/m<sup>3</sup> de digestato tratado. Esta variabilidad está influenciada por las características del digestato a tratar, principalmente debido a tres parámetros principales: concentración de P, cantidad de fracción sólida y tamaño de las partículas sólidas presentes en el digestato. Obviamente, esta diferencia de coste representa un factor importante que determinará la viabilidad del proceso de recuperación de nutrientes.

## 6.7 Conclusiones

Como complemento a los estudios realizados en el capítulo 4 y el capítulo 5, en éste se ha llevado a cabo un procedimiento experimental para determinar el potencial del pretratamiento ácido, como técnica para recuperar el P contenido en la fase sólida del digestato.

Normalmente, el P presente en la fase sólida del digestato no puede ser recuperado en la reacción de cristalización de estruvita, por lo que una parte importante del P contenido en el digestato se pierde. Para evitar todo esto y a su vez aumentar la viabilidad económica del proceso, se ha estudiado la posibilidad de recuperar en la fase líquida del digestato, el P contenido en la fase sólida, mediante un pretratamiento ácido.

Así, se llevó a cabo un diseño de experimentos para investigar la influencia de los principales parámetros, determinantes del pretratamiento ácido, como son: el pH, la fracción de digestato a tratar y la edad del digestato,

Según los resultados obtenidos, el pH es el factor más influyente en el pretratamiento ácido para la liberación de P de la fracción sólida a la líquida del digestato. Los valores óptimos de pH para el pretratamiento están entre 6,0 y 5,0. Por otra parte, la aplicación del pretratamiento ácido directamente al digestato crudo se considera la mejor opción ya que, por esta alternativa, se liberan mayores concentraciones de P. En lo que respecta a la edad del digestato, no se ha detectado prácticamente ninguna influencia en la liberación de P.

Además del propio estudio de pretratamiento ácido, se investigó el efecto del pretratamiento ácido en la precipitación de P en forma de estruvita y fosfato de calcio. El rendimiento de la reacción de precipitación de P aumentó hasta en un 15 % para la cristalización de estruvita y en un 80 % para el fosfato de calcio por el pretratamiento ácido. Tanto para la precipitación de estruvita como para la de fosfato de calcio, la cantidad de P disponible en la fracción líquida del digestato ha aumentado 7,5 veces mediante el pretratamiento con ácido (de 230,41 mgP/L a 1.659,39 mgP/L).

En resumen, la adición de ácido, a priori, supone una técnica propicia de pretratamiento del digestato, la cual da lugar a un aumento notable de la concentración de P disponible en la fase líquida, lo que redundará en una mayor cantidad de P recuperada para el mismo volumen de digestato. No obstante, como suele ocurrir en cualquier proceso con proyección industrial, es necesario demostrar la viabilidad económica de forma conjunta a la viabilidad técnica. Por lo tanto, esta viabilidad técnico-económica del pretratamiento ácido del digestato se evaluará al igual que el proceso de precipitación de estruvita en el capítulo 7 de este trabajo.

## 6.8 Referencias bibliográficas

- Antakyali, D., Meyer, C., Preyl, V., Maier, W., & Steinmetz, H. (2013). Large-scale application of nutrient recovery from digested sludge as struvite. *Water Practice and Technology*, 8(2), 256-262.
- Bi, D. S., Guo, X. P., & Chen, D. H. (2012). Anaerobic digestion of waste active sludge (WAS): the release and recovery of nitrogen and phosphorus. *Fresenius Environmental Bulletin*, 21(5).
- Cai, M. Q., Hu, J. Q., Wells, G., Seo, Y., Spinney, R., Ho, S. H., ... & Wei, Z. (2018). Understanding mechanisms of synergy between acidification and ultrasound treatments for activated sludge dewatering: from bench to pilot-scale investigation. *Environmental Science & Technology*, 52(7), 4313-4323.
- Daumer, M. L., Picard, S., Saint-Cast, P., & Dabert, P. (2010). Technical and economical assessment of formic acid to recycle phosphorus from pig slurry by a combined acidification-precipitation process. *Journal of Hazardous Materials*, 180(1-3), 361-365.
- Drogg, B., Fuchs, W., Al Seadi, T., Madsen, M., & Linke, B. (2015). Nutrient recovery by biogas digestate processing (pp. 7-11). Dublin: IEA Bioenergy.

- Guilayn, F., Braak, E., Piveteau, S., & Daumer, M. L. (2017). Sequencing biological acidification of waste-activated sludge aiming to optimize phosphorus dissolution and recovery. *Environmental Technology*, 38(11), 1399-1407.
- Guilayn, F., Jimenez, J., Rouez, M., Crest, M., & Patureau, D. (2019). Digestate mechanical separation: Efficiency profiles based on anaerobic digestion feedstock and equipment choice. *Bioresource Technology*, 274, 180-189.
- Latif, M. A., Mehta, C. M., & Batstone, D. J. (2015). Low pH anaerobic digestion of waste activated sludge for enhanced phosphorous release. *Water Research*, 81, 288-293.
- Lundehøj, L., Jensen, H. C., Wybrandt, L., Nielsen, U. G., Christensen, M. L., & Quist-Jensen, C. A. (2019). Layered double hydroxides for phosphorus recovery from acidified and non-acidified dewatered sludge. *Water Research*, 153, 208-216.
- Ottosen, L. M., Kirkelund, G. M., & Jensen, P. E. (2013). Extracting phosphorous from incinerated sewage sludge ash rich in iron or aluminum. *Chemosphere*, 91(7), 963-969.
- Schoumans, O. F., Ehlert, P. A. I., Nelemans, J. A., Van Tintelen, W., Rulkens, W. H., & Oenema, O. (2014). Explorative study of phosphorus recovery from pig slurry. Laboratory experiments. *Alterra Report*, 2514.
- Schröder, J. J., de Buissonjé, F. E., Kasper, G. J., Verdoes, N., & Verloop, K. (2009). *Mestscheiding: relaties tussen techniek, kosten, milieu en landbouwkundige waarde* (No. 287). Plant Research International.
- Shen, Y., Ogejo, J. A., & Bowers, K. E. (2011). Abating the effects of calcium on struvite precipitation in liquid dairy manure. *Transactions of the ASABE*, 54(1), 325-336.
- Szogi, A. A., & Vanotti, M. B. (2009). Removal of phosphorus from livestock effluents. *Journal of Environmental Quality*, 38(2), 576-586.
- Tasistro, A. S., Cabrera, M. L., Zhao, Y. B., Kissel, D. E., Xia, K., & Franklin, D. H. (2007). Soluble phosphorus released by poultry wastes in acidified aqueous extracts. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 38(11-12), 1395-1410.
- Zhang, T., Bowers, K. E., Harrison, J. H., & Chen, S. (2010). Releasing phosphorus from calcium for struvite fertilizer production from anaerobically digested dairy effluent. *Water Environment Research*, 82(1), 34-42.

**7 EVALUACIÓN ECONÓMICA DEL  
PROCESO DE PRECIPITACIÓN  
DE ESTRUVITA**

---





## Contenido

7	EVALUACIÓN ECONÓMICA DEL PROCESO DE PRECIPITACIÓN DE ESTRUVITA .....	211
7.1	Resumen .....	215
7.2	Introducción .....	215
7.2.1	Concepto de inversión .....	216
7.2.2	Tipos de proyectos de inversión .....	216
7.2.3	Métodos de evaluación de proyectos de inversión.....	217
7.2.4	Liquidez y periodo de recuperación .....	218
7.2.5	El riesgo en los proyectos de inversión.....	218
7.3	Fundamento teórico.....	218
7.3.1	Cash-Flow .....	218
7.3.2	Periodo de Recuperación .....	219
7.3.3	Rentabilidad media .....	219
7.3.4	Valor Actual Neto.....	220
7.3.5	Tasa Interna de Rentabilidad.....	221
7.4	Metodología.....	221
7.4.1	Selección de escenarios.....	222
7.4.2	Supuestos realizados para el análisis económico.....	223
7.4.3	Costes de la gestión y la aplicación directa del digestato frente a la estruvita 223	
7.4.4	Metodología del cálculo de las partidas del estudio económico .....	224
7.4.4.1	Beneficios de la planta.....	224
7.4.4.2	Ingresos por ventas .....	224
7.4.4.3	Costes de operación.....	225
7.4.4.3.1	Costes variables.....	225
7.4.4.3.2	Costes fijos.....	226
7.5	Resultados .....	227
7.5.1	Cuantificación de las partidas del estudio económico .....	227
7.5.1.1	Ingresos por ventas .....	228
7.5.1.2	Costes variables .....	229
7.5.1.3	Costes fijos.....	230
7.5.2	Determinación de la rentabilidad de la planta .....	233
7.5.2.1	Cash-Flow .....	233
7.5.2.2	Valor Actual Neto.....	234
7.5.2.3	Tasa Interna de Retorno.....	234

7.5.2.4	Pay-Back Period.....	234
7.6	Discusión de resultados.....	235
7.6.1	Influencia de la concentración de inicial de P.....	235
7.6.2	Influencia de la capacidad de la planta .....	237
7.7	Conclusiones .....	238
7.8	Referencias bibliográficas.....	239

## 7.1 Resumen

Una vez que en este trabajo se ha determinado la validez tecnológica de la precipitación de estruvita como método para la recuperación de nutrientes de residuos agroganaderos procedentes de plantas de DA y se han optimizado los parámetros más importantes que intervienen en la reacción de cristalización de ésta, ha llegado el momento de analizar la viabilidad económica de la tecnología y del proceso desarrollados.

Así pues, una vez que para un proceso tecnológico novedoso se ha demostrado su fiabilidad a una escala relevante, resulta de vital importancia, evaluar su solidez financiera, de cara a que finalmente pueda ser implementado a nivel industrial y puesto en el mercado con garantías de éxito.

Por tanto, en este capítulo se ha utilizado toda la información técnica obtenida como resultado de los estudios experimentales realizados en los capítulos anteriores (capítulos 3, 4, 5 y 6), y se ha conjugado con los factores económicos más relevantes para integrarlo en un modelo técnico-económico mediante un plan de negocio. Por medio de dicho modelo ha sido posible estudiar la importancia de las distintas variables del proceso y su influencia en la rentabilidad de éste, en distintas casuísticas o escenarios reproducibles a nivel industrial con diversas características.

Para la evaluación de la rentabilidad del proceso se han utilizado metodologías e indicadores típicos de diseño técnico y económico de plantas en la Industria de la Ingeniería Química; como el Valor Actual Neto (VAN), la Tasa Interna de Retorno o el Periodo del Retorno de la Inversión.

Los resultados muestran que se obtienen rentabilidades interesantes para plantas de precipitación de estruvita con un tamaño suficiente para poder tratar el digestato obtenido en plantas de digestión anaerobia de 2,5 MW de potencia eléctrica o superiores.

## 7.2 Introducción

La implantación industrial y comercial de las tecnologías se ve obstaculizada por el desarrollo inadecuado de problemas dentro de la cadena de transferencia de tecnología. Las influencias culturales y geográficas en la penetración de una tecnología en un nuevo mercado se complican aún más por los riesgos sanitarios y sociales percibidos, aspectos del desarrollo de la tecnología que a menudo se pasan por alto. Hoy en día, las investigaciones han dado un giro para comprender y abordar mejor estas cuestiones, como lo demuestra la elaboración de métricas y evaluaciones holísticas de la sostenibilidad de la tecnología demostradas por An *et al.* (2018), Balkema (2002), Iacovidou *et al.* (2017), Muga & Mihelcic (2008), Ren *et al.* (2017) y Wielemaker *et al.* (2018). Estos marcos son conceptuales y se han aplicado a estudios de casos de recuperación de nutrientes ya existentes, pero todavía no se han aplicado en la etapa de prefactibilidad de las técnicas de recuperación de P. Sin embargo, para que el análisis realizado sea lo más certero es necesario un enfoque más holístico, en el que no solo se incluya la evaluación económica, si no la evaluación técnico-económica del proceso de forma conjunta. No obstante, hoy en día, incluso empiezan a imperar nuevos modelos en los que se incluyen además una evaluación tanto ambiental como social de

las tecnologías potenciales, a través de metodologías como el Análisis del Ciclo de Vida (ACV), el Ecodiseño, etc.

Así pues, uno de los objetivos generales de este trabajo era determinar si las tecnologías de recuperación de P tenían probabilidades de obtener un producto rentable desde el punto de vista técnico-económico, el cual pueda dar lugar posteriormente a su aceptación social y ambiental como biofertilizante. El trabajo realizado en este capítulo se centra en la primera parte del análisis holístico, presentando el análisis técnico-económico del proceso de obtención de estruvita mediante la recuperación del P y el N obtenido en el digestato obtenido en la DA del purín de cerdo. Para ello se han establecido los vínculos necesarios con los resultados obtenidos en los capítulos anteriores, de manera que sirvan como elementos de entrada (inputs) de la citada evaluación técnico-económica, y que ésta resulte lo más realista posible. Por último, es necesario añadir que la evaluación ambiental y social del proceso no se ha considerado en el análisis realizado en el presente capítulo, debido a que su desarrollo es muy extenso y complejo y supondría una parte importante o incluso la totalidad de la dedicación de una tesis doctoral.

### 7.2.1 Concepto de inversión

Dentro del área financiera de una empresa, un aspecto fundamental es el de la Función de la Inversión.

Una inversión consiste en la aplicación de recursos en un proyecto determinado, relacionado en general con la actividad productiva de la empresa, con el fin de obtener una cantidad superior a los recursos empleados (rentabilidad). La rentabilidad de la inversión tiene como contrapartida un coste: el de financiación de la misma. Este coste financiero es el resultado de ponderar el coste de los recursos propios y ajenos permanentes que cubrirán la inversión en activo fijo y fondo de maniobra.

### 7.2.2 Tipos de proyectos de inversión

Es necesario resaltar la existencia de diferentes tipos de proyectos de inversión:

- **Expansión.** Los proyectos de expansión vienen determinados por la política de crecimiento que la empresa haya establecido. Los aumentos de capacidad suelen implicar nuevas líneas de producción, modificación de productos o eliminación de cuellos de botella. El retorno de una inversión de expansión es la adición esperada a los beneficios, resultante de llevar a cabo la expansión.
- **Inversiones de producto.** Incluye tanto las mejoras en los productos existentes como las adiciones a la línea de productos. Los proyectos de mejoras se orientan, o bien, como su nombre indica, hacia una mejora en los niveles de calidad de los productos/servicios, en cuyo caso se relacionan directamente con la política de calidad de la empresa, o bien buscan una disminución en los costes de producción por medio de un incremento en la productividad.
- **Mantenimiento.** Se clasifican en esta categoría todos aquellos proyectos de inversión que resultan imprescindibles para mantener los niveles de producción y calidad establecidos. Sin embargo, estos proyectos ni introducen nuevos productos, ni incrementan la capacidad de la empresa, ni incorporan niveles de calidad de diseño superiores ni, finalmente, reducen tampoco los costes de producción. El analista habrá de tener en cuenta que las inversiones de

mantenimiento son tan inversiones como el resto, compitiendo igualmente por la obtención de recursos escasos y, en consecuencia, han de estudiarse con el mismo interés y la intensidad necesaria.

- **Gestión.** Los proyectos de inversión de gestión no se relacionan directamente con la actividad productiva de la empresa, pero contribuyen a mejorar su eficacia y rentabilidad. Estos proyectos suponen la adquisición, establecimiento y equipamiento adecuado de oficinas, delegaciones, canales de distribución y asistencia a los clientes.
- **Financieros.** Son todos aquellos que implican la adquisición y suscripción de valores de renta variable y fija por un plazo superior a un año, con fines de control, diversificación, crecimiento, rentabilidad, etc.; o los créditos y préstamos de carácter permanente por operaciones no relacionadas con la actividad de la empresa.
- **Otros proyectos necesarios.** Se incluyen aquí proyectos tales como los de carácter legal, ambiental, de seguridad, imagen, de naturaleza social y todos aquellos que de una manera general no pueden clasificarse en las categorías anteriores y que, sin embargo, por ser necesarios, han de acometerse, financiarse y controlarse y, siempre que ello sea posible, evaluarse. Por importancia, los proyectos de I+D+I merecen una mención especial, de muy difícil evaluación, pero que deben someterse, al igual que los otros, a los criterios y controles que hayan sido establecidos.

### 7.2.3 Métodos de evaluación de proyectos de inversión

Los puntos clave a tener en cuenta en la evaluación de una inversión son:

1) Una buena estimación del flujo neto de fondos que generará el proyecto a lo largo de su vida útil, que está constituido por:

- La inversión inicial con su flujo de pagos.
- El flujo de cobros y pagos de explotación.
- La variación en fondo de maniobra.

2) Un criterio adecuado para distinguir las inversiones deseables de las que no lo son, es decir, para averiguar si los flujos netos previstos son lo suficientemente importantes para que valga la pena la inversión desde un punto de vista económico.

Puede suponerse que se conoce el coste de capital de la empresa, con lo que puede fijarse una tasa de corte mínima por debajo de la cual no se justifica, desde un punto de vista económico, realizar inversiones.

3) Consideración de factores cualitativos, como puede ser su aportación a la diversificación, al crecimiento o a las líneas de acción estratégica de la empresa.

Las dos series de flujos financieros de cobros y pagos, caracterizan y definen las inversiones; la estimación de ambas series es, pues, fundamental para el cálculo económico de la inversión.

Mediante estudios técnicos, comerciales y financieros, se estiman en profundidad los pagos o salidas de caja a lo largo de la vida del proyecto, incluidos impuestos, así como

los cobros o entradas de caja. Para realizar esta estimación suele utilizarse el concepto de flujo de fondos o Cash-Flow.

#### 7.2.4 Liquidez y periodo de recuperación

La liquidez de un proyecto de inversión puede definirse como la capacidad de transformar en dinero sus activos; sin incurrir en pérdidas. Para evaluar dicha liquidez se cuenta con una serie de conceptos que serán desarrollados posteriormente en el apartado 7.5.2, como el Pay-Back, la Rentabilidad Media, el VAN o la TIR.

De forma general se considera que un proyecto se aceptará si:

- Su TIR es superior al coste de capital.
- Su VAN, obtenido al actualizar los Cash-Flows generados a una tasa equivalente al coste de capital, es positivo.

Además, debe de tenerse en cuenta que el coste de capital es un coste de oportunidad, pues al utilizarlo se renuncia a otras posibles aplicaciones de fondos.

#### 7.2.5 El riesgo en los proyectos de inversión

Además del riesgo financiero, dependiente del grado de endeudamiento de la empresa, existe un riesgo económico asociado al proyecto de inversión, que viene dado por el grado de incertidumbre que aparece al tener que cuantificar múltiples variables para valorar el desembolso inicial y los Cash-Flows anuales producidos.

Entre las variables que hay que cuantificar y cuyos valores efectivos no se conocen con certeza, pueden nombrarse:

- El importe de la inversión y, por tanto, de la amortización.
- Nivel de ventas.
- Cuota de mercado.
- Salarios.
- Coste de materias primas.
- Necesidades de capital circulante.
- Tasa de inflación.
- Coste de los recursos.
- Evaluación tecnológica y, por tanto, vida útil de la inversión, etc.

El gran número de variables que evaluar, junto con el número de valores que puede tomar cada variable, generan una amplia gama de Cash-Flows posibles y, en consecuencia, de resultados de la inversión.

### 7.3 Fundamento teórico

#### 7.3.1 Cash-Flow

Estableciendo la simplificación de que los flujos de fondos (Cash-Flow) se concentran al final de cada año, el Cash-Flow Operativo (CFO) se puede definir como:

$$CFO = Total_{entradas} - Total_{salidas} \quad (\text{Ec 7.1})$$

$$CFO = (\text{Beneficio neto} + \text{Amortizaciones}) - (\text{Inversiones en Inmovilizado} + \text{Inversiones en Fondo de Maniobra}) \quad (\text{Ec 7.2})$$

Como puede comprobarse, el CFO, tal y como se ha calculado depende únicamente de las características económicas del proyecto, y no incorpora, ni a nivel de cálculo del total de salidas ni al nivel de cálculo del total de entradas, componente o factor alguno relacionado con la financiación básica.

Además, si se considera la suma de los CFOs en un periodo de tiempo determinado, se obtendrá el Cash-Flow Acumulado o Diferencial (Ec 7.3):

$$CF_{\text{diferencial}} = \sum_{t=0}^{t=n} CFO \quad (\text{Ec 7.3})$$

Por último, si se quiere determinar el valor actual de los Cash-Flow futuros descontándolos a una tasa (r) que refleja el coste de capital aportado, se obtiene el Cash-Flow actualizado (Ec 7.4):

$$CF_{\text{actualizado}} = \frac{CFO}{(1+r)^t} \quad (\text{Ec 7.4})$$

siendo:

t = período de tiempo

r = tasa de descuento

### 7.3.2 Periodo de Recuperación

El criterio más utilizado para medir la liquidez de una inversión es su Periodo de Recuperación o Pay-Back Period. Este se define como el plazo de tiempo que transcurre hasta que la inversión se paga a sí misma, o de otra forma, el tiempo necesario para que el Cash-Flow Acumulado se anule.

Un proyecto tendrá mayor liquidez cuanto menor periodo de recuperación.

El período de recuperación sirve para aceptar o rechazar proyectos que se pasan de un periodo de recuperación impuesto anteriormente, y entre estos, los que sean más rentables.

No obstante, este método presenta una serie de limitaciones:

- No considera el valor cronológico del dinero, es decir, el hecho de que una unidad monetaria recibida hoy se valora más que si se recibe dentro de un año.
- Solo considera la inversión hasta el momento de su recuperación, sin considerar Cash-Flows posteriores.

### 7.3.3 Rentabilidad media

La rentabilidad de un proyecto es la capacidad que posee el mismo para proporcionar rentas y beneficios. Existen diversas formas de medir la rentabilidad, formas que no siempre conducen a resultados equivalentes, por lo que una inversión puede ser más rentable que otra atendiendo a un cierto criterio, y menos rentable utilizando un criterio diferente.

$$\text{Rentabilidad media } (\bar{R}) = \frac{\text{Beneficio medio después de impuestos}}{\text{Inversión media}} \quad (\text{Ec 7.5})$$

Para que esta rentabilidad obtenida tenga algún valor, se deberá comparar con cierto standard, que podría ser por ejemplo la rentabilidad histórica de los activos de la empresa. Pero este criterio comparativo presenta dos problemas:

- No es algo que tenga un concepto objetivo por sí mismo; es decir, mezcla la rentabilidad asociada a un proyecto de inversión específico con la rentabilidad media de los activos de la empresa.
- Perpetúa situaciones pasadas, exigiendo una pequeña rentabilidad a proyectos en empresas poco rentables en el pasado, o una rentabilidad excesiva a empresas muy rentables.

El método tiene valor cuando se trata de comparar inversiones alternativas, dada la sencillez del cálculo.

Así pues, la principal limitación de este método que no tiene en cuenta el valor cronológico del dinero; valora por igual los beneficios futuros que los presentes. Como se sabe, estos últimos, a igual cuantía, valen más que aquellos, pues pueden ser reinvertidos.

#### 7.3.4 Valor Actual Neto

El Valor Actual Neto o Net Present Value, en esencia, es la suma de los Cash-Flows actualizados originados por una inversión.

$$VAN = \sum_{t=0}^{t=n+1} \frac{CF_t}{(1+r)^t} \quad (\text{Ec 7.6})$$

siendo:

t = períodos

CF<sub>t</sub> = Cash-flow en cada período

r = tasa de descuento

Para actualizar los Cash-Flows, es preciso fijar una tasa de descuento "r", que sería la tasa mínima a la que la empresa estaría dispuesta a invertir sus capitales o la tasa que pudiera producir otra alternativa de colocación del capital.

Normalmente, la tasa de descuento que se utiliza es la correspondiente al coste del capital (coste de los recursos financieros de la empresa).

Se dice que un proyecto de inversión es económicamente rentable si su VAN es positivo; esto quiere decir que la valoración de los Cash-Flows actualizados originados por el proyecto es superior a la inversión realizada.



### 7.3.5 Tasa Interna de Rentabilidad

La Tasa Interna de Rentabilidad o Internal Rate of Return, se define como la tasa de descuento que anula el VAN de una inversión:

La TIR es la "r" que hace:

$$VAN = \sum_{t=0}^{t=n+1} \frac{CF_t}{(1+r)^t} = 0 \quad (\text{Ec 7.7})$$

De otra forma, la TIR es la respuesta a la pregunta: ¿A qué tipo de descuento lo que cobro en el futuro al menos me iguala a mi inversión de hoy?, es decir, es la "r" que hace:

$$\sum_{t=0}^{t=n+1} \frac{\text{Entradas}}{(1+r)^t} = \sum_{t=0}^{t=n+1} \frac{\text{Salidas}}{(1+r)^t} \quad (\text{Ec 7.8})$$

El valor de "r" determina la rentabilidad de la inversión, y representa el interés compuesto que se consigue de los recursos empleados en el proyecto desde que se desembolsan hasta que se retiran como cobros netos.

Un proyecto de inversión será aceptable cuando la TIR obtenida sea superior a un mínimo impuesto por la empresa, normalmente función del coste de capital y del grado de riesgo de la inversión.

Tanto el VAN como la TIR son dos métodos que aparecen para resolver las dos limitaciones básicas del Pay-Back y la Rentabilidad Media, ya que, consideran la rentabilidad de todos los flujos netos de fondos generados por la inversión, e introducen una valoración cronológica del dinero.

## 7.4 Metodología

Se realizó una evaluación económica a fondo de la aplicación del proceso de precipitación de estruvita al digestato obtenido a partir de la DA de purín de cerdo a escala industrial. Para ello se realizó un análisis financiero teniendo en cuenta la inversión (CAPEX) y los costes de explotación (OPEX) o de operación del proceso de recuperación del estruvita; así como los beneficios de la venta del propio biofertilizante.

Los objetivos de la evaluación económica fueron:

- a) Determinar si los OPEX pueden recuperarse mediante los ingresos procedentes de las ventas de estruvita.
- b) Determinar el período de amortización de los CAPEX.
- c) Evaluar si la aplicación del proceso es válida tanto para escenarios en los que el digestato contiene una baja cantidad de P (75 mg P/L) como en los que el digestato posee valores de P de altos (180 mg P/L).
- d) Determinar el tamaño mínimo de planta a partir del cual el proceso sería rentable.
- e) Evaluar la viabilidad de un pretratamiento ácido al digestato para aumentar la cantidad de P inicial disponible.

### 7.4.1 Selección de escenarios

Se evaluaron cuatro escenarios con diferentes concentraciones de P (90, 120, 150 y 180 mg P/L) y tres escenarios con diferentes capacidades de tratamiento de digestato (440.000, 220.000 y 55.000 t/a de digestato), a fin de identificar cómo afectaban estos parámetros a la economía del proceso. Las demás condiciones del proceso se mantuvieron constantes (concentraciones de amonio, magnesio y álcali). El diagrama del proceso se presenta en la Figura 7-1:

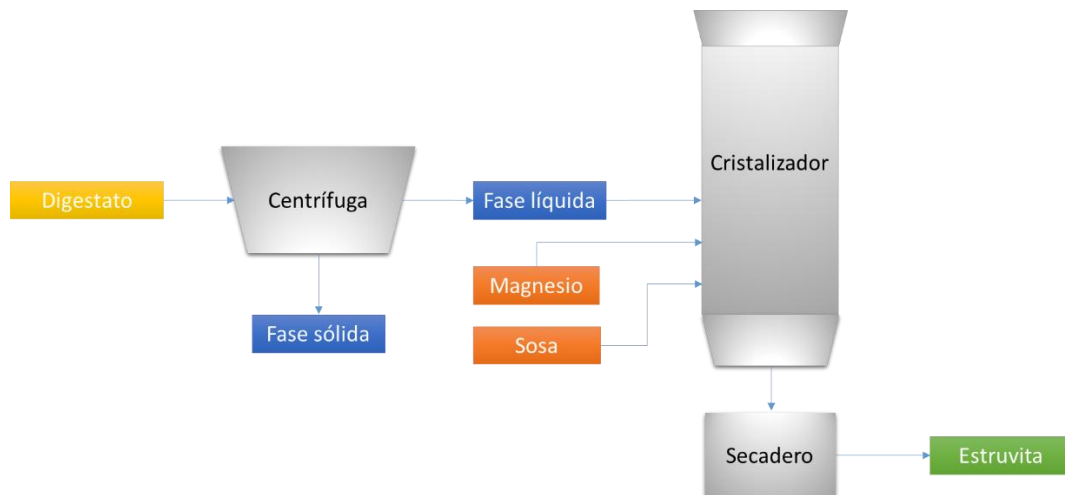


Figura 7-1. Diagrama de proceso sin pretratamiento ácido

Una vez analizados los escenarios anteriores, se repitió el proceso para el caso en el que se realice un pretratamiento ácido para recuperar el P de la fase sólida del digestato y aumentar la concentración de P disponible en la fase líquida (de 180 mg/L a 1.000 mg/L), en las tres capacidades de plantas consideradas. En la Figura 7-2 se describe el diagrama de proceso para los escenarios con pretratamiento ácido.

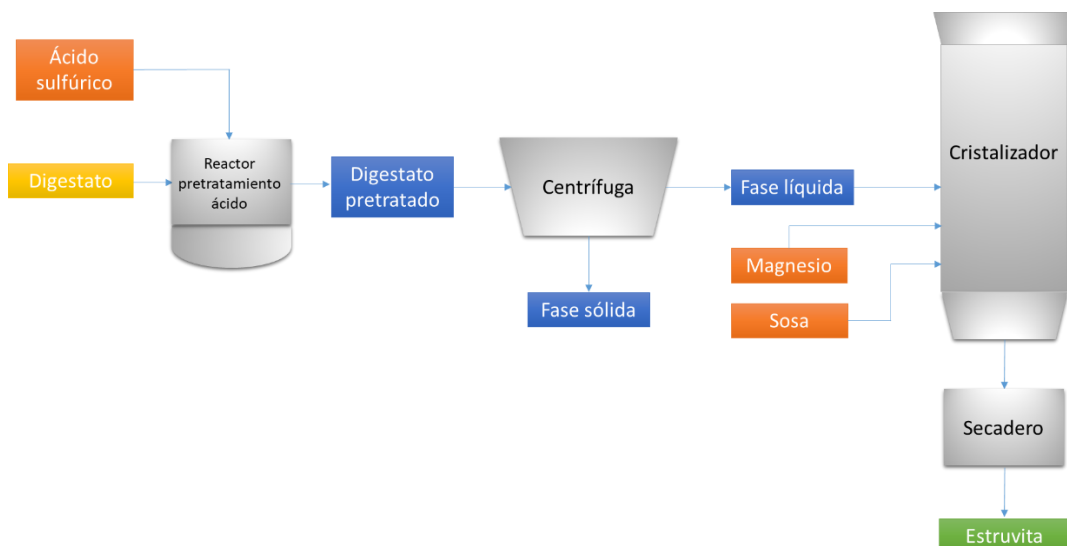


Figura 7-2. Diagrama de proceso con pretratamiento ácido

Para selección de las concentraciones iniciales de P, se ha tenido en cuenta, por una parte, que la concentración típica de P en el digestato procedente de la DA del purín de cerdo suele rondar los 180 mg/L; pero, además, debido a la heterogeneidad que suele

presentar el digestato obtenido en estas instalaciones, se han seleccionado otras concentraciones de P inferiores a las típicas, para que los resultados obtenidos en la evaluación económica estén basados en criterios con un cierto nivel de conservadurismo, de cara a que la rentabilidad del proceso no se resienta.

Por último, la justificación de la escala de las capacidades de planta seleccionadas (440.000, 220.000 y 55.000 t/a de digestato), se basa en que, son cantidades de digestato obtenidas típicamente en plantas de DA de purín de cerdo de 4 MW, 2 MW y 500 kW, respectivamente.

#### 7.4.2 Supuestos realizados para el análisis económico

En todos los escenarios, la concentración de N en el digestato se consideró muy superior a la del P, de tal manera que no fuera una variable determinante de la viabilidad del proceso. Se utilizó una concentración típica de N de los digestatos procedentes de la DA del purín de cerdo (1.500-2.000 mg N/L).

En cuanto a la temperatura de funcionamiento del proceso de recuperación de estruvita en todos los escenarios, el valor considerado fue de 20 °C. En el caso del pH, se seleccionó como pH inicial del digestato de partida 8,0 y como pH de operación 9,0.

En lo que respecta a la relación molar Mg/P, se consideró un valor 1,3 para todos los escenarios ya que, según los resultados obtenidos en el capítulo 5, la relación molar óptima se encuentra entre 1,0 y 1,5.

Como rendimiento de reacción se seleccionó un valor del 90 % y como pureza de la estruvita obtenida 80 %p/p, en todos los supuestos. Si bien, en el capítulo 5 se han obtenido valores superiores, nuevamente se prefiere optar por un análisis conservador y tanto el rendimiento como la pureza seleccionados son valores típicos de plantas industriales de obtención de estruvita a partir de aguas residuales.

#### 7.4.3 Costes de la gestión y la aplicación directa del digestato frente a la estruvita

Para el operador de la planta de biogás, la solución más económica para gestionar el digestato es la aplicación directa en los campos. El resto de alternativas de procesamiento conllevan mayores costes en comparación con la aplicación directa, por lo que la mejora del digestato solo puede ser económicamente atractiva si existe un mercado para los nutrientes recuperados y fácilmente transportables (como es el caso de la estruvita) o si la presión de los nutrientes en el suelo es muy alta. En general se considera que, por razones logísticas (costes de transporte) y de sobrefertilización, el digestato y el estiércol solo se aplican localmente o se transportan a un radio máximo de 10 km (Korres *et al.* 2013).

No obstante, el almacenamiento y la aplicación directa del digestato conlleva una serie de problemas ambientales. Las plantas de biogás y su residuo líquido contribuyen a la contaminación atmosférica como una nueva fuente de amoníaco y óxido nitroso, estos gases se liberan a la atmósfera durante la aplicación y el almacenamiento abierto del digestato. Así pues, aunque actualmente en España (Real Decreto 261/1996) y en otros países europeos (Directiva Europea 91/676/CEE) como Alemania el límite de fertilización es de 170 kg de N/ha·año, se está empezando a restringir el uso directo de digestato en la tierra, debido a que no todo el N del digestato es nitrógeno amoniacal

(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>), si no que el digestato también contiene N ligado orgánicamente; este N no es asimilable por la planta de una forma práctica, por lo que contribuye a una sobrefertilización, que provoca contaminación de suelos y acuíferos (eutrofización), así como una pérdida importante de nutrientes (N y P), por no haber realizado una dosificación inteligente y sostenible de éstos.

Resumiendo, debido a los graves daños ambientales de la dosificación indiscriminada de los nutrientes que forman parte del digestato (N y P) y a un modelo no sostenible y lineal de la gestión de éstos (recursos no renovables), es necesario optar por otras alternativas de procesamiento del digestato como es el caso de la obtención de la estruvita.

Queda claro, por tanto, que todo lo anterior son externalidades que es necesario reflejarlo en el estudio económico. Para ello, se ha optado por incluirlo como beneficios económicos de la producción de estruvita respecto a la aplicación directa del digestato. Por una parte, se encuentran los ingresos directos y tangibles que suponen la venta de la estruvita como fertilizante y por otro lado existe un beneficio indirecto referente al ahorro de los costes de gestión del digestato, si no se utilizase para obtener estruvita o si se utilizase para su aplicación directa. Concretamente, Trombin *et al.* (2017) calcularon los costes que supone la gestión del digestato para su aplicación directa, teniendo en cuenta los costes fijos, costes de operación, costes de transporte y aplicación y el ahorro debido al beneficio que supone su uso para fertilización. Con todo ello, se obtienen unos costes de 1,94 €/m<sup>3</sup> de digestato.

Esta metodología es semejante a la utilizada por los productores industriales de estruvita a partir de aguas residuales. Así, Ostara Pearl (2017) garantiza un Pay-Back de 5 años para sus plantas de precipitación de estruvita a partir de aguas residuales de depuradora, considerando que, de los beneficios obtenidos en el proceso, entre 20-25 % provienen directamente de la venta de estruvita como fertilizante y el 75-80 % de ahorros de costes de operación en el proceso de depuración de agua, al evitarse de esta manera costes fijos y de operación de la eliminación de nutrientes como N y P del agua residual, en la propia depuradora (costes químicos de eliminación de P, costes de gestión de fangos, costes de aireación en la etapa de nitrificación y dosificación de reactivos en la etapa de desnitrificación).

#### 7.4.4 Metodología del cálculo de las partidas del estudio económico

En este apartado, se describen las partidas que componen el estudio económico, así como la metodología utilizada para su cuantificación.

##### 7.4.4.1 Beneficios de la planta

Los beneficios anuales obtenidos en el proceso serán la diferencia entre los ingresos y los costes de operación (Ec 7.9):

$$\text{Beneficios (B)} = \text{Ingresos por ventas (V)} - \text{Costes de operación (C)} \quad (\text{Ec 7.9})$$

##### 7.4.4.2 Ingresos por ventas

Los ingresos por ventas, corresponden a los ingresos que se obtendrán por la venta del producto final (estruvita). Dichos ingresos se calculan según la Ec 7.10, teniendo en cuenta el precio de venta del producto y la cantidad de producto obtenida.

$$\text{Ingresos por ventas } (V) = \text{Cantidad estruvita producida} \cdot \text{Precio venta estruvita} \quad (\text{Ec 7.10})$$

La cantidad de estruvita producida se obtiene teniendo en cuenta la concentración de P inicial, el rendimiento de reacción (90 % ó 0,9 mol P<sub>reacciona</sub>/mol P<sub>inicial</sub>), la pureza de la estruvita (80 %p/p ó 0,8 g estruvita pura/g estruvita producto) y la estequiometría de la reacción (1 mol<sub>estruvita pura</sub>/mol P<sub>reacciona</sub>) (ver apartado 2.8.1).

$$\dot{m}_{\text{estruvita}} = \dot{V}_{\text{digestato inicial}} \cdot \frac{[P]_{\text{inicial}}}{M_P} \cdot \frac{0,9 \text{ mol}_P \text{ reacciona}}{1 \text{ mol}_P \text{ inicial}} \cdot \frac{1 \text{ mol}_{\text{estruvita pura}}}{1 \text{ mol}_P \text{ reacciona}} \cdot \frac{M_{\text{estruvita pura}}}{0,8 \text{ g}_{\text{estruvita pura}} \text{ g}_{\text{estruvita producto}}} \quad (\text{Ec 7.11})$$

siendo:

$\dot{m}_{\text{estruvita}}$ : masa anual de estruvita producida.

$\dot{V}_{\text{digestato inicial}}$ : volumen anual de digestato tratado.

$[P]_{\text{inicial}}$ : concentración inicial de P en el digestato.

$M_P$ : masa atómica del P.

$M_{\text{estruvita pura}}$ : masa molecular de estruvita.

#### 7.4.4.3 Costes de operación

Como se puede observar en la Ec 7.12, los costes totales de operación se obtienen como la suma de los costes variables y los costes fijos.

$$\text{Costes operación } (C) = \text{Costes variables } (C_v) + \text{Costes fijos } (C_f) \quad (\text{Ec 7.12})$$

##### 7.4.4.3.1 Costes variables

En los costes variables se consideran los costes debidos a las materias primas utilizadas en el proceso (digestato, magnesio, sosa, ácido sulfúrico), los costes energéticos (energía eléctrica y térmica) y el ahorro que supone la gestión del digestato (Ec 7.13).

$$\text{Costes variables } (C_v) = C_d + C_m + C_s + C_a + C_e - C_g \quad (\text{Ec 7.13})$$

Siendo:

$C_d$ : Costes del digestato

$C_m$ : Costes del magnesio

$C_s$ : Costes de la sosa

$C_a$ : Costes del ácido sulfúrico

$C_e$ : Costes energéticos

$C_g$ : Ahorro de la gestión del digestato

Los costes de cada una de las materias primas se obtienen teniendo en cuenta la cantidad consumida y el coste unitario de dicha materia prima (Ec 7.14).

$$\text{Coste}_{\text{materia prima } i} = \text{Cantidad consumida}_{\text{materia prima } i} \cdot \text{Coste unitario}_{\text{materia prima } i} \quad (\text{Ec 7.14})$$

En cuanto al coste energético, se da por supuesto que el suministro energético para cubrir las necesidades eléctricas y térmicas de la planta de precipitación de estruvita provendrá de la cogeneración del biogás producido en la planta de DA en donde se instalará el módulo de precipitación de estruvita. No obstante, aunque el consumo energético no suponga un gasto tangible, habrá que considerarlo como un coste más en la evaluación económica, ya que la energía utilizada en cubrir la demanda del módulo de precipitación de estruvita no podrá ser comercializada como el resto de energía eléctrica y térmica neta producida por el módulo de cogeneración de la planta de biogás. Por todo ello, el coste energético se calculará, según la Ec 7.15, como el producto del consumo energético y el coste unitario de la energía:

$$\text{Coste energía} = \text{Cantidad energía consumida} \cdot \text{Coste unitario energía} \quad (\text{Ec 7.15})$$

Respecto al ahorro económico producido por evitar la gestión de digestato, según se ha expuesto en la apartado 7.4.3, se llevará a cabo una reducción económica de la partida de los Costes Variables, en función de dicho ahorro. La cuantificación de ahorro viene determinada por la Ec 7.16:

$$\text{Ahorro gestión digestato} = \text{Cantidad digestato consumido} \cdot \text{Coste unitario gestión} \quad (\text{Ec 7.16})$$

Al ser un ahorro y no un coste, es necesario considerar a  $C_g$ , en la Ec 7.13, con signo negativo.

#### 7.4.4.3.2 Costes fijos

Los costes fijos corresponden a los costes que, al contrario que los costes variables, no dependen del volumen de producción de la planta. En esta partida se incluirán los costes de personal, los costes generales de la planta y los costes de mantenimiento (Ec 7.17).

$$\text{Costes fijos } (C_f) = C_p + C_{gp} + C_{man} \quad (\text{Ec 7.17})$$

Siendo:

$C_p$ : Costes de personal

$C_{gp}$ : Costes generales de la planta

$C_{man}$ : Costes de mantenimiento

Los costes de personal se determinan teniendo en cuenta el número de personal necesario para operar la planta de producción de estruvita, en función de la cualificación y el salario anual bruto de cada trabajador (Ec 7.18).

$$\text{Costes personal} = \sum n^{\circ} \text{trabajadores según cualificación} \cdot \text{salario bruto} \quad (\text{Ec 7.18})$$

Los costes generales de la planta y los costes de mantenimiento, son una cantidad fija independientemente de la capacidad de producción de la planta.

Finalmente, es importante reseñar que, además de los costes anuales considerados en el apartado 7.4.4.3, es necesario considerar la inversión inicial en equipamiento de la planta. Para el cálculo de la inversión en equipamiento se han utilizado métodos clásicos de determinación del coste de equipamiento de una planta de producción, como son el método Chilton o el método Peters & Timmerhaus (2003). Según dichos métodos, la

suma de los costes de equipamiento de la planta se calcula en función del valor del equipamiento principal y de las características de ésta.

Así, para un caso como el de la planta objeto de estudio, con tuberías de proceso para líquidos, nivel de automatización sencilla y edificación y preparación del terreno mínima (aprovechando lo existente de la planta de DA), los costes de equipamiento vendrán dados por el resumen de costes desglosado en la Tabla 7-1.

Tabla 7-1. Factores para el cálculo de los costes de equipamiento

Concepto	Factor
Coste de equipos (CEQ)	CEQ
Coste de tuberías + Sistema eléctrico + Edificio (CTEE)	0,6·CEQ
Coste instalación (CIN)	0,15·(CEQ+CTEE)
<b>TOTAL</b>	<b>CEQ+CTEE+CIN</b>

## 7.5 Resultados

### 7.5.1 Cuantificación de las partidas del estudio económico

A continuación, se realiza una exposición y justificación de los cálculos realizados para la determinación de cada una de las partidas que componen el estudio económico.

Es necesario resaltar que los cálculos se han realizado para el escenario de una planta de producción de estruvita con una capacidad de tratamiento de 440.000 t/a de digestato y una concentración inicial de P en éste de 180 mg/L (Escenario 1, ver Tabla 7-2). Los cálculos para el resto de escenarios propuestos en el apartado 7.4.1 serían análogos. Para todos los cálculos se considera que la planta trabaja en continuo (24 horas al día durante 330 días al año), reservando un mes de parada para mantenimiento y demás requerimientos.

En la Tabla 7-2, se presentan las características de cada escenario:

Tabla 7-2. Características de cada uno de los escenarios

Escenario	Capacidad de tratamiento de digestato (m <sup>3</sup> /a)	Concentración inicial de P en el digestato (mg/L)	Pretratamiento ácido
1	440.000	180	No
2	440.000	150	No
3	440.000	120	No
4	440.000	90	No
5	440.000	1.000	Sí
6	220.000	180	No
7	220.000	150	No
8	220.000	120	No
9	220.000	90	No
10	220.000	1.000	Sí
11	55.000	180	No
12	55.000	150	No
13	55.000	120	No
14	55.000	90	No
15	55.000	1.000	Sí



### 7.5.1.1 Ingresos por ventas

Para el escenario seleccionado como ejemplo (Escenario 1), en la Tabla 7-3 se presentan los datos necesarios para determinar el flujo másico de estruvita ( $\dot{m}_{\text{estruvita}}$ ), obtenido al aplicar la Ec 6.9

Tabla 7-3. Determinación flujo másico de estruvita

Parámetro	Unidades	Valor
$\dot{V}_{\text{digestato inicial}}$	m <sup>3</sup> /a	55.000
$[P]_{\text{inicial}}$	mg/L	180
$M_P$	g/mol	30,97
$M_{\text{estruvita pura}}$	g/mol	245,41
$\dot{m}_{\text{estruvita}}$	t/a	665

Para la determinación del volumen anual de digestato, se ha considerado una densidad para el digestato muy próxima a la del agua (1.000 kg/m<sup>3</sup>).

Como precio de venta de la estruvita, se ha tomado el precio de venta de un fertilizante de similares características como es el fosfato monoamónico. Según informes de DTN (2019), el precio medio del fosfato monoamónico a finales de 2019 era de 454 \$/t, es decir, unos 400 €/t.

Así, según la Ec 7.10, los ingresos anuales por la venta de estruvita como producto fertilizante, ascienden a:

$$V = 665 \text{ t/a} \cdot 400 \text{ €/t} = 266 \text{ k€/a}$$

Para el resto de escenarios, el procedimiento es similar, cambiando únicamente el volumen anual de digestato tratado o la concentración inicial de P en el digestato.

Cabe destacar que tanto la fracción sólida del digestato retirada por centrifugación previamente a la cristalización, como el efluente líquido final obtenido después de la recuperación de estruvita, son dos subproductos del proceso que presentan nutrientes y pueden ser valorizados para cumplir con los postulados de la Economía Circular. La fracción sólida procedente del digestato contendrá una cierta concentración de C, N y P, esta fracción se podrá utilizar, por ejemplo, para mejorar el contenido nutricional de un compost. Por otra parte, el efluente líquido del proceso de cristalización conservará una pequeña cantidad de nutrientes, que no se han conseguido recuperar en el proceso de cristalización, con lo que, podrá utilizarse para fertirrigación de cultivos, ya que, en este caso no existirá los problemas asociados a la sobrefertilización de éstos (como en el caso de la aplicación directa del digestato) y se conseguirá reducir el consumo de agua de riego a la vez que se realiza una aportación de nutrientes. Sin embargo, para el caso de la fertirrigación, debe tenerse en cuenta la distancia a la que se aplicará el efluente (máximo 10-15 km de distancia), para evitar costes logísticos excesivos, al igual que ocurría en el caso de la aplicación directa del digestato (apartado 7.4.3).

No obstante, aunque se puedan valorizar los subproductos del proceso, no se considerará que éstos generen ningún aporte económico que redunde en un aumento de los ingresos del proceso.



## 7.5.1.2 Costes variables

En la Tabla 7-4 se presentan los costes de materias primas calculados aplicando la Ec 7.14.

Tabla 7-4. Costes de materias primas

<b>Materia prima</b>	<b>Cantidad materia prima (t/a)</b>	<b>Coste unitario (€/t)</b>	<b>Coste materia prima (k€/a)</b>
<b>Digestato</b>	440.000	0	0
<b>Magnesio</b>	1.469	100 (Fondland Chemicals Co., Ltd., 2019)	147
<b>Sosa</b>	978	360 (Fondland Chemicals Co., Ltd., 2019)	352
<b>Ácido sulfúrico</b>	0	160 (Jinzhou City Jinchangsheng Chemical Co., Ltd., 2019)	0

A continuación, se exponen las consideraciones necesarias para la determinación de los de costes de materias primas:

- 1) Al digestato no se le imputa ningún coste de materia prima porque es un subproducto generado en la planta de biogás, que en otras circunstancias habría que gestionar (con su consabido coste de gestión).
- 2) Como fuente de Mg se ha seleccionado  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  de grado industrial con 46 %p/p de pureza, ya que es la fuente de magnesio que mejores resultados ha dado en los estudios realizados en este trabajo. Como ya se comentó anteriormente, la relación molar Mg/P utilizada es de 1,3. Se trata del valor medio situado entre 1,0-1,5; el intervalo de trabajo óptimo según los resultados obtenidos en el capítulo 5.
- 3) La sosa seleccionada ha sido NaOH de grado industrial y 99 %p/p de pureza. La cantidad de sosa necesaria para variar el pH inicial de 8,0 a 9,0 es de 50 mmol OH<sup>-</sup>/L digestato según la estequiometría (Schoumans *et al.*, 2014), pero como ya se comprobó en la experimentación realizada en el capítulo 6, es necesaria una cantidad superior de sosa debido a la capacidad amortiguadora del digestato. Es por ello que se ha supuesto una dosis de 50 mmol OH<sup>-</sup>/L digestato (un 10 % de exceso). Esto supone una masa de sosa de 2,2 g/L digestato.
- 4) El ácido sulfúrico solo será necesario para el caso en el que se lleve a cabo un pretratamiento ácido del digestato para liberar el P de la fase sólida a la fase líquida, previamente a la reacción de precipitación de estruvita. Se ha seleccionado  $H_2SO_4$  de grado industrial con una pureza del 98 %p/p. La dosis de ácido para reducir el pH del digestato de 8,0 a 6,0 es de unos 200 mmol H<sup>+</sup>/L digestato (Schoumans *et al.*, 2014), es decir 20,0 g  $H_2SO_4$ /L digestato.
- 5) En el caso de considerar la etapa de pretratamiento ácida, la cantidad de sosa necesaria será superior a la de los otros casos, debido a que se requiere aumentar el pH de 6,0 a 8,0. En este supuesto la cantidad necesaria de sosa es de 175 mmol OH<sup>-</sup>/L digestato (Schoumans *et al.*, 2014) ó 7,1 g NaOH/L.

Para el resto de escenarios se seguirá el mismo razonamiento, aunque las cantidades de materias primas podrán variar, en función de la capacidad de la planta o de la concentración inicial de P.

Respecto a los costes energéticos, estos se han calculado incluyendo de forma conjunta los costes térmicos y eléctricos, de cara a simplificar los cálculos. Aunque obviamente, los costes unitarios de la energía eléctrica y térmica son muy distintos, al considerar únicamente el coste unitario de la energía eléctrica, los costes energéticos totales obtenidos serán superiores a los que previsiblemente se obtengan en la realidad, lo cual es algo positivo para la evaluación económica, ya que las condiciones analizadas son más conservadoras.

Según Sánchez *et al.* (2011), el consumo energético para este tipo de plantas es de 0,7 kWh/m<sup>3</sup> digestato. Por otra parte, el precio medio de la energía eléctrica de uso industrial en España es actualmente de 11,48 c€/kWh, impuestos incluidos (Eurostat, 2019). Como coste unitario para la evaluación económica se ha tomado 14,00 c€/kWh, según lo expuesto en el párrafo anterior. Así, el coste energético se obtiene al aplicar todos estos supuestos a la Ec 7.15.

$$C_e = 0,7 \frac{kWh}{m^3 \text{ digestato}} \cdot 440.000 \frac{m^3 \text{ digestato}}{a} \cdot 0,14 \text{ €/kWh} = 43.000 \text{ €/a}$$

Para el resto de escenarios, los costes asociados al consumo energético variarán en función de la capacidad de tratamiento de la planta.

Finalmente, el ahorro conseguido debido a la eliminación del coste asociado a la necesidad de gestionar el digestato se calcula de acuerdo a la Ec 7.16.

Según se explicó en el apartado 7.4.3, el coste unitario de la gestión del digestato para su aplicación directa es de, aproximadamente, 1,90 €/m<sup>3</sup> de digestato.

$$\text{Ahorro gestión digestato} = 440.000 \frac{m^3 \text{ digestato}}{a} \cdot 1,90 \text{ €/m}^3 = 836.000 \text{ €/a}$$

Nuevamente, para otros escenarios distintos al utilizado de ejemplo, el ahorro debido a la ausencia de la necesidad de gestión de digestato variará en función de la capacidad de tratamiento de la planta.

Por tanto, sustituyendo el valor de cada uno de los costes en la Ec 7.13, se obtendrán los costes variables anuales.

$$C_v = -294.000 \text{ €/a}$$

### 7.5.1.3 Costes fijos

En los costes de personal se considera la mano de obra directa que intervendrá para el correcto funcionamiento de la planta. Por tanto, como mano de obra directa se consideran los operarios que trabajan directamente en la planta de estruvita. Como la planta va a estar operando en continuo (24 h/d) se necesita 1 operario por turno. Concretamente, se necesitarían un total de 5 operarios para cubrir las 24 h/d, durante los 330 días al año que trabajaría la planta, considerando que cada operario trabajará durante 40 horas a la semana y que habrá que cubrir los periodos vacacionales de los propios operarios. El coste unitario de cada operario corresponderá a su salario anual bruto (15.000 €/a) más un 30 % de éste, correspondiente a la cotización a la Seguridad Social, cuota de desempleo, seguro de accidentes de trabajo, fondo de garantía social y formación profesional. Así, el coste unitario ascenderá a 19.500 €/a.

No será necesario contabilizar nuevo personal especializado como técnicos o directores de planta, ya que la planta de DA en la que se instale la planta de estruvita, ya contará con ese personal especializado.

Finalmente, los costes de personal teniendo en cuenta todo lo comentado anteriormente y la Ec 7.18, ascienden a:

$$C_p = 5 \text{ operarios} \cdot 19.500 \frac{\text{€}}{\text{a} \cdot \text{operario}} = 97.500 \text{ €/a}$$

En la partida de costes generales de la planta, se incluyen costes que no han sido considerados anteriormente en otras partidas como: imprevistos, envasado o almacenaje de la estruvita, etc.

Estos costes pueden ascender a 20.000 €/a, según lo comunicado por el personal que gestiona plantas de producción de estruvita de capacidades similares (Personal de la Planta de obtención de Estruvita del Canal de Isabel II, comunicación personal, 14 de febrero de 2019).

Los costes de mantenimiento ( $C_{\text{man}}$ ), considerar los costes de los ciclos de limpieza de la planta y del propio mantenimiento de los equipos según las indicaciones de los suministradores. Estos costes suponen alrededor de 10.000 €/a (Sánchez *et al.*, 2011)

Por todo ello, según la Ec 7.17, los costes fijos anuales asociados a la planta de producción de estruvita son:

$$C_f = 97.500 \text{ €/a} + 20.000 \text{ €/a} + 10.000 \text{ €/a} = 127.500 \text{ €/a}$$

Es necesario reseñar que los costes fijos serán los mismos para todos los escenarios considerados.

Por tanto, los costes de operación anuales totales para el Escenario 1, siguiendo la Ec 7.12, son:

$$C = 127.500 \text{ €/a} - 294.000 \text{ €/a} = -166.500 \text{ €/a}$$

Por último, los costes de inversión de la planta se determinan según la metodología expuesta en la Tabla 7-1. Los equipos principales que componen la planta de estruvita son (Figura 7-1):

- 1 reactor de lecho fluidizado para la precipitación de estruvita.
- 2 depósitos para el almacenamiento de NaOH.
- 2 depósitos para el almacenamiento del  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .
- 1 centrífuga o decanter.
- 1 secadero de bandas.

En el caso de que el proceso incluya la etapa de pretratamiento ácido, la planta además constará del siguiente equipamiento (Figura 7-2):

- 1 depósito para  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

- 1 reactor de tanque agitado (CSTR) para el pretratamiento ácido.

La capacidad de los tanques de almacenamiento se ha diseñado para una autonomía de varias semanas.

Los costes de equipos y sus características para el Escenario 1 se resumen en la Tabla 7-5.

Tabla 7-5. Costes de equipamiento para el Escenario 1

<b>Equipo</b>	<b>Características</b>	<b>Coste (€)</b>
<b>1 reactor para estruvita</b>	Reactor lecho fluidizado de 60 m <sup>3</sup>	350.000
<b>2 depósitos para sosa</b>	2 depósitos de 50 m <sup>3</sup>	22.000
<b>2 depósitos para cloruro de magnesio</b>	2 depósitos de 50 m <sup>3</sup>	35.200
<b>1 centrífuga</b>	Capacidad de tratamiento de 60 m <sup>3</sup> /h de digestato	250.000
<b>1 secadero de bandas</b>	Capacidad de secado de 2 t/d de producto final	290.000
<b>TOTAL</b>		<b>947.200</b>

Los costes del depósito de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (180 m<sup>3</sup> y una autonomía superior a una semana) y el reactor CSTR de pretratamiento ácido (75 m<sup>3</sup>) para el Escenario 5 son de 39.600 € y 18.750 €, respectivamente.

Por otra parte, aplicando la metodología resumida en la Tabla 7-1, la inversión total sería la indicada en la Tabla 7-6.

Tabla 7-6. Costes de inversión totales para el Escenario 1

<b>Concepto</b>	<b>Coste (€)</b>
<b>CEQ</b>	947.200
<b>CTEE</b>	568.320
<b>CIN</b>	227.328
<b>TOTAL Costes Inversión</b>	<b>1.742.848</b>

Es decir, para el Escenario 1 se suponen unos costes de inversión de 1,75 M€. Esta cifra está de acuerdo con lo comunicado por operadores de plantas de capacidades y características similares (Personal de la Planta de obtención de Estruvita del Canal de Isabel II, comunicación personal, 14 de febrero de 2019).

Los costes de equipamiento para escenarios con la misma capacidad de tratamiento que el Escenario 1, serán los mismos, ya que los equipos necesarios son los mismos. La única diferencia podría deberse a que, si la concentración inicial de P es menor, se obtendría menor cantidad de estruvita, con lo que el tamaño necesario del secadero de bandas sería menor, al igual que su precio. Pero no obstante se considerará el mismo coste de secadero de bandas para tener un escenario más conservador.

Por otra parte, para los escenarios en los que la capacidad de tratamiento sea distinta que para el Escenario 1. Los costes de equipamiento se determinarán mediante la Regla de Williams o “regla del 0,6”, la cual se describe mediante la Ec 7.19.

$$\frac{C_1}{C_2} = \left(\frac{Q_1}{Q_2}\right)^n \quad (\text{Ec 7.19})$$

siendo:

$C_1$ : coste del equipamiento con un tamaño o capacidad  $Q_1$

$C_2$ : coste del equipamiento con un tamaño o capacidad  $Q_2$

$n$ : exponente de escala o factor de tamaño (0,6 para este caso).

De acuerdo con la Regla de Williams, se pueden obtener costes aproximados si se conoce el coste de un artículo similar de diferente tamaño o capacidad, mediante la utilización de esta regla empírica desarrollada a lo largo de los años y que debe su nombre a la persona que empezó a utilizarla o a demostrar su validez (Williams, 1947). Mediante la aplicación de dicha regla, se pueden obtener resultados satisfactorios con un margen de error del 20 %.

En un análisis del coste de los equipos, se asume que el exponente del factor de tamaño variará de 0,3 a 1,0; pero el promedio está muy cerca de 0,6; de ahí el nombre de esta regla empírica. Esta afirmación es válida si, en el proceso objeto de estudio, existe economía de escala, es decir, que los costes de inversión de capital disminuyen con el aumento de la capacidad de la planta (como es el caso de las plantas de producción de estruvita).

## 7.5.2 Determinación de la rentabilidad de la planta

Una vez que se han cuantificado los ingresos y los gastos anuales de la planta, se determinará la rentabilidad de la inversión mediante el VAN, la TIR y el Pay-Back para cada uno de los escenarios objeto de estudio. Cabe destacar que, para facilitar el análisis económico, no se ha considerado ninguna variación de los gastos ni ingresos, a lo largo de las distintas anualidades.

### 7.5.2.1 Cash-Flow

Para la determinación del VAN, el TIR y el Pay-Back, es necesario, previamente determinar el Cash-Flow diferencial y el Cash-Flow actualizado, según la Ec 7.3 y la Ec 7.4.

Para el Cash-Flow diferencial actualizado se ha supuesto una tasa de descuento ( $r$ ) del 8 %.

En la Tabla 7-7 se presentan el Cash-Flow diferencial, el Cash-Flow diferencial descontado y los respectivos acumulados, para los primeros 10 años de vida de la planta, en el caso del Escenario 1.

Tabla 7-7. Cash-Flows para el Escenario 1

Año	Cash flow diferencial (k€)	Cash flow diferencial actualizado (k€)	Cash flow diferencial acumulado (k€)	Cash flow diferencial actualizado acumulado (k€)
0	-1.750	-1.750	-1.750	-1.750
1	432	400	-1.318	-1.350

<b>2</b>	432	371	-885	-979
<b>3</b>	432	343	-453	-636
<b>4</b>	432	318	-21	-318
<b>5</b>	432	294	411	-24
<b>6</b>	432	272	844	248
<b>7</b>	432	252	1.276	500
<b>8</b>	432	234	1.708	734
<b>9</b>	432	216	2.140	950
<b>10</b>	432	200	2.573	1.150

#### 7.5.2.2 Valor Actual Neto

El VAN se calcula según la Ec 7.6, en esencia es el Cash-Flow diferencial actualizado acumulado para el último año objeto de estudio (año 10). Con lo cual, para el Escenario 1, el valor del VAN es de 1.150 k€, para una tasa de descuento del 8 %.

Así pues, se trata de un escenario en el que el proceso es rentable.

#### 7.5.2.3 Tasa Interna de Retorno

La TIR se determina según lo expuesto en el apartado 7.3.5 (Ec 7.7 y Ec 7.8). De acuerdo con lo anterior, la TIR para el Escenario 1 es del 21,04 %.

Al ser el valor de la TIR superior al de la tasa de descuento utilizada para el cálculo (8 %), se concluye que el proceso es rentable para el Escenario 1.

#### 7.5.2.4 Pay-Back Period

El Periodo de Recuperación de la inversión o Pay-Back Period, se ha determinado según el apartado 7.3.2. Se trata del periodo de tiempo necesario para que la inversión se haya recuperado. En el caso del Escenario 1 el Pay-Back Period es de 49 meses, es decir unos 4 años.

Finalmente, en la Tabla 7-8 se presenta el VAN, la TIR y el Pay-Back Period, para todos los escenarios estudiados.

Tabla 7-8. Rentabilidad económica en función del escenario

<b>Escenario</b>	<b>VAN (k€)</b>	<b>TIR (%)</b>	<b>Pay-Back Period (años)</b>
<b>1</b>	1.150	21,04	4,0
<b>2</b>	1.018	19,65	4,2
<b>3</b>	885	18,23	4,5
<b>4</b>	752	16,79	4,7
<b>5</b>	-9.334	-	-
<b>6</b>	-132	-	-
<b>7</b>	-199	-	-
<b>8</b>	-265	-	-
<b>9</b>	-332	-	-
<b>10</b>	-5.138	-	-
<b>11</b>	-889	-	-
<b>12</b>	-905	-	-
<b>13</b>	-922	-	-
<b>14</b>	-938	-	-
<b>15</b>	-2.205	-	-

En el Anexo 1 de este trabajo se incluyen los planes de negocio de cada uno de los escenarios considerados en este capítulo.

## 7.6 Discusión de resultados

### 7.6.1 Influencia de la concentración de inicial de P

Uno de los parámetros que, a priori, más influencia tendrá en la rentabilidad de la planta de precipitación de estruvita, es la concentración de P de la que parte el digestato que se utilizará como materia prima.

Según la Figura 7-3, el VAN de la planta aumenta a medida que lo hace también la concentración de P. Obviamente, esto sucede porque cuanto más alta es la concentración de P en el digestato, mayor será la cantidad de estruvita obtenida, aunque por otra parte mayores serán los costes de consumo de Mg, ya que, será necesario que una mayor cantidad de Mg entre en juego en la reacción. Sin embargo, la influencia es casi lineal. Para los escenarios con una capacidad de planta de 440.000 m<sup>3</sup>/a de digestato, la relación es prácticamente proporcional, ya que, una reducción de la concentración del 50 %, produce un descenso en el VAN de 35 %. Para el caso, de escenario con capacidades inferiores, la influencia de la concentración de P es cada vez menor, no habiendo casi variación para el VAN para escenarios con capacidades de 55.000 m<sup>3</sup>/a de digestato (5 %).

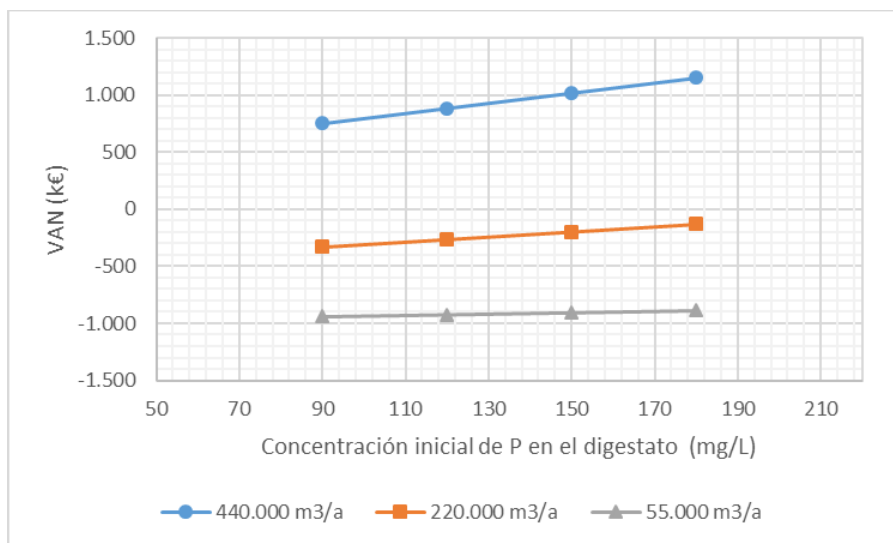


Figura 7-3. Influencia de la concentración de P en el VAN

En lo que respecta al TIR y el Pay-Back Period, de acuerdo con los resultados presentados en la Figura 7-4 nuevamente se observa una tendencia lineal. Esta tendencia es creciente para TIR y decreciente para el Pay-Back Period, conforme aumenta la concentración de P en el digestato. Las variaciones son de un 20 % para el TIR y un 15 % para el Pay-Back Period, cuando la concentración de P inicial se reduce al 50 %. En otras palabras, el proceso es más rentable cuanto mayor es la concentración de P.

Cabe destacar que el análisis de la TIR y el Pay-Back Period, solo es posible realizarlos para escenarios con una capacidad de tratamiento de 440.000 m<sup>3</sup>/a de digestato, debido a que, para los escenarios de las capacidades inferiores estudiadas (220.000 y 55.000 m<sup>3</sup>/a), se obtienen valores del VAN negativos, con lo que, no existe rentabilidad para dichos casos.

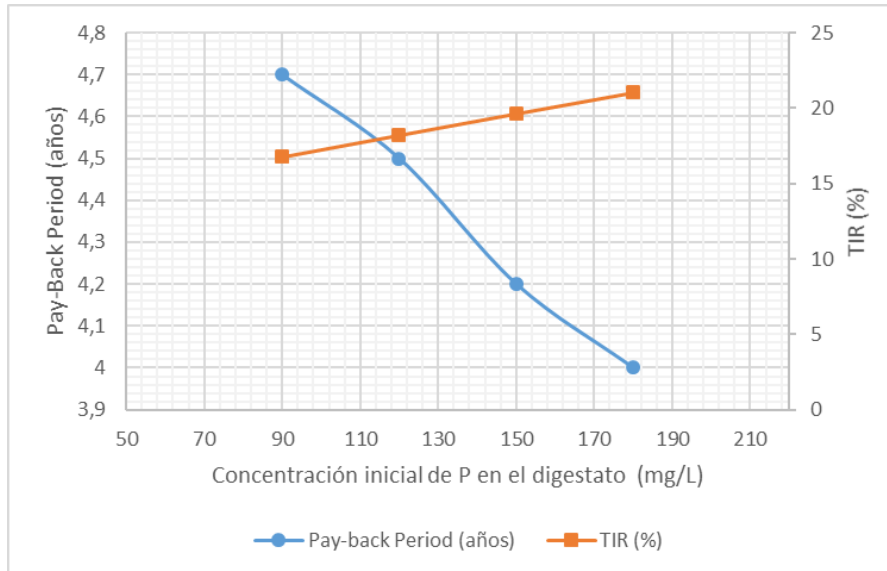


Figura 7-4. Influencia de la concentración de P en el TIR y el Pay-Back Period

Los valores de TIR obtenidos para 440.00 m<sup>3</sup>/a son cifras lo suficientemente altas para todos los valores de concentraciones iniciales de P (entre el 21 y el 16 %) y muy superiores a la tasa de descuento fijada en el estudio (8 %), lo cual da idea de una gran fortaleza en la rentabilidad del proceso para esos escenarios (Escenarios 1, 2, 3 y 4). Los Pay-Back Periods para estos casos son todos menores a 5 años, lo cual, son previsiones del retorno de la inversión bastante favorables.

Por todo lo expuesto anteriormente, queda claro que la concentración inicial de P, no es un factor que ejerza una gran influencia en la posible rentabilidad de la planta.

La explicación a todo esto reside en que, como ya se explicó en el apartado 7.4.3, los ingresos de la planta provienen de la venta de la estruvita y del ahorro que supone el evitar o gestionar el digestato producido en el proceso DA. Así, los ingresos por ventas de estruvita pueden suponer un 25 % del total de los ingresos, en el mejor de los casos. Por todo ello, que la concentración de P sea mayor o menor, se traducirá en que la cantidad de estruvita obtenida, a su vez, sea mayor o menor, pero ese margen de ingresos siempre representará una cantidad minoritaria al lado del ahorro conseguido por la ausencia de gestión de digestión, es decir, que la concentración de P no posee una importancia capital en la rentabilidad económica del proceso.

En cuanto a los escenarios que contemplan la etapa de pretratamiento ácido para tener una mayor concentración de P disponible y, por tanto, mayor producción de estruvita, todos ellos presentan resultados económicos muy desfavorables. Esto es debido principalmente a tres factores: el primero es que, al tener una mayor concentración de P inicial se necesita mucha más cantidad de Mg como reactivo que en los escenarios anteriores; en segundo lugar, la cantidad necesaria de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> para realizar el



pretratamiento a pH 6,0 es muy alta (200 mmol H<sup>+</sup>/L digestato) y; por último, la adición de NaOH en el medio de reacción se incrementará respecto a otros escenarios en los que no se considera el pretratamiento ácido, ya que, habrá que variar el pH del medio de reacción de 6,0 a 9,0 y no de 8,0 a 9,0 (175 mmol OH<sup>-</sup>/L digestato). Es decir, estos aumentos en la cantidad de reactivos, producen un aumento considerable en los costes variables, que los ingresos de la planta o sus ahorros no son capaces de amortiguar.

Según la evaluación económica realizada por Sánchez *et al.* (2011), para una planta de precipitación de estruvita que trata 570 m<sup>3</sup>/d de agua residual de depuradora, la inversión solo es viable para concentraciones de P superiores a 70 mg/L (Figura 2-14). La TIR tiene un crecimiento lineal respecto a la concentración de P, alcanzando casi el 33 % para una concentración de 150 mg/L. El Pay-Back Period, para esa misma concentración es de 4 años.

Por otro lado, García-Belinchon *et al.* (2013) realizaron un estudio de precipitación de estruvita a partir de agua residual de depuradora mediante el proceso industrial de Ostara Pearl, en el que consideraron diferentes escenarios, concluyendo que esta opción puede ser económicamente rentable considerando concentraciones de P iniciales de 85 mg/L y encontrando resultados realmente interesantes económicamente a partir de 150 mg/L.

Por lo tanto, los resultados obtenidos por otros autores en condiciones comparables, son bastante similares a los obtenidos en el presente estudio.

### 7.6.2 Influencia de la capacidad de la planta

Otro de los factores que puede influir decisivamente en la rentabilidad económica de cualquier proceso industrial es el tamaño de la planta o su capacidad de tratamiento.

Según lo recogido en la Tabla 7-8, de las tres capacidades de plantas estudiadas (440.000, 220.000 y 55.000 m<sup>3</sup>/a digestato), el proceso de precipitación de estruvita solamente sería rentable para escenarios con la capacidad de planta mayor (440.000 m<sup>3</sup>/a). Por lo tanto, solo sería interesante instalar módulos de precipitación de estruvita en plantas de DA con una potencia de 4,0 MW.

A fin de conocer a partir de qué tamaño de planta puede ser rentable la instalación del proceso de precipitación de estruvita en una planta de DA, se ha determinado la rentabilidad para plantas de DA de distintas potencias, siguiendo la misma metodología de análisis que la realizada para los escenarios objeto de estudio (Tabla 7-9). Para todas ellas se ha considerado como concentración de P inicial 180 mg/L.

Tabla 7-9. Rentabilidad económica en función de la potencia de la planta de DA

Potencia planta DA (MW)	Capacidad de tratamiento de digestato (m <sup>3</sup> /a)	Concentración inicial de P en el digestato (mg/L)	VAN (k€)	Pay-Back Period (años)
5,0	550.000	180	1.839	3,5
4,0	440.000	180	1.150	4,0
3,0	330.000	180	489	5,0
2,5	275.000	180	172	5,9
2,0	220.000	180	-132	-
1,0	110.000	180	-678	-

0,50	55.000	180	-889	-
0,25	27.500	180	-952	-

Por tanto, como puede observarse en la Figura 7-5, se considera que la precipitación de estruvita resultaría económicamente interesante incluirla para plantas de DA de una potencia de 2,5 MW eléctricos (275.000 m<sup>3</sup>/a) o superiores. Además, cuanto mayor sea la capacidad de la planta, mayor será la rentabilidad y en menos tiempo se recuperará la inversión.

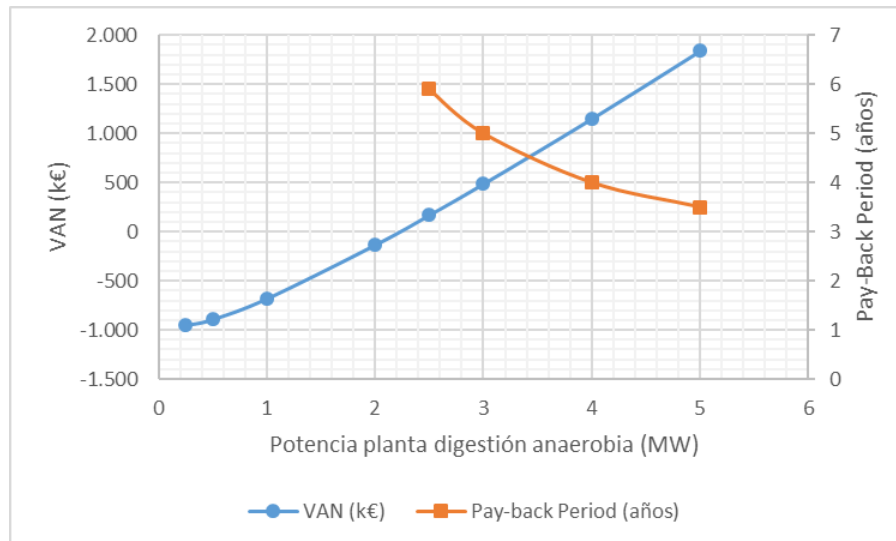


Figura 7-5. Relación entre la TIR y el Pay-Back Period con la potencia de la planta

La explicación de todo lo anterior reside en que, a medida que aumenta la capacidad de la planta, el ahorro debido a la gestión del digestato será mayor (ya que la cantidad de digestato disponible también será mayor). Aunque, por otra parte, a medida que aumenta la cantidad de digestato utilizado como materia prima de la estruvita, también se incrementará las necesidades de reactivos (magnesio y sosa). No obstante, el incremento de los costes variables de los reactivos es soportado por el aumento de los ingresos debido a la mayor producción de estruvita y al ahorro de la gestión del digestato.

García-Belinchon *et al.* (2013) concluyen que, para el caso de aguas residuales procedentes de depuradora, el proceso de precipitación de estruvita es económicamente rentable a partir de capacidades de 750 m<sup>3</sup>/d (unos 250.000 m<sup>3</sup>/a). Por lo tanto, son resultados análogos a los obtenidos en este trabajo.

## 7.7 Conclusiones

En el capítulo 7 se ha realizado una evaluación técnico-económica del proceso de precipitación, evaluando la rentabilidad de instalar dicho proceso en plantas de DA de purín de cerdo. Para ello, se ha teniendo en cuenta los resultados obtenidos en los capítulos 4, 5 y 6, respecto a los aspectos técnicos y éstos, se han integrado con los aspectos financieros en un plan de negocio.

El plan de negocio se ha realizado para distintos escenarios en los que se han tenido en cuenta los parámetros que, a priori, más efecto tendrán sobre la rentabilidad económica. Estos factores son la capacidad de planta (cantidad de digestato utilizado anualmente como materia prima), la concentración inicial de P contenido en el digestato y la existencia o no de un pretratamiento ácido del digestato para liberar mayor cantidad de P en el digestato.

Para la cuantificación de la rentabilidad de la planta, se han utilizado los típicos indicadores económicos para plantas industriales como son el VAN, la TIR y el Pay-Back Period.

Según los resultados obtenidos, los escenarios en los que se ha considerado un pretratamiento ácido previo a la reacción de cristalización de estruvita no presentan balance económico positivo, debido principalmente a que las cantidades de materias primas necesarias ( $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ , NaOH y  $H_2SO_4$ ) son muy grandes y los costes variables de la planta se disparan.

Por otra parte, la concentración inicial de P ejerce una pequeña influencia en la rentabilidad de la planta, en el rango objeto de estudio (entre 90 y 180 mg/L), mientras que la capacidad de la planta sí que ejerce una mayor influencia en la rentabilidad.

Finalmente, es necesario destacar que, de acuerdo a los resultados obtenidos, llega a obtenerse un VAN de 1,15 M€ a los 10 años de funcionamiento de la planta, una TIR del 21 % (suponiendo una tasa de descuento del 8 %) y retorno de la inversión de 4 años. Estos resultados son para una planta que trataría 440.000 m<sup>3</sup>/a de digestato con una concentración de P de 180 mg/L; el cual es el equivalente al digestato que produciría una planta de DA de 4 MW. Además, mediante el análisis de los resultados económicos arrojados por los planes de negocio, se ha constatado que el proceso de precipitación de estruvita solo sería rentable instalarlo en plantas de DA de 2,5 MW de potencia o superiores.

Por tanto, la precipitación de estruvita puede considerarse un proceso rentable para la recuperación de los nutrientes presentes en el digestato, siempre y cuando se esté ayudando a la vez a paliar los posibles gastos que puedan suponer para la planta de DA, la gestión del propio digestato.

## 7.8 Referencias bibliográficas

- An, D., Xi, B., Ren, J., Ren, X., Zhang, W., Wang, Y., & Dong, L. (2018). Multi-criteria sustainability assessment of urban sludge treatment technologies: Method and case study. *Resources, Conservation and Recycling*, 128, 546-554.
- Balkema, A. J., Preisig, H. A., Otterpohl, R., & Lambert, F. J. (2002). Indicators for the sustainability assessment of wastewater treatment systems. *Urban Water*, 4(2), 153-161.
- DTN (2020). Retail Fertilizer Trends. Recuperado en abril de 2020 de: <https://www.dtnpf.com/agriculture/web/ag/crops/article/2019/12/31/fertilizer-prices-lower>
- Eurostat (2020). Electricity price statics. Electricity prices for non-household consumers. Recuperado en abril de 2020 de:

[https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=Electricity\\_price\\_statistics/es](https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=Electricity_price_statistics/es)

- Garcia-Belinchón, C., Rieck, T., Bouchy, L., Galí, A., Rougé, P., & Fàbregas, C. (2013). Struvite recovery: pilot-scale results and economic assessment of different scenarios. *Water Practice and Technology*, 8(1), 119-130.
- Iacovidou, E., Velis, C. A., Purnell, P., Zwirner, O., Brown, A., Hahladakis, J., ... & Williams, P. T. (2017). Metrics for optimising the multi-dimensional value of resources recovered from waste in a circular economy: A critical review. *Journal of Cleaner Production*, 166, 910-938.
- Korres, N., O'Kiely, P., Benzie, J. A., & West, J. S. (Eds.). (2013). *Bioenergy production by anaerobic digestion: using agricultural biomass and organic wastes*. Routledge.
- Muga, H. E., & Mihelcic, J. R. (2008). Sustainability of wastewater treatment technologies. *Journal of environmental management*, 88(3), 437-447.
- Ostara Pearl (2017). Technologies. Municipal Utilities. Downloads. Nutrient Recovery Solutions. Recuperado en febrero de 2020 de: [http://ostara.com/wp-content/uploads/2017/03/Ostara\\_NRS\\_BROCHURE\\_170328.pdf](http://ostara.com/wp-content/uploads/2017/03/Ostara_NRS_BROCHURE_170328.pdf)
- Peters, M. S., Timmerhaus, K. D. & West, R. E. (2003). *Plant design and economics for chemical engineers* (5<sup>th</sup> edition). Boston: McGraw-Hill.
- Ren, J., Liang, H., & Chan, F. T. (2017). Urban sewage sludge, sustainability, and transition for Eco-City: Multi-criteria sustainability assessment of technologies based on best-worst method. *Technological Forecasting and Social Change*, 116, 29-39.
- Sánchez, E., Rodríguez, B., Heredero, R., García Peñuela, R., Polo, A., García, M., ... & Sanz, R. (2011). Experiencias para la recuperación del fósforo de las aguas residuales en forma de estruvita en Canal de Isabel II. *Cuadernos de I + D + I*.
- Schoumans, O. F., Ehlert, P. A. I., Nelemans, J. A., van Doorn-van Tintelen, W., Rulkens, W. H., & Oenema, O. (2014). Explorative study of phosphorus recovery from pig slurry: laboratory experiments (No. 2514). *Alterra*, Wageningen-UR.
- Trombin, G., Kayser, K., & Gruszkos, T. (2017). Risk assessment of nutrient discharges from biogas production: Germany. IBBK Fachgruppe Biogas GmbH.
- Wielemaker, R. C., Weijma, J., & Zeeman, G. (2018). Harvest to harvest: Recovering nutrients with New Sanitation systems for reuse in Urban Agriculture. *Resources, Conservation and Recycling*, 128, 426-437.
- Williams, R. (1947). Six-tenths factor aids in approximating costs. *Chemical Engineering*, 54(12), 124-125.

# **8 CONCLUSIONES Y TRABAJOS FUTUROS**

---



## Contenido

8	CONCLUSIONES Y TRABAJOS FUTUROS .....	241
8.1	Conclusiones y aportaciones de la tesis .....	245
8.2	Trabajos futuros.....	246





## 8.1 Conclusiones y aportaciones de la tesis

La tesis que se ha presentado es el resultado de los trabajos realizados por el doctorando dentro de diferentes proyectos de investigación realizados en la Fundación CARTIF, como el proyecto LIFE REVAWASTE (LIFE12 ENV/ES/000727) del programa LIFE + de la Comisión Europea, el proyecto ADE\_ECOCIR financiado por la Agencia de Innovación, Financiación e Internacionalización Empresarial de Castilla y León y los proyectos NUTRI2CYCLE (773682) y NUTRIMAN (818470) del programa Horizonte 2020 financiados por la Comisión Europea. Todos ellos tienen en común la temática de recuperación de nutrientes y, más concretamente, de la recuperación de N y P a partir de la precipitación de estruvita.

En el marco de trabajo de estos proyectos, el autor se ha centrado en el tratamiento del digestato procedente de la DA de purín porcino para la recuperación, en forma de estruvita, del N y el P presentes en éste, mediante un proceso de cristalización, y más específicamente en el estudio de dicho proceso a escala de laboratorio y su comparación con otro método de eliminación de N, como es el stripping. Mediante los resultados obtenidos se ha llevado a cabo el diseño, construcción y operación de un reactor de cristalización a escala piloto, para optimizar el proceso de precipitación de estruvita a una escala relevante que le ha permitido posteriormente demostrar el potencial agronómico de la estruvita y evaluar la tecnología desde un punto de vista técnico y económico.

A continuación, se exponen las principales conclusiones y aportaciones del presente trabajo:

- 1) La recuperación de nutrientes a partir de la precipitación de estruvita se antoja un proceso más prometedor que el stripping; ya que, a priori, los costes de operación para la estruvita son sensiblemente inferiores a los del stripping y mediante la estruvita se consigue recuperar no solo el N contenido en el digestato, sino también el P (nutriente muy importante y materia prima crítica), mientras que por medio del stripping solo es posible recuperar el N.
- 2) Los parámetros de operación que mayor influencia ejercen sobre la precipitación de estruvita obtenida a nivel de laboratorio a partir de digestato proveniente de la DA del purín de cerdo, son la concentración inicial de Mg y la concentración inicial de P, seguidas del pH de la mezcla reaccionante y la temperatura de reacción. Así, los niveles óptimos para cada uno de estos parámetros son: relación molar Mg/P de 1,5; relación molar de N/P de 4,0; pH entre 9,0-9,5 y temperatura entre 20-30 °C.
- 3) La fuente de Mg preferible para realizar la precipitación de estruvita es la sal de cloruro de magnesio ( $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ). Cuando se ha utilizado esta sal, se obtienen mejores rendimientos que para fuentes de Mg alternativas como el óxido de magnesio (MgO). Además, el MgO presentó problemas de solubilidad en el medio de reacción, lo que provocó que parte del MgO pasara directamente a los cristales de estruvita como impureza sin haber reaccionado previamente.
- 4) Respecto a la influencia de la sobresaturación en la reacción de cristalización, se ha demostrado que esta ejerce un rol muy importante en el correcto crecimiento de los cristales debido a que, para valores muy altos de sobresaturación, es decir, concentraciones muy altas de Mg y P, los cristales de

estruvita presentan tamaños muy pequeños a causa de la imposibilidad de crecimiento de los núcleos de cristales que se van formando en el medio de reacción.

- 5) Las cantidades de iones competidores en los digestatos utilizados, como por ejemplo el  $\text{Ca}^{2+}$ , fueron muy bajas (<25 mg/L), con lo que no crearon interferencias significativas en el proceso de cristalización de estruvita.
- 6) Se obtuvo una identificación cualitativa de la estruvita obtenida (tanto a nivel de laboratorio como a nivel de planta piloto), mediante microscopía (SEM) y difracción de rayos X (XRD). Los hábitos de los cristales presentaron la forma característica de la estruvita y los difractogramas coincidían con los patrones comparativos de estruvita.
- 7) Los parámetros que mayor influencia ejercieron sobre el rendimiento de reacción de precipitación de estruvita de la experimentación realizada en el reactor piloto de lecho fluidizado fueron las concentraciones de Mg y P, seguidas del tiempo de reacción y del caudal de agente fluidizante. El nivel óptimo para la relación molar Mg/P fue de 1,5 y para la relación molar N/P de 4,0. El tiempo de reacción óptimo se situó entre 0,5 y 1,0 h y el caudal de agente fluidizante entre 6,0 y 12,0 NL/min.
- 8) El tamaño de partícula de los cristales de estruvita se ven influidos mayoritariamente por la concentración de Mg y P. En general los tamaños de partícula medios obtenidos se encuentran entre 100 y 130  $\mu\text{m}$ .
- 9) El pretratamiento ácido del digestato como medio para liberar el P de la fase sólida y conseguir que esté disponible, dio lugar a mejoras en la recuperación de P en forma de estruvita de hasta un 15 % cuando el pretratamiento se realizó a un pH de 5,3 y aumentó el P disponible en la fase líquida del digestato 7,5 veces (de 230,41 mgP/L a 1.659,39 mgP/L).
- 10) El potencial agronómico de la estruvita obtenida en este estudio fue muy similar a la de una estruvita comercial, y notablemente superior a la de un fertilizante tradicional de similares características, para la fertilización de césped.
- 11) De acuerdo a los resultados de la evaluación técnico-económica, la tecnología de recuperación de nutrientes en forma de estruvita a partir de digestato de residuos agroganaderos sería rentable para plantas de digestión anaerobia de 2,5 MW de potencia eléctrica o superiores, generando un retorno de la inversión de 4 años, si a su vez se está considerando el ahorro que puede suponer que este proceso para la planta de DA, en lo que respecta a los gastos debidos a la gestión del propio digestato.

## 8.2 Trabajos futuros

A continuación, se exponen algunos de los posibles trabajos futuros que complementan el estudio realizado en este trabajo de tesis:

- a) Desarrollo e implementación del proceso de precipitación de estruvita en un reactor de lecho fluidizado en régimen continuo.
- b) Evaluar la posibilidad de utilizar fuentes de Mg de origen renovable (como las salmueras obtenidas como rechazo en las plantas desaladoras o desminalizadoras), con el objetivo de reducir la dependencia de materias primas no renovables e

incrementar la rentabilidad y sostenibilidad ambiental del proceso, siguiendo los postulados de la Economía Circular.

c) Estudiar el potencial de tecnologías incipientes en la temática de recuperación de nutrientes, como las celdas de combustible microbianas o Microbial Fuel Cell.

d) Mejorar las características organolépticas (color y olor) de la estruvita recuperada a partir de corrientes residuales (demanda planteada por empresas del sector de los fertilizantes), con objeto de favorecer su aceptación pública.



## **9 ACERCA DEL AUTOR**

---





Francisco Corona es investigador de la División de Agroalimentación y Procesos en la Fundación CARTIF, centro tecnológico ubicado en Boecillo, Valladolid y forma parte del Instituto de las Tecnologías Avanzadas de la Producción (ITAP) de la Universidad de Valladolid. Realizó sus estudios de Ingeniería Química en la Universidad de Salamanca y su Máster en Investigación en Ingeniería de Procesos y Sistemas en la Universidad de Valladolid, además posee un Master en Medio Ambiente y Energías Renovables. Francisco completó una beca de investigación sobre biocombustibles de la Fundación General de la Universidad de Valladolid y se incorporó a la plantilla de la Fundación CARTIF en 2010 como investigador

del Área de Procesos Químicos y Biocombustibles. Ha participado en tareas de investigación sobre optimización de procesos y productos químicos, biocombustibles de segunda generación, biorefinerías y procesos de obtención de biodiésel. Actualmente forma parte del Área de Economía Circular de la Fundación CARTIF y sus trabajos de investigación están relacionados con el biogás, la valorización de residuos, el tratamiento de aguas residuales y los procesos de recuperación de nutrientes, siendo esta última, la línea de investigación en la que más se ha especializado ya que es el tema de su tesis doctoral. Durante el desarrollo de la propia tesis ha realizado una estancia doctoral de 2 meses en el Ecochem Research Group perteneciente al Department of Green Chemistry and Technology de la Ghent University, bajo la tutela del Profesor Doctor Erik Meers. Francisco es autor de 14 artículos referenciados y 10 ponencias en conferencias internacionales. Además, ha participado en la organización de cursos, talleres y seminarios relacionados con la Economía Circular y es revisor de artículos científicos referenciados según JCR.

El desarrollo de esta tesis doctoral ha dado lugar a la publicación de los siguientes artículos referenciados:

- Hidalgo, D., Corona, F., Martín-Marroquín, J. M., Gómez, M., Aguado, A., & Antolín, G. (2014). Integrated and sustainable system for multi-waste valorization. *Environmental Engineering & Management Journal*, 13(10). (Q3).
- Hidalgo, D., Corona, F., Martín-Marroquín, J. M., del Álamo, J., & Aguado, A. (2016). Resource recovery from anaerobic digestate: struvite crystallisation versus ammonia stripping. *Desalination and Water Treatment*, 57(6), 2626-2632. (Q2).
- Hidalgo, D., Martín-Marroquín, J. M., & Corona, F. (2019). A multi-waste management concept as a basis towards a circular economy model. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 111, 481-489. (Q1).
- Corona, F., Hidalgo, D., Martín-Marroquín, J. M., & Antolín, G. (2020). Study of the influence of the reaction parameters on nutrients recovering from digestate by struvite crystallisation. *Environmental Science and Pollution Research*, 1-13. (Q2) (ver Anexo 2).
- Hidalgo, D., Corona, F., & Martín-Marroquín, J. M. (2020). Nutrient recycling: from waste to crop. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 1-11. (Q2).

Aparte se han llevado a cabo las siguientes publicaciones en revistas de divulgación y libros:

- Hidalgo, D., Martín-Marroquín J., Corona, F., Santiuste, J., Antolín, G. (2017). Técnicas disponibles para recuperación de nutrientes a partir de residuos. *RETEMA* (200), 44-49.
- Hidalgo, D., Corona, F., Martín-Marroquín J. (2019). Simbiosis entre la industria y la agricultura a través del reciclado de nutrientes. *Industriambiente* (25), 30-35.
- Hidalgo, D., Martín-Marroquín, J. M., Corona, F. (2020). Capítulo 6. Advances in nutrients removal and recovery techniques in wastewater. *Resource Recovery from Wastewater-Advances in Microbiology*. CRC Press. EEUU.

Y contribuciones orales y posters en congresos internacionales:

- Hidalgo, D., Gómez M., Martín-Marroquín J.M., Corona F., Antolín G. y Basany M. Demonstration of an integral and sustainable system for multi-waste recycling and valorisation. Comunicación oral. E2KW- Energy and Environmental Knowledge Week. 20-22 Noviembre 2013. Toledo (España).
- Hidalgo, D., Corona, J.M. Martín-Marroquín, F. Álamo, J. y Aguado, A. Resource recovery from anaerobic digestate: struvite crystallisation versus ammonia stripping. Comunicación oral. International Congress on Water, Waste and Energy Management. 16-18 Julio 2014. Oporto. Portugal.
- Corona, F., Hidalgo, D., Lipsa, L., Martín-Marroquín, J.M. Struvite crystallisation in a fluidised bed reactor: modelisation and operation. Póster. 19th Conference Process Integration, Modelling and Optimisation for Energy Saving and Pollution Reduction. 28-31 Agosto 2016. Praga, República Checa.
- Corona, F., Hidalgo, D., Martín-Marroquín, J.M., Sanz-Bedate, S., Antolín, G. Study of the crystallisation reaction behaviour to obtain struvite. Comunicación oral. Naxos 2018. 6th International Conference on Sustainable Solid Waste Management. 13-16 Junio 2018. Naxos, Grecia.
- Corona F., Hidalgo D., Martín-Marroquín J.M., Meers E. Study of pig manure digestate pre-treatment for subsequent valorization by struvite. Comunicación oral. Heraklion 2019. 7th International Conference on Sustainable Solid Waste Management. 26-29 Junio 2019. Heraklion, Creta, Grecia.
- Corona F., Hidalgo D., Martín-Marroquín J.M. Transition towards a more carbon and nutrient efficient agriculture in Europe. Study of pig manure digestate pre-treatment for subsequent valorization by struvite. Póster. Heraklion 2019. 7th International Conference on Sustainable Solid Waste Management. 26-29 Junio 2019. Heraklion, Creta, Grecia.
- Hidalgo D., Corona, F., Martín-Marroquín J.M. Nutrients recycling: from waste to crop. Comunicación oral. Heraklion 2019. 7th International Conference on Sustainable Solid Waste Management. 26-29 Junio 2019. Heraklion, Creta, Grecia.
- Hidalgo D., Corona, F., Sanz Bedate, S., Martín-Marroquín J.M. Nutrient Management and Nutrient Recovery Thematic Network NUTRIMAN. Póster. WWEM 19 - 5th International Congress on Water, Waste and Energy Management. 22-24 Julio 2019. Paris, Francia.



- Corona F., Hidalgo D., Martín-Marroquín J.M., Meers E. Alternativas de pretratamiento del digestato procedente del purín de cerdo para la recuperación de nutrientes. Comunicación oral. XXXVI Jornadas Nacionales de Ingeniería Química. 4-6 septiembre 2019. Zaragoza, España.
- Corona F., Hidalgo D., Martín-Marroquín J.M. Transición hacia una agricultura más eficiente en materia de carbono y nutrientes en Europa. Póster. XXXVI Jornadas Nacionales de Ingeniería Química. 4-6 septiembre 2019. Zaragoza, España.
- Corona F., Hidalgo D., Martín-Marroquín J.M. Nutrient and carbon recovery for more efficient agriculture in Europe. Póster. World Congress ISWA 2019. 7–9 Octubre 2019. Bilbao, España.

Por último, se están desarrollando las siguientes publicaciones para revistas referenciadas:

- Corona, F., Hidalgo, D., Martín-Marroquín, & Antolín, G. Optimisation of the reaction parameters for struvite crystallisation from pig manure digestate and magnesium oxide.
- Corona, F., Hidalgo, D., Martín-Marroquín, J.M, Castro J., Sanz-Bedate, S. & Antolín, G. Study of the crystallisation reaction behaviour to obtain struvite
- Corona, F., Hidalgo, D., Martín-Marroquín, J.M, Meers, E. Study of pig manure digestate pre-treatment for subsequent valorisation by struvite.



**ANEXO 1 PLANES DE NEGOCIO  
DEL CAPÍTULO 7**

---



En este Anexo se recopilan los distintos planes de negocio realizados en el capítulo 7.

Tabla A-1. Plan de negocio para 440.000 m<sup>3</sup>/a de digestato y 180 mg P/L de concentración

PLAN DE NEGOCIO SIMPLIFICADO PLANTA DE PRODUCCION DE ESTRUVITA (440.000 m <sup>3</sup> /a y 180 mg P/L)		Año 0	Año 1	Año 2	Año 3	Año 4	Año 5	Año 6	Año 7	Año 8	Año 9	Año 10
<b>Inversión</b>	<b>k€</b>	<b>1.750</b>										
<b>Ingresos totales</b>	<b>k€</b>		<b>266</b>	<b>266</b>	<b>266</b>	<b>266</b>	<b>266</b>	<b>266</b>	<b>266</b>	<b>266</b>	<b>266</b>	<b>266</b>
<b>Estruvita</b>												
- Producción	t		665	665	665	665	665	665	665	665	665	665
- Precio venta medio	€/t		400	400	400	400	400	400	400	400	400	400
<b>Importe por ventas estruvita</b>	<b>k€</b>		<b>266</b>	<b>266</b>	<b>266</b>	<b>266</b>	<b>266</b>	<b>266</b>	<b>266</b>	<b>266</b>	<b>266</b>	<b>266</b>
<b>Costes totales</b>	<b>k€</b>		<b>-166</b>	<b>-166</b>	<b>-166</b>	<b>-166</b>	<b>-166</b>	<b>-166</b>	<b>-166</b>	<b>-166</b>	<b>-166</b>	<b>-166</b>
<b>Materias y suministros</b>	<b>k€</b>		<b>542</b>	<b>542</b>	<b>542</b>	<b>542</b>	<b>542</b>	<b>542</b>	<b>542</b>	<b>542</b>	<b>542</b>	<b>542</b>
- Consumo de digestato	m <sup>3</sup>		440.000	440.000	440.000	440.000	440.000	440.000	440.000	440.000	440.000	440.000
- Coste unitario digestato	€/m <sup>3</sup>		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>Digestato</b>	<b>k€</b>		<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>
- Consumo de magnesio	t		1.469	1.469	1.469	1.469	1.469	1.469	1.469	1.469	1.469	1.469
- Coste unitario magnesio	€/t		100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
<b>Magnesio</b>	<b>k€</b>		<b>147</b>	<b>147</b>	<b>147</b>	<b>147</b>	<b>147</b>	<b>147</b>	<b>147</b>	<b>147</b>	<b>147</b>	<b>147</b>
- Consumo de sosa	t		978	978	978	978	978	978	978	978	978	978
- Coste unitario sosa	€/t		360,00	360,00	360,00	360,00	360,00	360,00	360,00	360,00	360,00	360,00
<b>Sosa</b>	<b>k€</b>		<b>352</b>	<b>352</b>	<b>352</b>	<b>352</b>	<b>352</b>	<b>352</b>	<b>352</b>	<b>352</b>	<b>352</b>	<b>352</b>
- Consumo de Ácido sulfúrico	t		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Estudio de la recuperación de nutrientes presentes en efluentes de sistemas de digestión anaerobia en forma de estruvita

- Coste unitario Ácido sulfúrico	€/t		150,00	150,00	150,00	150,00	150,00	150,00	150,00	150,00	150,00	150,00
Ácido Sulfúrico	k€		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
- Consumo de energía eléctrica	kWh		308.000	308.000	308.000	308.000	308.000	308.000	308.000	308.000	308.000	308.000
- Coste unitario energía eléctrica	c€/kWh		14,00	14,00	14,00	14,00	14,00	14,00	14,00	14,00	14,00	14,00
Energía eléctrica	k€		43	43	43	43	43	43	43	43	43	43
- Cantidad digestato consumido	m <sup>3</sup>		440.000	440.000	440.000	440.000	440.000	440.000	440.000	440.000	440.000	440.000
- Coste gestión digestato	€/m <sup>3</sup>		1,90	1,90	1,90	1,90	1,90	1,90	1,90	1,90	1,90	1,90
Ahorro gestión digestato	k€		836	836	836	836	836	836	836	836	836	836
<b>Costes variables totales</b>	<b>k€</b>		<b>-294</b>	<b>-294</b>	<b>-294</b>	<b>-294</b>	<b>-294</b>	<b>-294</b>	<b>-294</b>	<b>-294</b>	<b>-294</b>	<b>-294</b>
Personal	k€		98	98	98	98	98	98	98	98	98	98
Operarios			5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Coste unitario operarios	k€		19,5	19,5	19,5	19,5	19,5	19,5	19,5	19,5	19,5	19,5
Generales de planta	k€		20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Mantenimiento	k€		10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
<b>Costes fijos totales</b>	<b>k€</b>		<b>128</b>	<b>128</b>	<b>128</b>	<b>128</b>	<b>128</b>	<b>128</b>	<b>128</b>	<b>128</b>	<b>128</b>	<b>128</b>
<b>Cash flow diferencial</b>		<b>-1.750</b>	<b>432</b>	<b>432</b>	<b>432</b>	<b>432</b>	<b>432</b>	<b>432</b>	<b>432</b>	<b>432</b>	<b>432</b>	<b>432</b>
Cash flow diferencial desc al 8 %	8 %	-1.750	400	371	343	318	294	272	252	234	216	200
Cash flow diferencial acum		-1.750	-1.318	-885	-453	-21	411	844	1.276	1.708	2.140	2.573
Cash Flow descontado acumulado		-1.750	-1.350	-979	-636	-318	-24	248	500	734	950	1.150

<b>VAN (8 %)</b>	<b>1.150</b>	<b>k€</b>
	<b>21,04</b>	
<b>T.I.R.</b>		<b>%</b>
<b>Pay back</b>	<b>49</b>	<b>meses</b>
	<b>4,0</b>	<b>años</b>

Tabla A-2. Plan de negocio para 440.000 m<sup>3</sup>/a de digestato y 150 mg P/L de concentración

**PLAN DE NEGOCIO SIMPLIFICADO PLANTA DE PRODUCCION DE ESTRUVITA (440.000 m<sup>3</sup>/a y 150 mg P/L)**

		Año 0	Año 1	Año 2	Año 3	Año 4	Año 5	Año 6	Año 7	Año 8	Año 9	Año 10
<b>Inversión</b>	<b>k€</b>	<b>1.750</b>										
<b>Ingresos totales</b>	<b>k€</b>		<b>222</b>	<b>222</b>	<b>222</b>	<b>222</b>	<b>222</b>	<b>222</b>	<b>222</b>	<b>222</b>	<b>222</b>	<b>222</b>
<b>Estruvita</b>												
- Producción	t		554	554	554	554	554	554	554	554	554	554
- Precio venta medio	€/t		400	400	400	400	400	400	400	400	400	400
<b>Importe por ventas estruvita</b>	<b>k€</b>		<b>222</b>	<b>222</b>	<b>222</b>	<b>222</b>	<b>222</b>	<b>222</b>	<b>222</b>	<b>222</b>	<b>222</b>	<b>222</b>
<b>Costes totales</b>	<b>k€</b>		<b>-191</b>	<b>-191</b>	<b>-191</b>	<b>-191</b>	<b>-191</b>	<b>-191</b>	<b>-191</b>	<b>-191</b>	<b>-191</b>	<b>-191</b>
<b>Materias y suministros</b>	<b>k€</b>		<b>518</b>	<b>518</b>	<b>518</b>	<b>518</b>	<b>518</b>	<b>518</b>	<b>518</b>	<b>518</b>	<b>518</b>	<b>518</b>
- Consumo de digestato	m <sup>3</sup>		440.000	440.000	440.000	440.000	440.000	440.000	440.000	440.000	440.000	440.000
- Coste unitario digestato	€/m <sup>3</sup>		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Digestato	k€		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
- Consumo de magnesio	t		1.224	1.224	1.224	1.224	1.224	1.224	1.224	1.224	1.224	1.224
- Coste unitario magnesio	€/t		100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Magnesio	k€		122	122	122	122	122	122	122	122	122	122
- Consumo de sosa	t		978	978	978	978	978	978	978	978	978	978
- Coste unitario sosa	€/t		360,00	360,00	360,00	360,00	360,00	360,00	360,00	360,00	360,00	360,00
Sosa	k€		352	352	352	352	352	352	352	352	352	352
- Consumo de Ácido sulfúrico	t		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
- Coste unitario Ácido sulfúrico	€/t		150,00	150,00	150,00	150,00	150,00	150,00	150,00	150,00	150,00	150,00
Ácido Sulfúrico	k€		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Estudio de la recuperación de nutrientes presentes en efluentes de sistemas de digestión anaerobia en forma de estruvita

- Consumo de energía eléctrica	kWh		308.000	308.000	308.000	308.000	308.000	308.000	308.000	308.000	308.000	308.000
- Coste unitario energía eléctrica	c€/kWh		14,00	14,00	14,00	14,00	14,00	14,00	14,00	14,00	14,00	14,00
Energía eléctrica	k€		43	43	43	43	43	43	43	43	43	43
- Cantidad digestato consumido	m <sup>3</sup>		440.000	440.000	440.000	440.000	440.000	440.000	440.000	440.000	440.000	440.000
- Coste gestión digestato	€/m <sup>3</sup>		1,90	1,90	1,90	1,90	1,90	1,90	1,90	1,90	1,90	1,90
Ahorro gestión digestato	k€		836	836	836	836	836	836	836	836	836	836
<b>Costes variables totales</b>	<b>k€</b>		<b>-318</b>	<b>-318</b>	<b>-318</b>	<b>-318</b>	<b>-318</b>	<b>-318</b>	<b>-318</b>	<b>-318</b>	<b>-318</b>	<b>-318</b>
Personal	k€		98	98	98	98	98	98	98	98	98	98
Operarios			5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Coste unitario operarios	k€		20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Generales de planta	k€		20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Mantenimiento	k€		10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
<b>Costes fijos totales</b>	<b>k€</b>		<b>128</b>	<b>128</b>	<b>128</b>	<b>128</b>	<b>128</b>	<b>128</b>	<b>128</b>	<b>128</b>	<b>128</b>	<b>128</b>
<b>Cash flow diferencial</b>		<b>-1.750</b>	<b>412</b>	<b>412</b>	<b>412</b>	<b>412</b>	<b>412</b>	<b>412</b>	<b>412</b>	<b>412</b>	<b>412</b>	<b>412</b>
Cash flow diferencial desc al 8 %	8 %	-1.750	382	354	327	303	281	260	241	223	206	191
Cash flow diferencial acum		-1.750	-1.338	-925	-513	-100	312	725	1.137	1.550	1.962	2.374
Cash Flow descontado acumulado		-1.750	-1.368	-1.015	-687	-384	-103	157	397	620	826	1.018

<b>VAN (8 %)</b>	<b>1.018</b>	<b>k€</b>
	<b>19,65</b>	
<b>T.I.R.</b>		<b>%</b>
<b>Pay back</b>	<b>51</b>	<b>meses</b>
	<b>4,2</b>	<b>años</b>



Tabla A-3. Plan de negocio para 440.000 m<sup>3</sup>/a de digestato y 120 mg P/L de concentración

<b>PLAN DE NEGOCIO SIMPLIFICADO PLANTA DE PRODUCCION DE ESTRUVITA (440.000 m<sup>3</sup>/a y 120 mg P/L)</b>												
		Año 0	Año 1	Año 2	Año 3	Año 4	Año 5	Año 6	Año 7	Año 8	Año 9	Año 10
<b>Inversión</b>	<b>k€</b>	<b>1.750</b>										
<b>Ingresos totales</b>	<b>k€</b>		<b>177</b>	<b>177</b>	<b>177</b>	<b>177</b>	<b>177</b>	<b>177</b>	<b>177</b>	<b>177</b>	<b>177</b>	<b>177</b>
<b>Estruvita</b>												
- Producción	t		443	443	443	443	443	443	443	443	443	443
- Precio venta medio	€/t		400	400	400	400	400	400	400	400	400	400
<b>Importe por ventas estruvita</b>	<b>k€</b>		<b>177</b>	<b>177</b>	<b>177</b>	<b>177</b>	<b>177</b>	<b>177</b>	<b>177</b>	<b>177</b>	<b>177</b>	<b>177</b>
<b>Costes totales</b>	<b>k€</b>		<b>-215</b>	<b>-215</b>	<b>-215</b>	<b>-215</b>	<b>-215</b>	<b>-215</b>	<b>-215</b>	<b>-215</b>	<b>-215</b>	<b>-215</b>
<b>Materias y suministros</b>	<b>k€</b>		<b>493</b>	<b>493</b>	<b>493</b>	<b>493</b>	<b>493</b>	<b>493</b>	<b>493</b>	<b>493</b>	<b>493</b>	<b>493</b>
- Consumo de digestato	m <sup>3</sup>		440.000	440.000	440.000	440.000	440.000	440.000	440.000	440.000	440.000	440.000
- Coste unitario digestato	€/m <sup>3</sup>		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Digestato	k€		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
- Consumo de magnesio	t		980	980	980	980	980	980	980	980	980	980
- Coste unitario magnesio	€/t		100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Magnesio	k€		98	98	98	98	98	98	98	98	98	98
- Consumo de sosa	t		978	978	978	978	978	978	978	978	978	978
- Coste unitario sosa	€/t		360,00	360,00	360,00	360,00	360,00	360,00	360,00	360,00	360,00	360,00
Sosa	k€		352	352	352	352	352	352	352	352	352	352
- Consumo de Ácido sulfúrico	t		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
- Coste unitario Ácido sulfúrico	€/t		150,00	150,00	150,00	150,00	150,00	150,00	150,00	150,00	150,00	150,00
Ácido Sulfúrico	k€		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Estudio de la recuperación de nutrientes presentes en efluentes de sistemas de digestión anaerobia en forma de estruvita

- Consumo de energía eléctrica	kWh		308.000	308.000	308.000	308.000	308.000	308.000	308.000	308.000	308.000	308.000
- Coste unitario energía eléctrica	c€/kWh		14,00	14,00	14,00	14,00	14,00	14,00	14,00	14,00	14,00	14,00
Energía eléctrica	k€		43	43	43	43	43	43	43	43	43	43
- Cantidad digestato consumido	m <sup>3</sup>		440.000	440.000	440.000	440.000	440.000	440.000	440.000	440.000	440.000	440.000
- Coste gestión digestato	€/m <sup>3</sup>		1,90	1,90	1,90	1,90	1,90	1,90	1,90	1,90	1,90	1,90
Ahorro gestión digestato	k€		836	836	836	836	836	836	836	836	836	836
<b>Costes variables totales</b>	<b>k€</b>		<b>-343</b>	<b>-343</b>	<b>-343</b>	<b>-343</b>	<b>-343</b>	<b>-343</b>	<b>-343</b>	<b>-343</b>	<b>-343</b>	<b>-343</b>
Personal	k€		98	98	98	98	98	98	98	98	98	98
Operarios			5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Coste unitario operarios	k€		20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Generales de planta	k€		20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Mantenimiento	k€		10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
<b>Costes fijos totales</b>	<b>k€</b>		<b>128</b>	<b>128</b>	<b>128</b>	<b>128</b>	<b>128</b>	<b>128</b>	<b>128</b>	<b>128</b>	<b>128</b>	<b>128</b>
<b>Cash flow diferencial</b>		<b>-1.750</b>	<b>393</b>	<b>393</b>	<b>393</b>	<b>393</b>	<b>393</b>	<b>393</b>	<b>393</b>	<b>393</b>	<b>393</b>	<b>393</b>
Cash flow diferencial desc al 8 %	8 %	-1.750	364	337	312	289	267	247	229	212	196	182
Cash flow diferencial acum		-1.750	-1.357	-965	-572	-179	213	606	998	1.391	1.784	2.176
Cash Flow descontado acumulado		-1.750	-1.386	-1.050	-738	-450	-182	65	294	506	703	885

<b>VAN (8 %)</b>	<b>885 k€</b>
<b>T.I.R.</b>	<b>18,23 %</b>
<b>Pay back</b>	<b>53 meses</b>
	<b>4,5 años</b>

Tabla A-4. Plan de negocio para 440.000 m<sup>3</sup>/a de digestato y 90 mg P/L de concentración

<b>PLAN DE NEGOCIO SIMPLIFICADO PLANTA DE PRODUCCION DE ESTRUVITA (440.000 m<sup>3</sup>/a y 90 mg P/L)</b>												
		Año 0	Año 1	Año 2	Año 3	Año 4	Año 5	Año 6	Año 7	Año 8	Año 9	Año 10
<b>Inversión</b>	<b>k€</b>	<b>1.750</b>										
<b>Ingresos totales</b>	<b>k€</b>		<b>133</b>	<b>133</b>	<b>133</b>	<b>133</b>	<b>133</b>	<b>133</b>	<b>133</b>	<b>133</b>	<b>133</b>	<b>133</b>
<b>Estruvita</b>												
- Producción	t		332	332	332	332	332	332	332	332	332	332
- Precio venta medio	€/t		400	400	400	400	400	400	400	400	400	400
<b>Importe por ventas estruvita</b>	<b>k€</b>		<b>133</b>	<b>133</b>	<b>133</b>	<b>133</b>	<b>133</b>	<b>133</b>	<b>133</b>	<b>133</b>	<b>133</b>	<b>133</b>
<b>Costes totales</b>	<b>k€</b>		<b>-240</b>	<b>-240</b>	<b>-240</b>	<b>-240</b>	<b>-240</b>	<b>-240</b>	<b>-240</b>	<b>-240</b>	<b>-240</b>	<b>-240</b>
<b>Materias y suministros</b>	<b>k€</b>		<b>469</b>	<b>469</b>	<b>469</b>	<b>469</b>	<b>469</b>	<b>469</b>	<b>469</b>	<b>469</b>	<b>469</b>	<b>469</b>
- Consumo de digestato	m <sup>3</sup>		440.000	440.000	440.000	440.000	440.000	440.000	440.000	440.000	440.000	440.000
- Coste unitario digestato	€/m <sup>3</sup>		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Digestato	k€		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
- Consumo de magnesio	t		735	735	735	735	735	735	735	735	735	735
- Coste unitario magnesio	€/t		100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Magnesio	k€		73	73	73	73	73	73	73	73	73	73
- Consumo de sosa	t		978	978	978	978	978	978	978	978	978	978
- Coste unitario sosa	€/t		360,00	360,00	360,00	360,00	360,00	360,00	360,00	360,00	360,00	360,00
Sosa	k€		352	352	352	352	352	352	352	352	352	352
- Consumo de Ácido sulfúrico	t		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
- Coste unitario Ácido sulfúrico	€/t		150,00	150,00	150,00	150,00	150,00	150,00	150,00	150,00	150,00	150,00
Ácido Sulfúrico	k€		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Estudio de la recuperación de nutrientes presentes en efluentes de sistemas de digestión anaerobia en forma de estruvita

- Consumo de energía eléctrica	kWh		308.000	308.000	308.000	308.000	308.000	308.000	308.000	308.000	308.000	308.000
- Coste unitario energía eléctrica	c€/kWh		14,00	14,00	14,00	14,00	14,00	14,00	14,00	14,00	14,00	14,00
Energía eléctrica	k€		43	43	43	43	43	43	43	43	43	43
- Cantidad digestato consumido	m <sup>3</sup>		440.000	440.000	440.000	440.000	440.000	440.000	440.000	440.000	440.000	440.000
- Coste gestión digestato	€/m <sup>3</sup>		1,90	1,90	1,90	1,90	1,90	1,90	1,90	1,90	1,90	1,90
Ahorro gestión digestato	k€		836	836	836	836	836	836	836	836	836	836
<b>Costes variables totales</b>	<b>k€</b>		<b>-367</b>	<b>-367</b>	<b>-367</b>	<b>-367</b>	<b>-367</b>	<b>-367</b>	<b>-367</b>	<b>-367</b>	<b>-367</b>	<b>-367</b>
Personal	k€		98	98	98	98	98	98	98	98	98	98
Operarios			5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Coste unitario operarios	k€		20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Generales de planta	k€		20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Mantenimiento	k€		10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
<b>Costes fijos totales</b>	<b>k€</b>		<b>128</b>	<b>128</b>	<b>128</b>	<b>128</b>	<b>128</b>	<b>128</b>	<b>128</b>	<b>128</b>	<b>128</b>	<b>128</b>
<b>Cash flow diferencial</b>		<b>-1.750</b>	<b>373</b>	<b>373</b>	<b>373</b>	<b>373</b>	<b>373</b>	<b>373</b>	<b>373</b>	<b>373</b>	<b>373</b>	<b>373</b>
Cash flow diferencial desc al 8 %	8 %	-1.750	345	320	296	274	254	235	218	201	187	173
Cash flow diferencial acum		-1.750	-1.377	-1.004	-632	-259	114	487	860	1.233	1.605	1.978
Cash Flow descontado acumulado		-1.750	-1.405	-1.085	-789	-515	-261	-27	191	392	579	752

<b>VAN (8 %)</b>	<b>752 k€</b>
<b>T.I.R.</b>	<b>16,79 %</b>
<b>Pay back</b>	<b>56 meses</b>
	<b>4,7 años</b>

Tabla A-5. Plan de negocio para 440.000 m<sup>3</sup>/a de digestato y 1.000 mg P/L de concentración

<b>PLAN DE NEGOCIO SIMPLIFICADO PLANTA DE PRODUCCION DE ESTRUVITA (440.000 m<sup>3</sup>/a y 1.000 mg P/L)</b>												
		Año 0	Año 1	Año 2	Año 3	Año 4	Año 5	Año 6	Año 7	Año 8	Año 9	Año 10
<b>Inversión</b>	<b>k€</b>	<b>1.850</b>										
<b>Ingresos totales</b>	<b>k€</b>		<b>1.477</b>	<b>1.477</b>	<b>1.477</b>	<b>1.477</b>	<b>1.477</b>	<b>1.477</b>	<b>1.477</b>	<b>1.477</b>	<b>1.477</b>	<b>1.477</b>
<b>Estruvita</b>												
- Producción	t		3.692	3.692	3.692	3.692	3.692	3.692	3.692	3.692	3.692	3.692
- Precio venta medio	€/t		400	400	400	400	400	400	400	400	400	400
<b>Importe por ventas estruvita</b>	<b>k€</b>		<b>1.477</b>	<b>1.477</b>	<b>1.477</b>	<b>1.477</b>	<b>1.477</b>	<b>1.477</b>	<b>1.477</b>	<b>1.477</b>	<b>1.477</b>	<b>1.477</b>
<b>Costes totales</b>	<b>k€</b>		<b>2.592</b>	<b>2.592</b>	<b>2.592</b>	<b>2.592</b>	<b>2.592</b>	<b>2.592</b>	<b>2.592</b>	<b>2.592</b>	<b>2.592</b>	<b>2.592</b>
<b>Materias y suministros</b>	<b>k€</b>		<b>3.300</b>	<b>3.300</b>	<b>3.300</b>	<b>3.300</b>	<b>3.300</b>	<b>3.300</b>	<b>3.300</b>	<b>3.300</b>	<b>3.300</b>	<b>3.300</b>
- Consumo de digestato	m <sup>3</sup>		440.000	440.000	440.000	440.000	440.000	440.000	440.000	440.000	440.000	440.000
- Coste unitario digestato	€/m <sup>3</sup>		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Digestato	k€		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
- Consumo de magnesio	t		8.163	8.163	8.163	8.163	8.163	8.163	8.163	8.163	8.163	8.163
- Coste unitario magnesio	€/t		100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Magnesio	k€		816	816	816	816	816	816	816	816	816	816
- Consumo de sosa	t		3.111	3.111	3.111	3.111	3.111	3.111	3.111	3.111	3.111	3.111
- Coste unitario sosa	€/t		360,00	360,00	360,00	360,00	360,00	360,00	360,00	360,00	360,00	360,00
Sosa	k€		1.120	1.120	1.120	1.120	1.120	1.120	1.120	1.120	1.120	1.120
- Consumo de Ácido sulfúrico	t		8.807	8.807	8.807	8.807	8.807	8.807	8.807	8.807	8.807	8.807
- Coste unitario Ácido sulfúrico	€/t		150,00	150,00	150,00	150,00	150,00	150,00	150,00	150,00	150,00	150,00
Ácido Sulfúrico	k€		1.321	1.321	1.321	1.321	1.321	1.321	1.321	1.321	1.321	1.321

Estudio de la recuperación de nutrientes presentes en efluentes de sistemas de digestión anaerobia en forma de estruvita

- Consumo de energía eléctrica	kWh		308.000	308.000	308.000	308.000	308.000	308.000	308.000	308.000	308.000	308.000
- Coste unitario energía eléctrica	c€/kWh		14,00	14,00	14,00	14,00	14,00	14,00	14,00	14,00	14,00	14,00
Energía eléctrica	k€		43	43	43	43	43	43	43	43	43	43
- Cantidad digestato consumido	m <sup>3</sup>		440.000	440.000	440.000	440.000	440.000	440.000	440.000	440.000	440.000	440.000
- Coste gestión digestato	€/m <sup>3</sup>		1,90	1,90	1,90	1,90	1,90	1,90	1,90	1,90	1,90	1,90
Ahorro gestión digestato	k€		836	836	836	836	836	836	836	836	836	836
<b>Costes variables totales</b>	<b>k€</b>		<b>2.464</b>	<b>2.464</b>	<b>2.464</b>	<b>2.464</b>	<b>2.464</b>	<b>2.464</b>	<b>2.464</b>	<b>2.464</b>	<b>2.464</b>	<b>2.464</b>
Personal	k€		98	98	98	98	98	98	98	98	98	98
Operarios			5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Coste unitario operarios	k€		20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Generales de planta	k€		20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Mantenimiento	k€		10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
<b>Costes fijos totales</b>	<b>k€</b>		<b>128</b>	<b>128</b>	<b>128</b>	<b>128</b>	<b>128</b>	<b>128</b>	<b>128</b>	<b>128</b>	<b>128</b>	<b>128</b>
<b>Cash flow diferencial</b>		<b>-1.850</b>	<b>-1.115</b>	<b>-1.115</b>	<b>-1.115</b>	<b>-1.115</b>	<b>-1.115</b>	<b>-1.115</b>	<b>-1.115</b>	<b>-1.115</b>	<b>-1.115</b>	<b>-1.115</b>
Cash flow diferencial desc al 8 %	8 %	-1.850	-1.033	-956	-885	-820	-759	-703	-651	-603	-558	-517
Cash flow diferencial acum		-1.850	-2.965	-4.081	-5.196	-6.311	-7.426	-8.542	-9.657	-10.772	-11.887	-13.003
Cash Flow descontado acumulado		-1.850	-2.883	-3.839	-4.724	-5.544	-6.303	-7.006	-7.657	-8.259	-8.817	-9.334

<b>VAN (8 %)</b>	<b>-9.334 k€</b>
<b>T.I.R.</b>	<b>---</b>
<b>Pay back</b>	<b>--- meses</b>
	<b>--- años</b>

Tabla A-6. Plan de negocio para 220.000 m<sup>3</sup>/a de digestato y 180 mg P/L de concentración

**PLAN DE NEGOCIO SIMPLIFICADO PLANTA DE PRODUCCION DE ESTRUVITA (220.000 m<sup>3</sup>/a y 180 mg P/L)**

	Año 0	Año 1	Año 2	Año 3	Año 4	Año 5	Año 6	Año 7	Año 8	Año 9	Año 10
<b>Inversión</b> k€	<b>1.155</b>										
<b>Ingresos totales</b> k€		<b>133</b>	<b>133</b>	<b>133</b>	<b>133</b>	<b>133</b>	<b>133</b>	<b>133</b>	<b>133</b>	<b>133</b>	<b>133</b>
<b>Estruvita</b>											
- Producción t		332	332	332	332	332	332	332	332	332	332
- Precio venta medio €/t		400	400	400	400	400	400	400	400	400	400
<b>Importe por ventas estruvita</b> k€		<b>133</b>	<b>133</b>	<b>133</b>	<b>133</b>	<b>133</b>	<b>133</b>	<b>133</b>	<b>133</b>	<b>133</b>	<b>133</b>
<b>Costes totales</b> k€		<b>-19</b>	<b>-19</b>	<b>-19</b>	<b>-19</b>	<b>-19</b>	<b>-19</b>	<b>-19</b>	<b>-19</b>	<b>-19</b>	<b>-19</b>
<b>Materias y suministros</b> k€		<b>271</b>	<b>271</b>	<b>271</b>	<b>271</b>	<b>271</b>	<b>271</b>	<b>271</b>	<b>271</b>	<b>271</b>	<b>271</b>
- Consumo de digestato m <sup>3</sup>		220.000	220.000	220.000	220.000	220.000	220.000	220.000	220.000	220.000	220.000
- Coste unitario digestato €/m <sup>3</sup>		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Digestato k€		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
- Consumo de magnesio t		735	735	735	735	735	735	735	735	735	735
- Coste unitario magnesio €/t		100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Magnesio k€		73	73	73	73	73	73	73	73	73	73
- Consumo de sosa t		489	489	489	489	489	489	489	489	489	489
- Coste unitario sosa €/t		360,00	360,00	360,00	360,00	360,00	360,00	360,00	360,00	360,00	360,00
Sosa k€		176	176	176	176	176	176	176	176	176	176
- Consumo de Ácido sulfúrico t		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
- Coste unitario Ácido sulfúrico €/t		150,00	150,00	150,00	150,00	150,00	150,00	150,00	150,00	150,00	150,00
Ácido Sulfúrico k€		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Estudio de la recuperación de nutrientes presentes en efluentes de sistemas de digestión anaerobia en forma de estruvita

- Consumo de energía eléctrica	kWh		154.000	154.000	154.000	154.000	154.000	154.000	154.000	154.000	154.000	154.000
- Coste unitario energía eléctrica	c€/kWh		14,00	14,00	14,00	14,00	14,00	14,00	14,00	14,00	14,00	14,00
Energía eléctrica	k€		22	22	22	22	22	22	22	22	22	22
- Cantidad digestato consumido	m <sup>3</sup>		220.000	220.000	220.000	220.000	220.000	220.000	220.000	220.000	220.000	220.000
- Coste gestión digestato	€/m <sup>3</sup>		1,90	1,90	1,90	1,90	1,90	1,90	1,90	1,90	1,90	1,90
Ahorro gestión digestato	k€		418	418	418	418	418	418	418	418	418	418
<b>Costes variables totales</b>	<b>k€</b>		<b>-147</b>	<b>-147</b>	<b>-147</b>	<b>-147</b>	<b>-147</b>	<b>-147</b>	<b>-147</b>	<b>-147</b>	<b>-147</b>	<b>-147</b>
Personal	k€		98	98	98	98	98	98	98	98	98	98
Operarios			5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Coste unitario operarios	k€		20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Generales de planta	k€		20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Mantenimiento	k€		10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
<b>Costes fijos totales</b>	<b>k€</b>		<b>128</b>	<b>128</b>	<b>128</b>	<b>128</b>	<b>128</b>	<b>128</b>	<b>128</b>	<b>128</b>	<b>128</b>	<b>128</b>
<b>Cash flow diferencial</b>		<b>-1.155</b>	<b>152</b>	<b>152</b>	<b>152</b>	<b>152</b>	<b>152</b>	<b>152</b>	<b>152</b>	<b>152</b>	<b>152</b>	<b>152</b>
Cash flow diferencial desc al 8 %	8 %	-1.155	141	131	121	112	104	96	89	82	76	71
Cash flow diferencial acum		-1.155	-1.002	-850	-697	-545	-393	-240	-88	64	217	369
Cash Flow descontado acumulado		-1.155	-1.013	-883	-762	-650	-546	-450	-361	-279	-203	-132

<b>VAN (8 %)</b>	<b>-132 k€</b>
<b>T.I.R.</b>	<b>---</b>
<b>Pay back</b>	<b>--- meses</b>
	<b>--- años</b>



Tabla A-7. Plan de negocio para 220.000 m<sup>3</sup>/a de digestato y 150 mg P/L de concentración

**PLAN DE NEGOCIO SIMPLIFICADO PLANTA DE PRODUCCION DE ESTRUVITA (220.000 m<sup>3</sup>/a y 150 mg P/L)**

		Año 0	Año 1	Año 2	Año 3	Año 4	Año 5	Año 6	Año 7	Año 8	Año 9	Año 10
<b>Inversión</b>	<b>k€</b>	<b>1.155</b>										
<b>Ingresos totales</b>	<b>k€</b>		<b>111</b>	<b>111</b>	<b>111</b>	<b>111</b>	<b>111</b>	<b>111</b>	<b>111</b>	<b>111</b>	<b>111</b>	<b>111</b>
<b>Estruvita</b>												
- Producción	t		277	277	277	277	277	277	277	277	277	277
- Precio venta medio	€/t		400	400	400	400	400	400	400	400	400	400
<b>Importe por ventas estruvita</b>	<b>k€</b>		<b>111</b>	<b>111</b>	<b>111</b>	<b>111</b>	<b>111</b>	<b>111</b>	<b>111</b>	<b>111</b>	<b>111</b>	<b>111</b>
<b>Costes totales</b>	<b>k€</b>		<b>-32</b>	<b>-32</b>	<b>-32</b>	<b>-32</b>	<b>-32</b>	<b>-32</b>	<b>-32</b>	<b>-32</b>	<b>-32</b>	<b>-32</b>
<b>Materias y suministros</b>	<b>k€</b>		<b>259</b>	<b>259</b>	<b>259</b>	<b>259</b>	<b>259</b>	<b>259</b>	<b>259</b>	<b>259</b>	<b>259</b>	<b>259</b>
- Consumo de digestato	m <sup>3</sup>		220.000	220.000	220.000	220.000	220.000	220.000	220.000	220.000	220.000	220.000
- Coste unitario digestato	€/m <sup>3</sup>		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Digestato	k€		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
- Consumo de magnesio	t		612	612	612	612	612	612	612	612	612	612
- Coste unitario magnesio	€/t		100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Magnesio	k€		61	61	61	61	61	61	61	61	61	61
- Consumo de sosa	t		489	489	489	489	489	489	489	489	489	489
- Coste unitario sosa	€/t		360,00	360,00	360,00	360,00	360,00	360,00	360,00	360,00	360,00	360,00
Sosa	k€		176	176	176	176	176	176	176	176	176	176
- Consumo de Ácido sulfúrico	t		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
- Coste unitario Ácido sulfúrico	€/t		150,00	150,00	150,00	150,00	150,00	150,00	150,00	150,00	150,00	150,00
Ácido Sulfúrico	k€		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Estudio de la recuperación de nutrientes presentes en efluentes de sistemas de digestión anaerobia en forma de estruvita

- Consumo de energía eléctrica	kWh		154.000	154.000	154.000	154.000	154.000	154.000	154.000	154.000	154.000	154.000
- Coste unitario energía eléctrica	c€/kWh		14,00	14,00	14,00	14,00	14,00	14,00	14,00	14,00	14,00	14,00
Energía eléctrica	k€		22	22	22	22	22	22	22	22	22	22
- Cantidad digestato consumido	m <sup>3</sup>		220.000	220.000	220.000	220.000	220.000	220.000	220.000	220.000	220.000	220.000
- Coste gestión digestato	€/m <sup>3</sup>		1,90	1,90	1,90	1,90	1,90	1,90	1,90	1,90	1,90	1,90
Ahorro gestión digestato	k€		418	418	418	418	418	418	418	418	418	418
<b>Costes variables totales</b>	<b>k€</b>		<b>-159</b>	<b>-159</b>	<b>-159</b>	<b>-159</b>	<b>-159</b>	<b>-159</b>	<b>-159</b>	<b>-159</b>	<b>-159</b>	<b>-159</b>
Personal	k€		98	98	98	98	98	98	98	98	98	98
Operarios			5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Coste unitario operarios	k€		20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Generales de planta	k€		20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Mantenimiento	k€		10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
<b>Costes fijos totales</b>	<b>k€</b>		<b>128</b>	<b>128</b>	<b>128</b>	<b>128</b>	<b>128</b>	<b>128</b>	<b>128</b>	<b>128</b>	<b>128</b>	<b>128</b>
<b>Cash flow diferencial</b>		<b>-1.155</b>	<b>142</b>	<b>142</b>	<b>142</b>	<b>142</b>	<b>142</b>	<b>142</b>	<b>142</b>	<b>142</b>	<b>142</b>	<b>142</b>
Cash flow diferencial desc al 8 %	8 %	-1.155	132	122	113	105	97	90	83	77	71	66
Cash flow diferencial acum		-1.155	-1.012	-870	-727	-585	-442	-300	-157	-15	128	270
Cash Flow descontado acumulado		-1.155	-1.023	-901	-787	-683	-586	-496	-413	-336	-265	-199

<b>VAN (8 %)</b>	<b>-199 k€</b>
<b>T.I.R.</b>	<b>---</b>
<b>Pay back</b>	<b>--- meses</b>
	<b>--- años</b>

Tabla A-8. Plan de negocio para 220.000 m<sup>3</sup>/a de digestato y 120 mg P/L de concentración

<b>PLAN DE NEGOCIO SIMPLIFICADO PLANTA DE PRODUCCION DE ESTRUVITA (220.000 m<sup>3</sup>/a y 120 mg P/L)</b>												
		<b>Año 0</b>	<b>Año 1</b>	<b>Año 2</b>	<b>Año 3</b>	<b>Año 4</b>	<b>Año 5</b>	<b>Año 6</b>	<b>Año 7</b>	<b>Año 8</b>	<b>Año 9</b>	<b>Año 10</b>
<b>Inversión</b>	<b>k€</b>	<b>1.155</b>										
<b>Ingresos totales</b>	<b>k€</b>		<b>89</b>	<b>89</b>	<b>89</b>	<b>89</b>	<b>89</b>	<b>89</b>	<b>89</b>	<b>89</b>	<b>89</b>	<b>89</b>
<b>Estruvita</b>												
- Producción	t		222	222	222	222	222	222	222	222	222	222
- Precio venta medio	€/t		400	400	400	400	400	400	400	400	400	400
<b>Importe por ventas estruvita</b>	<b>k€</b>		<b>89</b>	<b>89</b>	<b>89</b>	<b>89</b>	<b>89</b>	<b>89</b>	<b>89</b>	<b>89</b>	<b>89</b>	<b>89</b>
<b>Costes totales</b>	<b>k€</b>		<b>-44</b>	<b>-44</b>	<b>-44</b>	<b>-44</b>	<b>-44</b>	<b>-44</b>	<b>-44</b>	<b>-44</b>	<b>-44</b>	<b>-44</b>
<b>Materias y suministros</b>	<b>k€</b>		<b>247</b>	<b>247</b>	<b>247</b>	<b>247</b>	<b>247</b>	<b>247</b>	<b>247</b>	<b>247</b>	<b>247</b>	<b>247</b>
- Consumo de digestato	m <sup>3</sup>		220.000	220.000	220.000	220.000	220.000	220.000	220.000	220.000	220.000	220.000
- Coste unitario digestato	€/m <sup>3</sup>		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Digestato	k€		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
- Consumo de magnesio	t		490	490	490	490	490	490	490	490	490	490
- Coste unitario magnesio	€/t		100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Magnesio	k€		49	49	49	49	49	49	49	49	49	49
- Consumo de sosa	t		489	489	489	489	489	489	489	489	489	489
- Coste unitario sosa	€/t		360,00	360,00	360,00	360,00	360,00	360,00	360,00	360,00	360,00	360,00
Sosa	k€		176	176	176	176	176	176	176	176	176	176
- Consumo de Ácido sulfúrico	t		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
- Coste unitario Ácido sulfúrico	€/t		150,00	150,00	150,00	150,00	150,00	150,00	150,00	150,00	150,00	150,00
Ácido Sulfúrico	k€		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Estudio de la recuperación de nutrientes presentes en efluentes de sistemas de digestión anaerobia en forma de estruvita

- Consumo de energía eléctrica	kWh		154.000	154.000	154.000	154.000	154.000	154.000	154.000	154.000	154.000	154.000
- Coste unitario energía eléctrica	c€/kWh		14,00	14,00	14,00	14,00	14,00	14,00	14,00	14,00	14,00	14,00
Energía eléctrica	k€		22	22	22	22	22	22	22	22	22	22
- Cantidad digestato consumido	m <sup>3</sup>		220.000	220.000	220.000	220.000	220.000	220.000	220.000	220.000	220.000	220.000
- Coste gestión digestato	€/m <sup>3</sup>		1,90	1,90	1,90	1,90	1,90	1,90	1,90	1,90	1,90	1,90
Ahorro gestión digestato	k€		418	418	418	418	418	418	418	418	418	418
<b>Costes variables totales</b>	<b>k€</b>		<b>-171</b>	<b>-171</b>	<b>-171</b>	<b>-171</b>	<b>-171</b>	<b>-171</b>	<b>-171</b>	<b>-171</b>	<b>-171</b>	<b>-171</b>
Personal	k€		98	98	98	98	98	98	98	98	98	98
Operarios			5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Coste unitario operarios	k€		20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Generales de planta	k€		20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Mantenimiento	k€		10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
<b>Costes fijos totales</b>	<b>k€</b>		<b>128</b>	<b>128</b>	<b>128</b>	<b>128</b>	<b>128</b>	<b>128</b>	<b>128</b>	<b>128</b>	<b>128</b>	<b>128</b>
<b>Cash flow diferencial</b>		<b>-1.155</b>	<b>133</b>	<b>133</b>	<b>133</b>	<b>133</b>	<b>133</b>	<b>133</b>	<b>133</b>	<b>133</b>	<b>133</b>	<b>133</b>
Cash flow diferencial desc al 8 %	8 %	-1.155	123	114	105	97	90	84	77	72	66	61
Cash flow diferencial acum		-1.155	-1.022	-889	-757	-624	-492	-359	-227	-94	39	171
Cash Flow descontado acumulado		-1.155	-1.032	-918	-813	-715	-625	-542	-464	-393	-326	-265

<b>VAN (8 %)</b>	<b>-265 k€</b>
<b>T.I.R.</b>	<b>---</b>
<b>Pay back</b>	<b>--- meses</b>
	<b>--- años</b>

Tabla A-9. Plan de negocio para 220.000 m<sup>3</sup>/a de digestato y 90 mg P/L de concentración

		Año 0	Año 1	Año 2	Año 3	Año 4	Año 5	Año 6	Año 7	Año 8	Año 9	Año 10
<b>Inversión</b>	<b>k€</b>	<b>1.155</b>										
<b>Ingresos totales</b>	<b>k€</b>		<b>66</b>	<b>66</b>	<b>66</b>	<b>66</b>	<b>66</b>	<b>66</b>	<b>66</b>	<b>66</b>	<b>66</b>	<b>66</b>
<b>Estruvita</b>												
- Producción	t		166	166	166	166	166	166	166	166	166	166
- Precio venta medio	€/t		400	400	400	400	400	400	400	400	400	400
<b>Importe por ventas estruvita</b>	<b>k€</b>		<b>66</b>	<b>66</b>	<b>66</b>	<b>66</b>	<b>66</b>	<b>66</b>	<b>66</b>	<b>66</b>	<b>66</b>	<b>66</b>
<b>Costes totales</b>	<b>k€</b>		<b>-56</b>	<b>-56</b>	<b>-56</b>	<b>-56</b>	<b>-56</b>	<b>-56</b>	<b>-56</b>	<b>-56</b>	<b>-56</b>	<b>-56</b>
<b>Materias y suministros</b>	<b>k€</b>		<b>234</b>	<b>234</b>	<b>234</b>	<b>234</b>	<b>234</b>	<b>234</b>	<b>234</b>	<b>234</b>	<b>234</b>	<b>234</b>
- Consumo de digestato	m <sup>3</sup>		220.000	220.000	220.000	220.000	220.000	220.000	220.000	220.000	220.000	220.000
- Coste unitario digestato	€/m <sup>3</sup>		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Digestato	k€		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
- Consumo de magnesio	t		367	367	367	367	367	367	367	367	367	367
- Coste unitario magnesio	€/t		100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Magnesio	k€		37	37	37	37	37	37	37	37	37	37
- Consumo de sosa	t		489	489	489	489	489	489	489	489	489	489
- Coste unitario sosa	€/t		360,00	360,00	360,00	360,00	360,00	360,00	360,00	360,00	360,00	360,00
Sosa	k€		176	176	176	176	176	176	176	176	176	176
- Consumo de Ácido sulfúrico	t		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
- Coste unitario Ácido sulfúrico	€/t		150,00	150,00	150,00	150,00	150,00	150,00	150,00	150,00	150,00	150,00
Ácido Sulfúrico	k€		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Estudio de la recuperación de nutrientes presentes en efluentes de sistemas de digestión anaerobia en forma de estruvita

- Consumo de energía eléctrica	kWh		154.000	154.000	154.000	154.000	154.000	154.000	154.000	154.000	154.000	154.000
- Coste unitario energía eléctrica	c€/kWh		14,00	14,00	14,00	14,00	14,00	14,00	14,00	14,00	14,00	14,00
Energía eléctrica	k€		22	22	22	22	22	22	22	22	22	22
- Cantidad digestato consumido	m <sup>3</sup>		220.000	220.000	220.000	220.000	220.000	220.000	220.000	220.000	220.000	220.000
- Coste gestión digestato	€/m <sup>3</sup>		1,90	1,90	1,90	1,90	1,90	1,90	1,90	1,90	1,90	1,90
Ahorro gestión digestato	k€		418	418	418	418	418	418	418	418	418	418
<b>Costes variables totales</b>	<b>k€</b>		<b>-184</b>	<b>-184</b>	<b>-184</b>	<b>-184</b>	<b>-184</b>	<b>-184</b>	<b>-184</b>	<b>-184</b>	<b>-184</b>	<b>-184</b>
Personal	k€		98	98	98	98	98	98	98	98	98	98
Operarios			5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Coste unitario operarios	k€		20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Generales de planta	k€		20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Mantenimiento	k€		10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
<b>Costes fijos totales</b>	<b>k€</b>		<b>128</b>	<b>128</b>	<b>128</b>	<b>128</b>	<b>128</b>	<b>128</b>	<b>128</b>	<b>128</b>	<b>128</b>	<b>128</b>
<b>Cash flow diferencial</b>		<b>-1.155</b>	<b>123</b>	<b>123</b>	<b>123</b>	<b>123</b>	<b>123</b>	<b>123</b>	<b>123</b>	<b>123</b>	<b>123</b>	<b>123</b>
Cash flow diferencial desc al 8 %	8 %	-1.155	114	105	97	90	83	77	72	66	61	57
Cash flow diferencial acum		-1.155	-1.032	-909	-787	-664	-541	-419	-296	-173	-51	72
Cash Flow descontado acumulado		-1.155	-1.041	-936	-838	-748	-665	-588	-516	-450	-388	-332

<b>VAN (8 %)</b>	<b>-332 k€</b>
<b>T.I.R.</b>	<b>---</b>
<b>Pay back</b>	<b>--- meses</b>
	<b>--- años</b>

Tabla A-10. Plan de negocio para 220.000 m<sup>3</sup>/a de digestato y 1.000 mg P/L de concentración

<b>PLAN DE NEGOCIO SIMPLIFICADO PLANTA DE PRODUCCION DE ESTRUVITA (220.000 m<sup>3</sup>/a y 1.000 mg P/L)</b>												
		<b>Año 0</b>	<b>Año 1</b>	<b>Año 2</b>	<b>Año 3</b>	<b>Año 4</b>	<b>Año 5</b>	<b>Año 6</b>	<b>Año 7</b>	<b>Año 8</b>	<b>Año 9</b>	<b>Año 10</b>
<b>Inversión</b>	<b>k€</b>	<b>1.221</b>										
<b>Ingresos totales</b>	<b>k€</b>		<b>738</b>	<b>738</b>	<b>738</b>	<b>738</b>	<b>738</b>	<b>738</b>	<b>738</b>	<b>738</b>	<b>738</b>	<b>738</b>
<b>Estruvita</b>												
- Producción	t		1.846	1.846	1.846	1.846	1.846	1.846	1.846	1.846	1.846	1.846
- Precio venta medio	€/t		400	400	400	400	400	400	400	400	400	400
<b>Importe por ventas estruvita</b>	<b>k€</b>		<b>738</b>	<b>738</b>	<b>738</b>	<b>738</b>	<b>738</b>	<b>738</b>	<b>738</b>	<b>738</b>	<b>738</b>	<b>738</b>
<b>Costes totales</b>	<b>k€</b>		<b>1.322</b>	<b>1.322</b>	<b>1.322</b>	<b>1.322</b>	<b>1.322</b>	<b>1.322</b>	<b>1.322</b>	<b>1.322</b>	<b>1.322</b>	<b>1.322</b>
<b>Materias y suministros</b>	<b>k€</b>		<b>1.650</b>	<b>1.650</b>	<b>1.650</b>	<b>1.650</b>	<b>1.650</b>	<b>1.650</b>	<b>1.650</b>	<b>1.650</b>	<b>1.650</b>	<b>1.650</b>
- Consumo de digestato	m <sup>3</sup>		220.000	220.000	220.000	220.000	220.000	220.000	220.000	220.000	220.000	220.000
- Coste unitario digestato	€/m <sup>3</sup>		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Digestato	k€		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
- Consumo de magnesio	t		4.081	4.081	4.081	4.081	4.081	4.081	4.081	4.081	4.081	4.081
- Coste unitario magnesio	€/t		100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Magnesio	k€		408	408	408	408	408	408	408	408	408	408
- Consumo de sosa	t		1.556	1.556	1.556	1.556	1.556	1.556	1.556	1.556	1.556	1.556
- Coste unitario sosa	€/t		360,00	360,00	360,00	360,00	360,00	360,00	360,00	360,00	360,00	360,00
Sosa	k€		560	560	560	560	560	560	560	560	560	560
- Consumo de Ácido sulfúrico	t		4.404	4.404	4.404	4.404	4.404	4.404	4.404	4.404	4.404	4.404
- Coste unitario Ácido sulfúrico	€/t		150,00	150,00	150,00	150,00	150,00	150,00	150,00	150,00	150,00	150,00
Ácido Sulfúrico	k€		661	661	661	661	661	661	661	661	661	661

Estudio de la recuperación de nutrientes presentes en efluentes de sistemas de digestión anaerobia en forma de estruvita

- Consumo de energía eléctrica	kWh		154.000	154.000	154.000	154.000	154.000	154.000	154.000	154.000	154.000	154.000
- Coste unitario energía eléctrica	c€/kWh		14,00	14,00	14,00	14,00	14,00	14,00	14,00	14,00	14,00	14,00
Energía eléctrica	k€		22	22	22	22	22	22	22	22	22	22
- Cantidad digestato consumido	m <sup>3</sup>		220.000	220.000	220.000	220.000	220.000	220.000	220.000	220.000	220.000	220.000
- Coste gestión digestato	€/m <sup>3</sup>		1,90	1,90	1,90	1,90	1,90	1,90	1,90	1,90	1,90	1,90
Ahorro gestión digestato	k€		418	418	418	418	418	418	418	418	418	418
<b>Costes variables totales</b>	<b>k€</b>		<b>1.232</b>	<b>1.232</b>	<b>1.232</b>	<b>1.232</b>	<b>1.232</b>	<b>1.232</b>	<b>1.232</b>	<b>1.232</b>	<b>1.232</b>	<b>1.232</b>
Personal	k€		98	98	98	98	98	98	98	98	98	98
Operarios			5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Coste unitario operarios	k€		20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Generales de planta	k€		20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Mantenimiento	k€		10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
<b>Costes fijos totales</b>	<b>k€</b>		<b>128</b>	<b>128</b>	<b>128</b>	<b>128</b>	<b>128</b>	<b>128</b>	<b>128</b>	<b>128</b>	<b>128</b>	<b>128</b>
<b>Cash flow diferencial</b>		<b>-1.221</b>	<b>-621</b>	<b>-621</b>	<b>-621</b>	<b>-621</b>	<b>-621</b>	<b>-621</b>	<b>-621</b>	<b>-621</b>	<b>-621</b>	<b>-621</b>
Cash flow diferencial desc al 8 %	8 %	-1.221	-575	-533	-493	-457	-423	-392	-363	-336	-311	-288
Cash flow diferencial acum		-1.221	-1.842	-2.463	-3.085	-3.706	-4.327	-4.949	-5.570	-6.192	-6.813	-7.434
Cash Flow descontado acumulado		-1.221	-1.796	-2.329	-2.822	-3.279	-3.702	-4.093	-4.456	-4.791	-5.102	-5.390

<b>VAN (8 %)</b>	<b>-5.390 k€</b>
<b>T.I.R.</b>	<b>---</b>
<b>Pay back</b>	<b>--- meses</b>
	<b>--- años</b>



Tabla A-11. Plan de negocio para 55.000 m<sup>3</sup>/a de digestato y 180 mg P/L de concentración

<b>PLAN DE NEGOCIO SIMPLIFICADO PLANTA DE PRODUCCION DE ESTRUVITA (55.000 m<sup>3</sup>/a y 180 mg P/L)</b>												
		<b>Año 0</b>	<b>Año 1</b>	<b>Año 2</b>	<b>Año 3</b>	<b>Año 4</b>	<b>Año 5</b>	<b>Año 6</b>	<b>Año 7</b>	<b>Año 8</b>	<b>Año 9</b>	<b>Año 10</b>
<b>Inversión</b>	<b>k€</b>	<b>503</b>										
<b>Ingresos totales</b>	<b>k€</b>		<b>33</b>	<b>33</b>	<b>33</b>	<b>33</b>	<b>33</b>	<b>33</b>	<b>33</b>	<b>33</b>	<b>33</b>	<b>33</b>
<b>Estruvita</b>												
- Producción	t		83	83	83	83	83	83	83	83	83	83
- Precio venta medio	€/t		400	400	400	400	400	400	400	400	400	400
<b>Importe por ventas estruvita</b>	<b>k€</b>		<b>33</b>	<b>33</b>	<b>33</b>	<b>33</b>	<b>33</b>	<b>33</b>	<b>33</b>	<b>33</b>	<b>33</b>	<b>33</b>
<b>Costes totales</b>	<b>k€</b>		<b>91</b>	<b>91</b>	<b>91</b>	<b>91</b>	<b>91</b>	<b>91</b>	<b>91</b>	<b>91</b>	<b>91</b>	<b>91</b>
<b>Materias y suministros</b>	<b>k€</b>		<b>68</b>	<b>68</b>	<b>68</b>	<b>68</b>	<b>68</b>	<b>68</b>	<b>68</b>	<b>68</b>	<b>68</b>	<b>68</b>
- Consumo de digestato	m <sup>3</sup>		55.000	55.000	55.000	55.000	55.000	55.000	55.000	55.000	55.000	55.000
- Coste unitario digestato	€/m <sup>3</sup>		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Digestato	k€		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
- Consumo de magnesio	t		184	184	184	184	184	184	184	184	184	184
- Coste unitario magnesio	€/t		100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Magnesio	k€		18	18	18	18	18	18	18	18	18	18
- Consumo de sosa	t		122	122	122	122	122	122	122	122	122	122
- Coste unitario sosa	€/t		360,00	360,00	360,00	360,00	360,00	360,00	360,00	360,00	360,00	360,00
Sosa	k€		44	44	44	44	44	44	44	44	44	44
- Consumo de Ácido sulfúrico	t		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
- Coste unitario Ácido sulfúrico	€/t		150,00	150,00	150,00	150,00	150,00	150,00	150,00	150,00	150,00	150,00
Ácido Sulfúrico	k€		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Estudio de la recuperación de nutrientes presentes en efluentes de sistemas de digestión anaerobia en forma de estruvita

- Consumo de energía eléctrica	kWh		38.500	38.500	38.500	38.500	38.500	38.500	38.500	38.500	38.500	38.500
- Coste unitario energía eléctrica	c€/kWh		14,00	14,00	14,00	14,00	14,00	14,00	14,00	14,00	14,00	14,00
Energía eléctrica	k€		5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
- Cantidad digestato consumido	m <sup>3</sup>		55.000	55.000	55.000	55.000	55.000	55.000	55.000	55.000	55.000	55.000
- Coste gestión digestato	€/m <sup>3</sup>		1,90	1,90	1,90	1,90	1,90	1,90	1,90	1,90	1,90	1,90
Ahorro gestión digestato	k€		105	105	105	105	105	105	105	105	105	105
<b>Costes variables totales</b>	<b>k€</b>		<b>-37</b>	<b>-37</b>	<b>-37</b>	<b>-37</b>	<b>-37</b>	<b>-37</b>	<b>-37</b>	<b>-37</b>	<b>-37</b>	<b>-37</b>
Personal	k€		98	98	98	98	98	98	98	98	98	98
Operarios			5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Coste unitario operarios	k€		20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Generales de planta	k€		20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Mantenimiento	k€		10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
<b>Costes fijos totales</b>	<b>k€</b>		<b>128</b>	<b>128</b>	<b>128</b>	<b>128</b>	<b>128</b>	<b>128</b>	<b>128</b>	<b>128</b>	<b>128</b>	<b>128</b>
<b>Cash flow diferencial</b>		<b>-503</b>	<b>-58</b>	<b>-58</b>	<b>-58</b>	<b>-58</b>	<b>-58</b>	<b>-58</b>	<b>-58</b>	<b>-58</b>	<b>-58</b>	<b>-58</b>
Cash flow diferencial desc al 8 %	8 %	-503	-53	-49	-46	-42	-39	-36	-34	-31	-29	-27
Cash flow diferencial acum		-503	-560	-618	-675	-733	-790	-848	-905	-963	-1.020	-1.078
Cash Flow descontado acumulado		-503	-556	-605	-651	-693	-732	-769	-802	-833	-862	-889

<b>VAN (8 %)</b>	<b>-889 k€</b>
<b>T.I.R.</b>	<b>---</b>
<b>Pay back</b>	<b>--- meses</b>
	<b>--- años</b>

Tabla A-12. Plan de negocio para 55.000 m<sup>3</sup>/a de digestato y 150 mg P/L de concentración

<b>PLAN DE NEGOCIO SIMPLIFICADO PLANTA DE PRODUCCION DE ESTRUVITA (55.000 m<sup>3</sup>/a y 150 mg P/L)</b>												
		Año 0	Año 1	Año 2	Año 3	Año 4	Año 5	Año 6	Año 7	Año 8	Año 9	Año 10
<b>Inversión</b>	<b>k€</b>	<b>503</b>										
<b>Ingresos totales</b>	<b>k€</b>		<b>28</b>	<b>28</b>	<b>28</b>	<b>28</b>	<b>28</b>	<b>28</b>	<b>28</b>	<b>28</b>	<b>28</b>	<b>28</b>
<b>Estruvita</b>												
- Producción	t		69	69	69	69	69	69	69	69	69	69
- Precio venta medio	€/t		400	400	400	400	400	400	400	400	400	400
<b>Importe por ventas estruvita</b>	<b>k€</b>		<b>28</b>	<b>28</b>	<b>28</b>	<b>28</b>	<b>28</b>	<b>28</b>	<b>28</b>	<b>28</b>	<b>28</b>	<b>28</b>
<b>Costes totales</b>	<b>k€</b>		<b>88</b>	<b>88</b>	<b>88</b>	<b>88</b>	<b>88</b>	<b>88</b>	<b>88</b>	<b>88</b>	<b>88</b>	<b>88</b>
<b>Materias y suministros</b>	<b>k€</b>		<b>65</b>	<b>65</b>	<b>65</b>	<b>65</b>	<b>65</b>	<b>65</b>	<b>65</b>	<b>65</b>	<b>65</b>	<b>65</b>
- Consumo de digestato	m <sup>3</sup>		55.000	55.000	55.000	55.000	55.000	55.000	55.000	55.000	55.000	55.000
- Coste unitario digestato	€/m <sup>3</sup>		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Digestato	k€		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
- Consumo de magnesio	t		153	153	153	153	153	153	153	153	153	153
- Coste unitario magnesio	€/t		100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Magnesio	k€		15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
- Consumo de sosa	t		122	122	122	122	122	122	122	122	122	122
- Coste unitario sosa	€/t		360,00	360,00	360,00	360,00	360,00	360,00	360,00	360,00	360,00	360,00
Sosa	k€		44	44	44	44	44	44	44	44	44	44
- Consumo de Ácido sulfúrico	t		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
- Coste unitario Ácido sulfúrico	€/t		150,00	150,00	150,00	150,00	150,00	150,00	150,00	150,00	150,00	150,00
Ácido Sulfúrico	k€		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Estudio de la recuperación de nutrientes presentes en efluentes de sistemas de digestión anaerobia en forma de estruvita

- Consumo de energía eléctrica	kWh		38.500	38.500	38.500	38.500	38.500	38.500	38.500	38.500	38.500	38.500
- Coste unitario energía eléctrica	c€/kWh		14,00	14,00	14,00	14,00	14,00	14,00	14,00	14,00	14,00	14,00
Energía eléctrica	k€		5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
- Cantidad digestato consumido	m <sup>3</sup>		55.000	55.000	55.000	55.000	55.000	55.000	55.000	55.000	55.000	55.000
- Coste gestión digestato	€/m <sup>3</sup>		1,90	1,90	1,90	1,90	1,90	1,90	1,90	1,90	1,90	1,90
Ahorro gestión digestato	k€		105	105	105	105	105	105	105	105	105	105
<b>Costes variables totales</b>	<b>k€</b>		<b>-40</b>	<b>-40</b>	<b>-40</b>	<b>-40</b>	<b>-40</b>	<b>-40</b>	<b>-40</b>	<b>-40</b>	<b>-40</b>	<b>-40</b>
Personal	k€		98	98	98	98	98	98	98	98	98	98
Operarios			5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Coste unitario operarios	k€		20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Generales de planta	k€		20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Mantenimiento	k€		10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
<b>Costes fijos totales</b>	<b>k€</b>		<b>128</b>	<b>128</b>	<b>128</b>	<b>128</b>	<b>128</b>	<b>128</b>	<b>128</b>	<b>128</b>	<b>128</b>	<b>128</b>
<b>Cash flow diferencial</b>		<b>-503</b>	<b>-60</b>	<b>-60</b>	<b>-60</b>	<b>-60</b>	<b>-60</b>	<b>-60</b>	<b>-60</b>	<b>-60</b>	<b>-60</b>	<b>-60</b>
Cash flow diferencial desc al 8 %	8 %	-503	-56	-51	-48	-44	-41	-38	-35	-32	-30	-28
Cash flow diferencial acum		-503	-563	-623	-683	-743	-803	-863	-923	-983	-1.043	-1.103
Cash Flow descontado acumulado		-503	-558	-610	-657	-701	-742	-780	-815	-847	-877	-905

<b>VAN (8 %)</b>	<b>-905 k€</b>
<b>T.I.R.</b>	<b>---</b>
<b>Pay back</b>	<b>--- meses</b>
	<b>--- años</b>

Tabla A-13. Plan de negocio para 55.000 m<sup>3</sup>/a de digestato y 120 mg P/L de concentración

<b>PLAN DE NEGOCIO SIMPLIFICADO PLANTA DE PRODUCCION DE ESTRUVITA (55.000 m<sup>3</sup>/a y 120 mg P/L)</b>												
		Año 0	Año 1	Año 2	Año 3	Año 4	Año 5	Año 6	Año 7	Año 8	Año 9	Año 10
<b>Inversión</b>	<b>k€</b>	<b>503</b>										
<b>Ingresos totales</b>	<b>k€</b>		<b>22</b>	<b>22</b>	<b>22</b>	<b>22</b>	<b>22</b>	<b>22</b>	<b>22</b>	<b>22</b>	<b>22</b>	<b>22</b>
<b>Estruvita</b>												
- Producción	t		55	55	55	55	55	55	55	55	55	55
- Precio venta medio	€/t		400	400	400	400	400	400	400	400	400	400
<b>Importe por ventas estruvita</b>	<b>k€</b>		<b>22</b>	<b>22</b>	<b>22</b>	<b>22</b>	<b>22</b>	<b>22</b>	<b>22</b>	<b>22</b>	<b>22</b>	<b>22</b>
<b>Costes totales</b>	<b>k€</b>		<b>85</b>	<b>85</b>	<b>85</b>	<b>85</b>	<b>85</b>	<b>85</b>	<b>85</b>	<b>85</b>	<b>85</b>	<b>85</b>
<b>Materias y suministros</b>	<b>k€</b>		<b>62</b>	<b>62</b>	<b>62</b>	<b>62</b>	<b>62</b>	<b>62</b>	<b>62</b>	<b>62</b>	<b>62</b>	<b>62</b>
- Consumo de digestato	m <sup>3</sup>		55.000	55.000	55.000	55.000	55.000	55.000	55.000	55.000	55.000	55.000
- Coste unitario digestato	€/m <sup>3</sup>		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Digestato	k€		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
- Consumo de magnesio	t		122	122	122	122	122	122	122	122	122	122
- Coste unitario magnesio	€/t		100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Magnesio	k€		12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
- Consumo de sosa	t		122	122	122	122	122	122	122	122	122	122
- Coste unitario sosa	€/t		360,00	360,00	360,00	360,00	360,00	360,00	360,00	360,00	360,00	360,00
Sosa	k€		44	44	44	44	44	44	44	44	44	44
- Consumo de Ácido sulfúrico	t		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
- Coste unitario Ácido sulfúrico	€/t		150,00	150,00	150,00	150,00	150,00	150,00	150,00	150,00	150,00	150,00
Ácido Sulfúrico	k€		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Estudio de la recuperación de nutrientes presentes en efluentes de sistemas de digestión anaerobia en forma de estruvita

- Consumo de energía eléctrica	kWh		38.500	38.500	38.500	38.500	38.500	38.500	38.500	38.500	38.500	38.500
- Coste unitario energía eléctrica	c€/kWh		14,00	14,00	14,00	14,00	14,00	14,00	14,00	14,00	14,00	14,00
Energía eléctrica	k€		5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
- Cantidad digestato consumido	m <sup>3</sup>		55.000	55.000	55.000	55.000	55.000	55.000	55.000	55.000	55.000	55.000
- Coste gestión digestato	€/m <sup>3</sup>		1,90	1,90	1,90	1,90	1,90	1,90	1,90	1,90	1,90	1,90
Ahorro gestión digestato	k€		105	105	105	105	105	105	105	105	105	105
<b>Costes variables totales</b>	<b>k€</b>		<b>-43</b>	<b>-43</b>	<b>-43</b>	<b>-43</b>	<b>-43</b>	<b>-43</b>	<b>-43</b>	<b>-43</b>	<b>-43</b>	<b>-43</b>
Personal	k€		98	98	98	98	98	98	98	98	98	98
Operarios			5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Coste unitario operarios	k€		20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Generales de planta	k€		20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Mantenimiento	k€		10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
<b>Costes fijos totales</b>	<b>k€</b>		<b>128</b>	<b>128</b>	<b>128</b>	<b>128</b>	<b>128</b>	<b>128</b>	<b>128</b>	<b>128</b>	<b>128</b>	<b>128</b>
<b>Cash flow diferencial</b>		<b>-503</b>	<b>-62</b>	<b>-62</b>	<b>-62</b>	<b>-62</b>	<b>-62</b>	<b>-62</b>	<b>-62</b>	<b>-62</b>	<b>-62</b>	<b>-62</b>
Cash flow diferencial desc al 8 %	8 %	-503	-58	-54	-50	-46	-43	-39	-36	-34	-31	-29
Cash flow diferencial acum		-503	-565	-628	-690	-752	-815	-877	-940	-1.002	-1.065	-1.127
Cash Flow descontado acumulado		-503	-560	-614	-664	-710	-752	-791	-828	-862	-893	-922

<b>VAN (8 %)</b>	<b>-922 k€</b>
<b>T.I.R.</b>	<b>---</b>
<b>Pay back</b>	<b>--- meses</b>
	<b>--- años</b>

Tabla A-14. Plan de negocio para 55.000 m<sup>3</sup>/a de digestato y 90 mg P/L de concentración

**PLAN DE NEGOCIO SIMPLIFICADO PLANTA DE PRODUCCION DE ESTRUVITA (55.000 m<sup>3</sup>/a y 90 mg P/L)**

		Año 0	Año 1	Año 2	Año 3	Año 4	Año 5	Año 6	Año 7	Año 8	Año 9	Año 10
<b>Inversión</b>	<b>k€</b>	<b>503</b>										
<b>Ingresos totales</b>	<b>k€</b>		<b>17</b>	<b>17</b>	<b>17</b>	<b>17</b>	<b>17</b>	<b>17</b>	<b>17</b>	<b>17</b>	<b>17</b>	<b>17</b>
<b>Estruvita</b>												
- Producción	t		42	42	42	42	42	42	42	42	42	42
- Precio venta medio	€/t		400	400	400	400	400	400	400	400	400	400
<b>Importe por ventas estruvita</b>	<b>k€</b>		<b>17</b>	<b>17</b>	<b>17</b>	<b>17</b>	<b>17</b>	<b>17</b>	<b>17</b>	<b>17</b>	<b>17</b>	<b>17</b>
<b>Costes totales</b>	<b>k€</b>		<b>82</b>	<b>82</b>	<b>82</b>	<b>82</b>	<b>82</b>	<b>82</b>	<b>82</b>	<b>82</b>	<b>82</b>	<b>82</b>
<b>Materias y suministros</b>	<b>k€</b>		<b>59</b>	<b>59</b>	<b>59</b>	<b>59</b>	<b>59</b>	<b>59</b>	<b>59</b>	<b>59</b>	<b>59</b>	<b>59</b>
- Consumo de digestato	m <sup>3</sup>		55.000	55.000	55.000	55.000	55.000	55.000	55.000	55.000	55.000	55.000
- Coste unitario digestato	€/m <sup>3</sup>		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Digestato	k€		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
- Consumo de magnesio	t		92	92	92	92	92	92	92	92	92	92
- Coste unitario magnesio	€/t		100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Magnesio	k€		9	9	9	9	9	9	9	9	9	9
- Consumo de sosa	t		122	122	122	122	122	122	122	122	122	122
- Coste unitario sosa	€/t		360,00	360,00	360,00	360,00	360,00	360,00	360,00	360,00	360,00	360,00
Sosa	k€		44	44	44	44	44	44	44	44	44	44
- Consumo de Ácido sulfúrico	t		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
- Coste unitario Ácido sulfúrico	€/t		150,00	150,00	150,00	150,00	150,00	150,00	150,00	150,00	150,00	150,00
Ácido Sulfúrico	k€		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Estudio de la recuperación de nutrientes presentes en efluentes de sistemas de digestión anaerobia en forma de estruvita

- Consumo de energía eléctrica	kWh		38.500	38.500	38.500	38.500	38.500	38.500	38.500	38.500	38.500	38.500
- Coste unitario energía eléctrica	c€/kWh		14,00	14,00	14,00	14,00	14,00	14,00	14,00	14,00	14,00	14,00
Energía eléctrica	k€		5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
- Cantidad digestato consumido	m <sup>3</sup>		55.000	55.000	55.000	55.000	55.000	55.000	55.000	55.000	55.000	55.000
- Coste gestión digestato	€/m <sup>3</sup>		1,90	1,90	1,90	1,90	1,90	1,90	1,90	1,90	1,90	1,90
Ahorro gestión digestato	k€		105	105	105	105	105	105	105	105	105	105
<b>Costes variables totales</b>	<b>k€</b>		<b>-46</b>	<b>-46</b>	<b>-46</b>	<b>-46</b>	<b>-46</b>	<b>-46</b>	<b>-46</b>	<b>-46</b>	<b>-46</b>	<b>-46</b>
Personal	k€		98	98	98	98	98	98	98	98	98	98
Operarios			5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Coste unitario operarios	k€		20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Generales de planta	k€		20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Mantenimiento	k€		10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
<b>Costes fijos totales</b>	<b>k€</b>		<b>128</b>	<b>128</b>	<b>128</b>	<b>128</b>	<b>128</b>	<b>128</b>	<b>128</b>	<b>128</b>	<b>128</b>	<b>128</b>
<b>Cash flow diferencial</b>		<b>-503</b>	<b>-65</b>	<b>-65</b>	<b>-65</b>	<b>-65</b>	<b>-65</b>	<b>-65</b>	<b>-65</b>	<b>-65</b>	<b>-65</b>	<b>-65</b>
Cash flow diferencial desc al 8 %	8 %	-503	-60	-56	-52	-48	-44	-41	-38	-35	-32	-30
Cash flow diferencial acum		-503	-568	-632	-697	-762	-827	-892	-957	-1.022	-1.087	-1.152
Cash Flow descontado acumulado		-503	-563	-618	-670	-718	-762	-803	-841	-876	-908	-938

<b>VAN (8 %)</b>	<b>-938 k€</b>
<b>T.I.R.</b>	<b>---</b>
<b>Pay back</b>	<b>--- meses</b>
	<b>--- años</b>



Tabla A-15. Plan de negocio para 55.000 m<sup>3</sup>/a de digestato y 1.000 mg P/L de concentración

<b>PLAN DE NEGOCIO SIMPLIFICADO PLANTA DE PRODUCCION DE ESTRUVITA (55.000 m<sup>3</sup>/a y 1.000 mg P/L)</b>												
		<b>Año 0</b>	<b>Año 1</b>	<b>Año 2</b>	<b>Año 3</b>	<b>Año 4</b>	<b>Año 5</b>	<b>Año 6</b>	<b>Año 7</b>	<b>Año 8</b>	<b>Año 9</b>	<b>Año 10</b>
<b>Inversión</b>	<b>k€</b>	<b>531</b>										
<b>Ingresos totales</b>	<b>k€</b>		<b>185</b>	<b>185</b>	<b>185</b>	<b>185</b>	<b>185</b>	<b>185</b>	<b>185</b>	<b>185</b>	<b>185</b>	<b>185</b>
<b>Estruvita</b>												
- Producción	t		461	461	461	461	461	461	461	461	461	461
- Precio venta medio	€/t		400	400	400	400	400	400	400	400	400	400
<b>Importe por ventas estruvita</b>	<b>k€</b>		<b>185</b>	<b>185</b>	<b>185</b>	<b>185</b>	<b>185</b>	<b>185</b>	<b>185</b>	<b>185</b>	<b>185</b>	<b>185</b>
<b>Costes totales</b>	<b>k€</b>		<b>434</b>	<b>434</b>	<b>434</b>	<b>434</b>	<b>434</b>	<b>434</b>	<b>434</b>	<b>434</b>	<b>434</b>	<b>434</b>
<b>Materias y suministros</b>	<b>k€</b>		<b>411</b>	<b>411</b>	<b>411</b>	<b>411</b>	<b>411</b>	<b>411</b>	<b>411</b>	<b>411</b>	<b>411</b>	<b>411</b>
- Consumo de digestato	m <sup>3</sup>		55.000	55.000	55.000	55.000	55.000	55.000	55.000	55.000	55.000	55.000
- Coste unitario digestato	€/m <sup>3</sup>		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Digestato	k€		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
- Consumo de magnesio	t		1.020	1.020	1.020	1.020	1.020	1.020	1.020	1.020	1.020	1.020
- Coste unitario magnesio	€/t		100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Magnesio	k€		102	102	102	102	102	102	102	102	102	102
- Consumo de sosa	t		389	389	389	389	389	389	389	389	389	389
- Coste unitario sosa	€/t		360,00	360,00	360,00	360,00	360,00	360,00	360,00	360,00	360,00	360,00
Sosa	k€		140	140	140	140	140	140	140	140	140	140
- Consumo de Ácido sulfúrico	t		1.101	1.101	1.101	1.101	1.101	1.101	1.101	1.101	1.101	1.101
- Coste unitario Ácido sulfúrico	€/t		150,00	150,00	150,00	150,00	150,00	150,00	150,00	150,00	150,00	150,00
Ácido Sulfúrico	k€		165	165	165	165	165	165	165	165	165	165

Estudio de la recuperación de nutrientes presentes en efluentes de sistemas de digestión anaerobia en forma de estruvita

- Consumo de energía eléctrica	kWh		38.500	38.500	38.500	38.500	38.500	38.500	38.500	38.500	38.500	38.500
- Coste unitario energía eléctrica	c€/kWh		14,00	14,00	14,00	14,00	14,00	14,00	14,00	14,00	14,00	14,00
Energía eléctrica	k€		5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
- Cantidad digestato consumido	m <sup>3</sup>		55.000	55.000	55.000	55.000	55.000	55.000	55.000	55.000	55.000	55.000
- Coste gestión digestato	€/m <sup>3</sup>		1,90	1,90	1,90	1,90	1,90	1,90	1,90	1,90	1,90	1,90
Ahorro gestión digestato	k€		105	105	105	105	105	105	105	105	105	105
<b>Costes variables totales</b>	<b>k€</b>		<b>307</b>	<b>307</b>	<b>307</b>	<b>307</b>	<b>307</b>	<b>307</b>	<b>307</b>	<b>307</b>	<b>307</b>	<b>307</b>
Personal	k€		98	98	98	98	98	98	98	98	98	98
Operarios			5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Coste unitario operarios	k€		20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Generales de planta	k€		20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Mantenimiento	k€		10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
<b>Costes fijos totales</b>	<b>k€</b>		<b>128</b>	<b>128</b>	<b>128</b>	<b>128</b>	<b>128</b>	<b>128</b>	<b>128</b>	<b>128</b>	<b>128</b>	<b>128</b>
<b>Cash flow diferencial</b>		<b>-531</b>	<b>-249</b>	<b>-249</b>	<b>-249</b>	<b>-249</b>	<b>-249</b>	<b>-249</b>	<b>-249</b>	<b>-249</b>	<b>-249</b>	<b>-249</b>
Cash flow diferencial desc al 8 %	8 %	-531	-231	-214	-198	-183	-170	-157	-146	-135	-125	-116
Cash flow diferencial acum		-531	-781	-1.030	-1.280	-1.529	-1.778	-2.028	-2.277	-2.527	-2.776	-3.026
Cash Flow descontado acumulado		-531	-762	-976	-1.174	-1.357	-1.527	-1.684	-1.830	-1.965	-2.089	-2.205

<b>VAN (8 %)</b>	<b>-2.205 k€</b>
<b>T.I.R.</b>	<b>---</b>
<b>Pay back</b>	<b>--- meses</b>
	<b>--- años</b>

**ANEXO 2 APORTACIÓN  
RELACIONADA CON LA TESIS  
DOCTORAL**

---



Conforme a lo dispuesto en la Modificación de la Normativa para la presentación y defensa de la tesis doctoral en la Universidad de Valladolid al amparo de lo establecido en la disposición adicional tercera, apartado cuarto, del Real Decreto 463/2020, de 14 de marzo, en la redacción dada por el Real Decreto 465/2020, de 18 de marzo e Instrucción del Vicerrector de investigación, innovación y transferencia para el desarrollo de la citada normativa, la publicación científica incluida como anexo, se ha sustituido por una página que contenga: referencia completa, resumen y DOI del artículo científico, en atención a los posibles conflictos de propiedad intelectual relativos a la difusión de los artículos utilizados en la tesis doctoral.

- **Referencia completa:** Corona, F., Hidalgo, D., Martín-Marroquín, J. M., & Antolín, G. (2020). Study of the influence of the reaction parameters on nutrients recovering from digestate by struvite crystallisation. *Environmental Science and Pollution Research*, 1-13.
- **Resumen:** Struvite production by crystallisation is one of the most promising methods of phosphorus recovering from wastewater or livestock waste. Lab-scale batch experiments were carried out to study the effect of supersaturation, magnesium and phosphorous concentration, pH value and temperature on struvite crystallisation reaction using pig manure digestate from an anaerobic digestion plant as raw material. Taguchi methodology has been used as method to define the design of experiments and to analyse the results. In the design of experiments, three levels of each parameter have been studied: Mg/P ratio (1.0–2.0), N/P ratio (4.0–12.0), pH (9.0–12.0) and temperature (20–40 °C). The morphology of the crystals obtained was observed by scanning electron microscopy. The results show that the optimal values of Mg/P ratio, N/P ratio, pH and temperature for struvite crystallisation are 1.5; 4.0; 10.5 and 30 °C, respectively. High supersaturation levels should be avoided to obtain high yields in the process.
- **DOI:** <https://doi.org/10.1007/s11356-020-08400-4>

