

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 836 877**

21 Número de solicitud: 201931164

51 Int. Cl.:

C02F 1/52 (2006.01)

C02F 1/58 (2006.01)

C02F 11/00 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN

B2

22 Fecha de presentación:

27.12.2019

43 Fecha de publicación de la solicitud:

28.06.2021

Fecha de concesión:

24.02.2022

45 Fecha de publicación de la concesión:

03.03.2022

73 Titular/es:

**CETAQUA, CENTRO TECNOLÓGICO DEL AGUA,
FUNDACIÓN PRIVADA (100.0%)
Ctra. d'Esplugues, 75
08940 CORNELLÀ DE LLOBREGAT (Barcelona) ES**

72 Inventor/es:

**ALVARIÑO PEREIRA, Teresa;
MAYOR PILLADO, Álvaro y
AMICONI, Fabio**

74 Agente/Representante:

SUGRAÑES, S.L.P.

54 Título: **Un procedimiento adecuado para la recuperación de fósforo a partir de residuos orgánicos y un sistema para su puesta en práctica**

57 Resumen:

Un procedimiento para la recuperación de fósforo a partir de residuos orgánicos tales como un lodo activo de una estación depuradora de aguas residuales, que comprende solubilizar fósforo contenido en microorganismos de los residuos orgánicos y precipitarlo por cristalización por etapas. El procedimiento comprende obtener a partir de los residuos orgánicos una primera corriente líquida rica en fósforo disuelto y una segunda corriente líquida pobre en fósforo pero rica en nitrógeno amoniacal disueltos; someter la primera corriente a una primera etapa de precipitación de fósforo por cristalización de fósforo inorgánico en forma de sales de fósforo, promovido en forma de Brushita para precipitar calcio contenido en dicha primera corriente líquida; y someter a la corriente de salida resultante de la primera etapa de precipitación y a la segunda corriente líquida a una segunda etapa de precipitación de fósforo por cristalización de fósforo inorgánico en forma de sales de fósforo, sustancialmente en forma de Estruvita en ausencia o carencia de Ca^{2+} que compita con el magnesio y amonio para la reacción de cristalización, obteniéndose una corriente mermada de Ca^{2+} y fósforo resultante de la segunda etapa de precipitación por ello especialmente acondicionada para la aplicación de métodos de recuperación de nitrógeno sensibles a la presencia de Ca^{2+} .

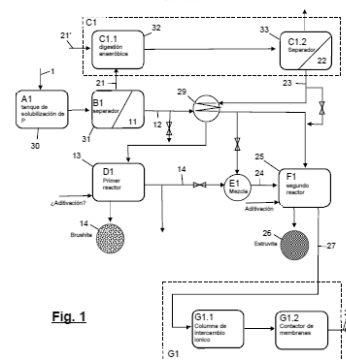


Fig. 1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 41 LP 24/2015.

Dentro de los seis meses siguientes a la publicación de la concesión en el Boletín Oficial de la Propiedad Industrial cualquier persona podrá oponerse a la concesión. La oposición deberá dirigirse a la OEPM en escrito motivado y previo pago de la tasa correspondiente (art. 43 LP 24/2015).

ES 2 836 877 B2

DESCRIPCIÓN

Un procedimiento adecuado para la recuperación de fósforo a partir de residuos orgánicos y un sistema para su puesta en práctica

5

Sector técnico de la invención

La invención se refiere a un procedimiento adecuado para la recuperación de fósforo a partir de residuos orgánicos y a un sistema para su puesta en práctica. El procedimiento y el sistema son particularmente ventajosos y compatibles con métodos de recuperación de nitrógeno de corrientes líquidas que emplean técnicas de intercambio iónico.

Antecedentes de la invención

El sector de tratamiento de aguas residuales puede llegar a descargar una cantidad significativa de nutrientes reutilizables en el medio ambiente. Uno de estos nutrientes es el fósforo, que es esencial para la agricultura. La agricultura moderna depende de la minería de fósforo, derivada de la roca fosfórica, que es un recurso no renovable.

Es por ello que hay un creciente interés en el sector de tratamiento de aguas sobre la recuperación de nutrientes. En el contexto de la presente invención la recuperación de nutrientes se refiere a la práctica de recuperar nutrientes como fósforo y nitrógeno de corrientes presentes en las aguas residuales, que de otro modo serían desechados, y convertirlos en productos o subproductos aprovechables, por ejemplo, en la forma de fertilizantes respetuosos con el medio ambiente.

El fósforo puede representar además una amenaza perjudicial para la propia infraestructura de tratamiento de aguas, causando problemas como la acumulación de Estruvita u otros precipitados de fósforo en los sistemas mecánicos de la infraestructura de la planta, así como presentar un impacto en las aguas de vertido, al causar problemas de eutrofización en los medios acuáticos.

30

El nitrógeno es otro nutriente presente en los efluentes de las estaciones depuradoras de aguas residuales (EDAR) que también representa una amenaza para la calidad del agua, a través de la eutrofización, y del aire, a través de las emisiones de amoníaco.

35 La presencia de nitrógeno en las aguas residuales también afecta a la huella de carbono de

las EDAR, ya que ciertos procesos biológicos de eliminación de nitrógeno emiten óxido nitroso (N₂O), un fuerte gas de efecto invernadero.

5 La integración de procesos para la recuperación de ambos nutrientes, fósforo y nitrógeno no está bien resuelta en la actualidad.

Por un lado, es conocida la técnica de precipitación de fósforo de corrientes líquidas ricas en fósforo por métodos de cristalización de fósforo inorgánico en forma de sales de fósforo.

10 Procedimientos que ponen en práctica estas técnicas de precipitación de sales de fósforo a partir de corrientes ricas en fósforo obtenidas de residuos orgánicos en plantas de tratamiento de aguas se describen por ejemplo en los documentos de patente US 20150252396; WO 09097160; y WO 2011143610. En estos procedimientos se procura la precipitación del fósforo disuelto en la forma de Estruvita. Es deseable sin embargo alcanzar una mejor calidad, en
15 cuanto a pureza, de dichas sales.

La formación de Estruvita (fosfato hidratado de amonio y magnesio) requiere la reacción entre tres iones solubles en el medio líquido, Mg²⁺, NH₄⁺ y PO₄³⁻ para formar precipitados con baja solubilidad.

20 Reactores de precipitación adecuados pueden ser Reactores de Lecho Fluidizado (Fluidised Bed Reactors, FBR) o los Reactores Continuos de Tanque Agitado (RCTA). Un ejemplo del primer tipo es el que emplea la tecnología Phosphogreen™ del grupo Suez y un ejemplo perfeccionado del segundo tipo viene descrito, por ejemplo, en el documento de patente ES
25 1156783.

Las corrientes líquidas ricas en fósforo que se conducen al reactor de precipitación se pueden obtener de solubilizar el fósforo contenido en los microorganismos presentes en los residuos orgánicos, por ejemplo, mediante la hidrólisis de polifosfato almacenado intracelularmente en
30 dichas bacterias, tal como y de forma no exclusiva bacterias acumuladoras de fósforo (PAO). Tecnologías conocidas para contribuir a la liberación de fósforo al objeto de aumentar la concentración de fósforo en dichas corrientes líquidas son la hidrólisis térmica, tratamientos químicos o elutriación.

35 Es común en los procedimientos descritos en WO 09097160 y WO 2011143610 obtener de

los residuos orgánicos a tratar dos corrientes, de las que una primera corriente es precisamente una corriente líquida que se obtiene de solubilizar fósforo contenido en los microorganismos de los residuos orgánicos y de separar, mecánicamente, su fase líquida; y la segunda corriente es una corriente líquida que se obtiene de someter a la fase sólida obtenida de la separación antes mencionada, o a una mezcla que contiene la citada fase

5 sólida, a digestión anaerobia (con la consecuente liberación de amonio) y de extraer después su fase líquida. Todo ello permite obtener una primera corriente líquida rica en fósforo y una segunda corriente líquida pobre en fósforo pero rica en nitrógeno amoniacal.

10 Ventajosamente, la extracción de la fase líquida que acumula sustancialmente todo el fósforo de la fase sólida que es sometida a digestión permite superar uno de los inconvenientes antes mencionados asociado con el fósforo, en concreto el relativo a que el fósforo puede representar una amenaza perjudicial para la propia infraestructura de tratamiento de aguas, en este caso en el digestor donde pueden darse las condiciones apropiadas para que cristalice

15 fósforo en forma de Estruvita. Esta Estruvita no puede recuperarse y es perjudicial porque se incrusta en las superficies del digestor y de los componentes de la instalación dispuestos aguas abajo del mismo. En los procedimientos según WO 09097160 y WO 2011143610, con la previa extracción de la fase líquida que acumula sustancialmente todo el fósforo de la fase sólida que será enviada al digestor se evita la combinación de fósforo y magnesio en el citado

20 digestor, que puede conducir a la formación indeseada de incrustaciones o depósitos en la forma de Estruvita.

Obtenidas las dos corrientes líquidas antes referidas, una primera rica en fósforo y una segunda pobre en fósforo pero rica en nitrógeno amoniacal, en WO 09097160 se propone

25 alimentar conjuntamente las dos corrientes a un reactor de precipitación único para la extracción, ahora sí, del fósforo en forma de Estruvita. Esto sin embargo conlleva problemas operacionales, porque cada corriente está sujeta a variaciones propias que perturban el funcionamiento del reactor de precipitación.

30 Alternativamente, en WO 2011143610 se propone alimentar con la segunda corriente pobre en fósforo pero rica en amonio un primer reactor de precipitación para la extracción de fósforo en forma de Estruvita (en WO 2011143610 referido como 'segundo reactor'); y alimentar con la primera corriente rica en fósforo y con el efluente o corriente de salida del primer reactor, previo paso por un separador – stripper – para la extracción de amonio, un segundo reactor

35 de precipitación para la extracción de fósforo también en forma de Estruvita (en WO

2011143610 referido como 'primer reactor'). Eso es, el reactor de precipitación de Estruvita que se alimenta con la corriente líquida rica en fósforo también se alimenta con la corriente de salida o efluente del reactor alimentado antes con la corriente líquida pobre en fósforo pero rica en nitrógeno amoniacal.

5

Según WO 2011143610, la adición del amoníaco extraído en el stripper al segundo reactor puede reemplazar la mayoría o la totalidad de sosa u otros agentes de gasificación necesarios para la precipitación de Estruvita en este segundo reactor porque, además de proporcionar el amoníaco necesario estequiométricamente para la reacción de precipitación de fósforo, éste es también un potente incrementador del pH. El proceso permite además la opción de capturar al menos una parte del amoníaco como sulfato de amonio, que es un fertilizante útil, porque es posible que la demanda de amoníaco en el segundo reactor sea menor que la producida por el separador – stripper -.

10

15

En cualquier caso, la precipitación de Estruvita en el reactor o reactores de cristalización del tipo empleados en los procedimientos descritos es función de varios parámetros de operación, como el pH, y de otros parámetros intrínsecos de la corriente líquida como la presencia de iones, tales como Ca^{2+} , frecuente en determinadas aguas residuales.

20

Es preciso destacar que en los procedimientos descritos este Ca^{2+} compite con el Magnesio durante la cristalización de fósforo inorgánico en forma de sales de fósforo en los reactores de cristalización, en detrimento de la formación de Estruvita pura a cambio de la formación de Brushita. Este inconveniente ya se menciona en WO 2011143610.

25

Y es que la formación de Brushita (fosfato hidratado de calcio con aniones adicionales hidroxilo) requiere la reacción entre tres iones solubles en el medio líquido, Ca^{2+} , H^+ y PO_4^{3-} para formar precipitados.

30

La publicación "Phosphorus recovery by struvite crystallization in WWTPs: influence of the sludge treatment line operation", Martí N , Pastor L, Bouzas A, Ferrer J, Seco A., en Water Res. 2010 Abril 44(7):2371-9, también advierte el pobre rendimiento del reactor de precipitación de Estruvita cuando el agua tratada es muy dura (eso es con alto contenido de Ca^{2+}) y se recomienda, si el objetivo es la producción de Estruvita, reducir el caudal de lo que vendría a ser la primera corriente líquida antes referida, obtenida de solubilizar fósforo contenido en bacterias de los residuos orgánicos y de someter su fase líquida a procesos de

35

elutriación.

Por consiguiente, no hay punteros claros en el Estado del Arte de cómo perfeccionar el uso de las técnicas de precipitación de sales de fósforo a partir de corrientes ricas en fósforo
5 obtenidas de residuos orgánicos en plantas de tratamiento de aguas.

Por otro lado, son conocidas técnicas de eliminación de nitrógeno amoniacal de efluentes de aguas residuales domésticas.

10 Varios métodos han sido propuestos para extraer el nitrógeno amoniacal de corrientes ricas en amonio ($0.5-2 \text{ g/L NH}_4^+$) como la extracción del nitrógeno amoniacal con aire a pH elevado, la precipitación de fosfatos de amonio y magnesio, la eliminación biológica de nitrógeno o el intercambio iónico. Los procesos de eliminación de amonio, tales como la extracción con aire y la nitrificación-desnitrificación biológica, no sólo no son económicamente factibles, sino que
15 es preferible recuperar el amonio a eliminarlo y por ello estos procedimientos pierden interés.

Por lo que respecta al intercambio iónico, éste puede ser definido como el intercambio reversible de iones entre una fase sólida (el intercambiador iónico) y una fase líquida, en este caso el agua residual a tratar, siendo el intercambiador iónico insoluble en el medio en el que
20 el intercambio es llevado a cabo (agua residual).

Las zeolitas son convencionalmente utilizadas como intercambiador iónico. Las zeolitas son sólidos cristalinos hechos de silicio, aluminio y oxígeno que tienen unas cavidades en las que pueden residir cationes, agua o pequeñas moléculas.
25

Se conocen métodos que integran intercambio iónico mediante zeolitas naturales y contactores de membrana de fibra hueca para recuperar amonio de aguas residuales domésticas en forma de fertilizantes líquidos: Véase el artículo "Recovery of ammonia from domestic wastewater effluents as liquid fertilizers by integration of natural zeolites and hollow
30 fibre membrane contactors.", Sancho I, Licon E, Valderrama C, de Arespacochaga N, López-Palau S, Cortina JL., en Sci Total Environ. 2017 Apr 15; 584-585:244-251.

Sancho et al. propone someter las aguas a tratar a una operación de recuperación de nitrógeno que comprende transferir iones amonio a una corriente ácida para obtener nitratos
35 de amonio y fosfatos diamónicos utilizables como fertilizantes líquidos para las tierras de

cultivo.

En concreto, Sancho et al. propone utilizar la zeolita cargada de sodio para adsorber el amonio de las aguas. Cuando la zeolita está saturada es necesaria la desorción del amonio y regenerar la zeolita para lo cual se prevé circular una solución de sodio, NaOH, NaCl o mezclas. Los concentrados ricos en amonio/amoniaco en el NaOH resultado de la desorción son posteriormente usados en un contactor de membrana líquido-líquido en recirculación, con ácido fosfórico y/o nítrico circulando por la carcasa, también en ocasiones denominada shell.

10 Un contactor de membrana es un dispositivo que consigue poner en contacto dos fases, ya sean gas o líquido sin que se mezclen. Esto se consigue separando ambos fluidos por las caras opuestas de una membrana que según la aplicación puede ser microporosa o densa.

Tanto la adsorción como la desorción están determinadas por las diferentes velocidades de migración de los compuestos a lo largo de la superficie del adsorbente. La experiencia ha revelado que estas velocidades de migración son determinadas por las interacciones de los iones con la superficie de la zeolita y por otros efectos estéricos.

15 La aplicación de esta técnica de recuperación de nitrógeno no está obteniendo los rendimientos deseados cuando se aplica a corrientes de agua duras como pueden ser efluentes de tratamientos de recuperación de fósforo en una EDAR por métodos de cristalización convencionales de fósforo inorgánico en forma de sales de fósforo.

20 Atendiendo a todo lo expuesto hasta ahora, es un objetivo de la presente invención un procedimiento adecuado para la recuperación de fósforo a partir de residuos orgánicos alternativo a los procedimientos conocidos.

Es otro objetivo de la invención un procedimiento que supere los inconvenientes de los procedimientos conocidos. En concreto, es deseable un procedimiento que permita recuperar fósforo por vía de cristalización de fósforo inorgánico en forma de sales de fósforo, pero de mayor pureza que en los procedimientos conocidos. Asimismo, es deseable que la solución técnica para la recuperación de fósforo que caracterice la invención sea idónea para poder integrar ésta con técnicas de recuperación de nitrógeno.

35 Es por consiguiente también un objetivo de la presente invención un procedimiento integral

para la recuperación de fósforo y de nitrógeno, del tipo que combina la recuperación de fósforo por cristalización de fósforo inorgánico en forma de sales de fósforo y la recuperación de nitrógeno mediante intercambio iónico y contactores de membrana, que mejore el rendimiento de recuperación de nitrógeno respecto de los procedimientos hasta la fecha conocidos.

5

Explicación de la invención

Un procedimiento que permite alcanzar los objetivos antes señalados es un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1.

10 El procedimiento es adecuado para la recuperación de fósforo a partir de residuos orgánicos, como puede ser un lodo activo de una estación de depuración de aguas residuales, y comprende solubilizar fósforo contenido en microorganismos de los residuos orgánicos y precipitarlo por cristalización.

15 En esencia, el procedimiento se caracteriza porque dicha precipitación se lleva a cabo por etapas, comprendiendo el procedimiento:

- obtener a partir de los residuos orgánicos una primera corriente líquida rica en fósforo disuelto y una segunda corriente líquida pobre en fósforo, pero rica en nitrógeno amoniacal disuelto;
- 20 - someter la primera corriente líquida rica en fósforo a una primera etapa de precipitación de fósforo por cristalización de fósforo inorgánico en forma de sales de fósforo, promovido en forma de Brushita para precipitar calcio contenido en dicha primera corriente líquida; y
- 25 - someter a la corriente de salida resultante de la primera etapa de precipitación y a la segunda corriente líquida pobre en fósforo pero rica en nitrógeno amoniacal disueltos a una segunda etapa de precipitación de fósforo por cristalización de fósforo inorgánico en forma de sales de fósforo, sustancialmente en forma de Estruvita en ausencia o carencia de Ca^{2+} , consumido en la primera etapa de precipitación de fósforo, que
- 30 compita con el magnesio y amonio para la reacción de cristalización,

obteniéndose así una corriente mermada de Ca^{2+} y fósforo resultante de la segunda etapa de precipitación, por ello especialmente acondicionada para la aplicación de métodos de recuperación de nitrógeno que comprenden técnicas de intercambio iónico y contactores de

35 membrana, sensibles a la presencia de iones que compitan con N-NH_4^+ .

Y es que los investigadores han revelado que la presencia precisamente de iones Ca^{2+} es un factor que afecta negativamente a la capacidad máxima de adsorción del medio intercambiador iónico, por ejemplo, en la forma de zeolitas, y ocasiona tener que regenerar este medio más asiduamente, afectando negativamente al rendimiento de la operación de recuperación de nitrógeno. Además, se ha comprobado que en presencia de estos iones, y al pH de trabajo, precipitan sales de calcio (carbonato cálcico) que actúan como cimentador obturando las cavidades del medio intercambiador iónico, lo que afecta negativamente el rendimiento de la regeneración del medio intercambiador.

10

Por lo tanto, el procedimiento de la invención no sólo conserva la ventaja ya conocida por partir de dos corrientes líquidas (una rica en fósforo y otra pobre en fósforo pero rica en nitrógeno amoniacal), que tiene que ver con evitar la precipitación de Estruvita en el digestor, sino que además añade las siguientes ventajas: permite obtener por separado y mejorar significativamente la pureza de las sales de fósforo precipitadas y permite mejorar los rendimientos de las técnicas de recuperación de nitrógeno aplicables aguas abajo de la eliminación de fósforo.

15

Por consiguiente, la invención también se refiere a un procedimiento integral para la recuperación de fósforo y de nitrógeno, que combina la recuperación de fósforo por cristalización de fósforo inorgánico en forma de sales de fósforo y la recuperación de nitrógeno mediante intercambio iónico y contactores de membrana, todo ello según la reivindicación 2.

20

En concreto, se propone someter a la corriente mermada de Ca^{2+} y fósforo resultante de la segunda etapa de precipitación a una operación de recuperación de nitrógeno que comprende transferir iones amonio recuperados de dicha corriente mermada de Ca^{2+} y fósforo por intercambio iónico y contactores de membrana a una corriente ácida para obtener una corriente final rica en al menos uno de nitratos de amonio, fosfatos amónicos y sulfato amónico.

25

30

La invención prevé producir una mezcla o disolución que contiene Brushita, Estruvita o ambas, precipitadas en la primera y/o en la segunda etapas de precipitación, respectivamente, y un volumen de la corriente final resultado de la operación de recuperación de nitrógeno.

35

Otras formas de realización preferentes del procedimiento se describen en las

reivindicaciones 4 a 7.

De acuerdo con una variante de interés del procedimiento, éste comprende las operaciones de:

5

A1) solubilizar fósforo contenido en microorganismos de los residuos orgánicos y en los propios residuos orgánicos;

B1) obtener de la operación A1) una primera fase líquida rica en este fósforo disuelto y una primera fase sólida;

10 C1) descomponer los sólidos orgánicos de la primera fase sólida en ausencia de oxígeno y separar del resultado una segunda fase líquida pobre en fósforo pero rica en nitrógeno amoniacal disuelto;

D1) someter a una primera corriente líquida obtenida a partir de la primera fase líquida rica en fósforo a la primera etapa de precipitación, por cristalización en un primer reactor de precipitación, de fósforo inorgánico en forma de sales de fósforo promovido en forma de Brushita, consumiendo Ca^{2+} contenido en dicha primera corriente líquida;

15 F1) someter a la corriente de salida del primer reactor y a una segunda corriente líquida obtenida a partir de la segunda fase líquida pobre en fósforo pero rica en nitrógeno amoniacal a la segunda etapa de precipitación, por cristalización en un segundo reactor de precipitación, de fósforo inorgánico en forma de sales de fósforo sustancialmente en forma de Estruvita en ausencia o carencia de Ca^{2+} que compita con el magnesio y amonio para la reacción de cristalización.

25 La invención contempla transferir calor entre la primera corriente líquida y la segunda corriente líquida.

En una variante del procedimiento en la que los residuos orgánicos son un lodo activo de una estación depuradora de aguas residuales, la primera etapa de precipitación se lleva a cabo en condiciones de pH de la corriente líquida en tratamiento, pH neutro, sin el empleo de aditivos que contribuyan a elevar el pH.

30 Preferentemente, el procedimiento comprende la monitorización de la presencia de Ca^{2+} en la primera corriente líquida y, de detectarse la presencia insuficiente de Ca^{2+} que compita con magnesio y amonio para sostener en la primera etapa de precipitación la reacción que conduce a la precipitación de fósforo única o predominantemente en forma de Brushita, el

procedimiento comprende el aporte exterior de Ca^{2+} durante la citada primera etapa de precipitación.

5 Un sistema para la puesta en práctica del procedimiento según la invención se describe en la reivindicación 8.

10 El sistema es versátil, pudiendo operarse en diferentes modos siendo especialmente de interés aquel en el que permite recuperar fósforo de aguas duras, con significativo contenido de Ca^{2+} y no renunciar por ello a obtener sales de fósforo de pureza mejorada.

Dicho sistema es aplicable a una instalación de tratamiento de residuos orgánicos y comprende

- 15 - medios para obtener a partir de los residuos orgánicos una primera corriente líquida rica en fósforo disuelto y una segunda corriente líquida pobre en fósforo pero rica en nitrógeno amoniacal;
- un primer reactor de precipitación de fósforo inorgánico en forma de sales de fósforo;
- un segundo reactor de precipitación de fósforo inorgánico en forma de sales de fósforo preparado para promover en este segundo reactor la precipitación de fósforo por
20 cristalización de fósforo inorgánico en forma de Estruvita,

comprendiendo además el sistema

- 25 - medios para alimentar el primer reactor con la primera corriente líquida; y
- medios para alimentar el segundo reactor con la segunda corriente líquida.

Es particular del sistema según la invención que éste tiene, además

- 30 - medios para alimentar el segundo reactor con la corriente de salida del primer reactor además de con la citada segunda corriente líquida;
- estando el primer reactor de precipitación de fósforo inorgánico en forma de sales de fósforo preparado para promover en dicho primer reactor
 - 35 - la precipitación de fósforo por cristalización de fósforo inorgánico en forma de Brushita y precipitar sustancialmente todo el Ca^{2+} contenido en dicha primera

corriente líquida y, en su caso, también el Ca^{2+} aportado exteriormente; o alternativamente

- la precipitación de fósforo por cristalización de fósforo inorgánico en forma de Estruvita.

5

El sistema es integrable con tecnologías de recuperación de nitrógeno. Es por ello que, en una variante del sistema, éste se completa con medios para recuperar nitrógeno de una corriente mermada de Ca^{2+} y fósforo de salida del segundo reactor, mediante técnicas de intercambio iónico y contactor de membrana.

10

Breve descripción de los dibujos

La Fig. 1, ilustra esquemáticamente una variante del procedimiento según la invención;

La Fig. 2, ilustra esquemáticamente una forma de realización para la operación G1 de recuperación de nitrógeno, especialmente compatible con el procedimiento según la invención;

15

La Fig. 3, ilustra esquemáticamente un sistema para la puesta en práctica de un procedimiento según la invención;

Las Figs. 4 y 5, muestran las distribuciones relativas del fósforo obtenibles a la salida del primer y del segundo reactores de precipitación en un sistema de acuerdo con la invención, para mostrar gráficamente las condiciones preferidas de operación de estos reactores en una puesta en práctica del procedimiento que es objeto de la presente invención; y

20

La Fig. 6, ilustra sendas curvas de adsorción de NH_4^+ en un mismo intercambiador iónico de resinas para aguas con diferente concentración de Ca^{2+} .

Descripción detallada de la invención

La presente invención ofrece un procedimiento para la recuperación de fósforo y nitrógeno a partir de residuos orgánicos mediante la precipitación del fósforo inorgánico en forma de sales de fósforo. El procedimiento comprende promover dicha precipitación en dos etapas y en respectivos reactores de precipitación para obtener dos sales de fósforo diferentes, ambas sustancialmente puras. Ventajosamente además, la primera etapa procura el consumo de Ca^{2+} presente en el medio de partida, lo que contribuye a que la sales de fósforo que se obtienen en la segunda etapa puedan ser en la forma de Estruvita de mayor pureza y a que la corriente resultante de dicha segunda etapa, carente de o mermada en Ca^{2+} esté mejor acondicionada para la posterior aplicación de técnicas o métodos de recuperación de nitrógeno, en especial aquellas sensibles a la presencia de Ca^{2+} .

35

Las sales de fósforo obtenidas tanto de la primera como de la segunda etapas de precipitación son usables como fertilizantes; y las técnicas de recuperación de nitrógeno especialmente compatibles con el presente procedimiento permiten la recuperación de nitrógeno en la forma de productos usables como fertilizantes líquidos con un mayor rendimiento.

La Fig. 1 ejemplifica una variante de este procedimiento, aplicable a una estación depuradora de aguas residuales. El procedimiento parte de una mezcla que contiene lodo activo 1 contenida en un tanque 30 de liberación de fósforo donde el fósforo y el magnesio se liberan por acción de microorganismos. Para ello, el lodo activo se mantiene en el tanque 30 durante días para respiración y fermentación endógena para liberar fósforo y magnesio. El procedimiento comprende así una operación A1 que consiste en solubilizar fósforo contenido en microorganismos de los residuos orgánicos y también contenido en los propios residuos orgánicos.

El procedimiento comprende la operación B1 que consiste en separar una primera fase líquida 11 rica en este fósforo disuelto de una primera fase sólida 21. La operación puede llevarse a cabo en un separador de sólidos 31, por ejemplo, un separador centrífugo.

A partir de esta primera fase líquida 11 se obtendrá una primera corriente líquida 12 sobre la que se lleva a cabo la primera etapa de precipitación de fósforo, como se explicará en mayor detalle más adelante.

La liberación de fósforo contenido en los microorganismos puede mejorarse aplicando técnicas conocidas, tales como las basadas en hidrólisis térmica, tratamientos químicos o elutriación, con el objetivo de aumentar la concentración de fósforo en la citada primera corriente líquida 12.

En la operación C1 la primera fase sólida 21 se envía, opcionalmente con otros fangos 21', a un digestor 32 donde ocurre la descomposición de los sólidos orgánicos de esta primera fase sólida 21 en ausencia de oxígeno, sub-operación identificada como C1.1 en la Fig. 1, y la consecuente liberación de nitrógeno amoniacal; y se procede después a separar del resultado una segunda fase líquida 22 pobre en fósforo pero rica precisamente en este nitrógeno amoniacal disuelto, sub-operación identificada como C1.2 en la Fig. 1. Un segundo separador 33 de sólidos adecuado para ello es un separador centrífugo.

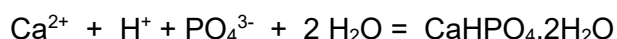
De forma conocida, se prevé tratar adicionalmente al medio en el digestor con bacterias anaerobias que generan altas concentraciones de nitrógeno amoniacal.

5 La precipitación de Estruvita en el digestor 32 es insignificante debido a la reducida presencia de fósforo y magnesio en la primera fase sólida 21, espesada, ambos elementos esenciales para la formación de Estruvita. Por consiguiente, se evita la formación de incrustaciones o depósitos de Estruvita en el digestor y en las conducciones y componentes que se encuentran aguas abajo del digestor 32.

10 Volviendo a la primera corriente líquida 12, ésta es introducida en el primer reactor 13 de precipitación, donde se lleva a cabo la operación D1 que conlleva la primera etapa de precipitación de fósforo en forma de sales de fósforo.

15 Es característico del procedimiento que en esta primera etapa de precipitación de fósforo se toman las medidas para que el fósforo cristalice en forma de Brushita. Para ello, se toma ventaja de la influencia que algunos parámetros tienen en el proceso de cristalización como: el tiempo de cristalización, el pH, la temperatura y las concentraciones de los diferentes iones.

20 La reacción BR que se promueve es la siguiente:



A destacar que un valor de pH neutro es el preferido. Los rangos más bajos de Mg/P y N/P
25 también favorecen mejores rendimientos, mientras que el tiempo de retención hidráulico no afecta tanto al rendimiento de precipitación, pero sí al tiempo de recuperación por decantación puesto que los cristales son más pequeños cuanto menor es el tiempo de retención.

30 En el caso de trabajar con lodo activo 1 de una estación depuradora de aguas residuales, la primera etapa de precipitación puede llevarse ventajosamente a cabo en condiciones de pH neutro sin el empleo de aditivos que contribuyan a elevar el pH. En este caso se dejaría precipitar el fósforo en las condiciones de pH de la primera corriente líquida 12.

35 En cualquier caso, los iones de Ca^{2+} deben de estar en exceso sobre los iones de magnesio para producir Brushita de la calidad deseada durante la operación D1 en el primer reactor 13

de precipitación.

Se contemplan sin embargo varios escenarios: que la primera corriente líquida 12 comprenda suficiente Ca^{2+} para promover la cristalización de fósforo en la forma de Brushita; que deba completarse la operación D1 con aporte o dosificación/aditivación externa de calcio (Ca) para asegurar la formación únicamente o predominantemente de Brushita en caso de tratarse aguas de origen con bajo contenido en Ca^{2+} ; o operar el primer reactor 13 de precipitación con las condiciones óptimas para producir Estruvita (a las que nos referiremos más adelante) en ausencia significativa de Ca^{2+} en la primera corriente líquida 12. Esta versatilidad que ofrecería un sistema para la puesta en práctica del procedimiento viene representada en la Fig. 3, a la que nos referiremos después.

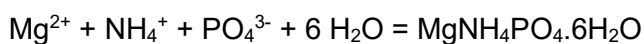
El procedimiento es especialmente ventajoso de cumplirse el primer escenario, pues la reducción de los iones de calcio en la corriente permite la integración con el presente procedimiento de técnicas de intercambio iónico para la recuperación de nitrógeno sensibles a la presencia de Ca^{2+} .

Una lista no exclusiva de reactores de precipitación adecuados para la primera etapa de precipitación comprendería Reactores de Lecho Fluidizado (Fluidised Bed Reactors, FBR) o Reactores Continuos de Tanque Agitado (RCTA).

Volviendo ahora a la segunda corriente líquida 23, pobre en fósforo pero rica en nitrógeno amoniacal, ésta es introducida en el segundo reactor 25 de precipitación junto con la corriente de salida 14 del primer reactor 13 de precipitación, donde se lleva a cabo la operación F1 que conlleva la segunda etapa de precipitación de fósforo en forma de sales de fósforo.

En ausencia Ca^{2+} que compita con magnesio y amonio, si se mantienen las condiciones óptimas en el segundo reactor 25 el fósforo precipitará en forma exclusivamente de Estruvita, obteniéndose un producto de pureza mejorada respecto de aquella obtenible según otros procedimientos conocidos.

La reacción ER que sucede es la siguiente:



35

La Estruvita es valorada como fertilizante de liberación lenta en el suelo, ya que es poco soluble en agua. Este tipo de fertilizante es muy apreciado porque además de aportar conjuntamente nitrógeno y fósforo al suelo, contiene muy pocos metales pesados y disminuye la contaminación por nitratos en los acuíferos en comparación con otros fertilizantes disponibles en el mercado.

Una lista no exclusiva de reactores de precipitación adecuados para la segunda etapa de precipitación comprendería Reactores de Lecho Fluidizado (Fluidised Bed Reactors, FBR) o Reactores Continuos de Tanque Agitado (RCTA).

Las condiciones de pH son determinantes para la precipitación de fósforo en forma de Estruvita. El procedimiento prevé pues un control del pH pudiéndose aportar exteriormente hidróxido sódico (NaOH) o $Mg(OH)_2$ para aumentar el pH a valores por encima de pH neutro, preferentemente comprendidos entre 7,5 y 9,5. También puede contribuir a mantener el pH en los valores objetivo el control del equilibrio del sistema tampón del carbonato por arrastre de CO_2 de emplearse un reactor de lecho fluidizado. Asimismo, y como es en sí conocido, se dosifica cloruro de magnesio para promover la precipitación-cristalización de Estruvita.

Como muestra el esquema de la Fig. 1, se contempla alimentar el segundo reactor 25 de precipitación con la segunda corriente líquida 23 y la corriente de salida 14 del primer reactor 13 de precipitación, o producir una mezcla 24 en línea de éstas en una operación de mezcla E1 aguas arriba del segundo reactor 25.

En caso de un bajo contenido en calcio en la primera corriente líquida 12, su temperatura puede verse aumentada a través del intercambiador de calor 29 para favorecer la coprecipitación de Estruvita en el primer reactor 13. El aumento de temperatura favorece la selectividad de la Estruvita e incrementa la precipitación del fósforo en forma de Estruvita.

La corriente mermada de Ca^{2+} y fósforo 27 resultante de la operación F1, que conlleva la segunda etapa de precipitación, está especialmente acondicionada para la aplicación de métodos de recuperación de nitrógeno que comprendan adsorción y desorción de iones amonio, como el ejemplificado en la Fig. 2.

Tomando ventaja de esto, la variante del procedimiento ejemplificada en la Fig. 1 se completa con la operación G1 que en síntesis consiste en someter a la corriente mermada de Ca^{2+} y

fósforo 27 de salida del segundo reactor 25 a una operación de recuperación de nitrógeno que comprende transferir iones amonio recuperados de la corriente de salida 27 a una corriente ácida 28' para obtener una corriente final 28 rica en nitrato de amonio, fosfato de amonio o sulfato amónico, según sea la naturaleza de la corriente ácida 28' seleccionada.

5

Una forma de implementación, no limitativa, de esta operación G1 se ilustra en la Fig. 2.

La operación G1, comprende una primera etapa G1.1 de intercambio iónico. Una lista no exclusiva de materiales de intercambio adecuados incluye zeolitas naturales, zeolitas
10 activadas y resinas orgánicas. Una corriente 27 rica en NH_4^+ entra al intercambiador iónico 30 donde se produce el intercambio de los iones NH_4^+ por iones Na^+ o H^+ según sea el medio de intercambio iónico 31 empleado. A la salida de este intercambiador iónico 30, se obtiene una corriente 38 con baja concentración de NH_4^+ que puede ser devuelta a cabecera de planta o reutilizada como agua de proceso en función de su calidad. Una vez agotado el material que
15 constituye el medio de intercambio iónico 31 es necesario proceder a su regeneración para devolverle la capacidad de intercambio. Para ello se inyecta en el intercambiador iónico 30 una solución regeneradora 37, rica en iones Na^+ o H^+ . Una lista no exclusiva de soluciones regeneradoras adecuadas incluye NaOH , NaCl o HCl . La solución regeneradora cargada 32 sale del intercambiador iónico 31 enriquecida en iones NH_4^+ y puede ser almacenada en un
20 depósito pulmón 33 previa entrada al tratamiento con membranas G1.2.

La etapa G1.2 se lleva a cabo en un contactor de membrana 35 y se basa en el paso de NH_3 gaseoso a través de membranas microporosas hidrófobas, permeables a los gases, y su captura en una solución ácida 28' que preferentemente será recirculada, con la producción
25 simultánea de una sal de NH_4^+ concentrada. Esto es posible porque el gas de NH_3 pasa a través de la membrana y está en contacto con la solución ácida, reaccionando con los protones libres (H^+) para formar iones amonio (NH_4^+) que a su vez podrán o no reaccionar con el ácido y formar sales. Estas sales se mantendrán retenidas y concentradas en la solución ácida de salida 28.

30

Además del producto fertilizante, se produce una corriente 36 agotada en NH_4^+ que en condiciones óptimas puede ser recirculada al intercambiador iónico 30 para reducir así el consumo de solución regeneradora.

35 Puede ser de interés producir a partir de la solución ácida de salida 28 una mezcla o disolución

40 que contiene Brushita 26, Estruvita o ambas, precipitadas en la primera y en la segunda etapas de precipitación, respectivamente. El pH ácido de la corriente de salida 28 permite solubilizar los cristales de Estruvita y/o Brushita. El producto obtenido de la solubilización puede utilizarse como fertilizante líquido, por ejemplo, para la fertiirrigación, debido a su contenido en N y P en una fase líquida.

Un sistema 100 apto para la puesta en práctica del procedimiento es aquel que, además de los medios para obtener a partir de los residuos orgánicos una primera corriente líquida rica en fósforo disuelto y una segunda corriente líquida pobre en fósforo pero rica en nitrógeno amoniacal, que pueden ser convencionales, se completa con dos reactores de precipitación y con las conexiones necesarias para alimentar uno de los reactores con la primera corriente líquida y al otro de los reactores conjuntamente con la segunda corriente líquida y con la corriente de salida del primer reactor.

La Fig. 3 ilustra esquemáticamente un sistema 100 apto para la puesta en práctica del procedimiento objeto de la invención, en una variante simple.

Este sistema 100 puede formar parte de una instalación depuradora de aguas residuales, y comprende los medios 111 para obtener a partir de un lodo activo 1 la primera corriente líquida 12 rica en fósforo disuelto y la segunda corriente líquida 23 pobre en fósforo pero rica en nitrógeno amoniacal utilizando técnicas conocidas, como ilustra sólo a título de ejemplo no limitativo la Fig. 1: con el tanque 30 de liberación de fósforo; el separador de sólidos 31; el digestor 32; y el segundo separador de sólidos 33, en combinación o no con tecnologías conocidas al objeto de aumentar la concentración de fósforo en las corrientes líquidas obtenidas como son, también a título de ejemplo no limitativo, la hidrólisis térmica, tratamientos químicos o elutriación.

Lo que caracteriza el sistema 100 es que tiene un primer reactor 13 de precipitación de fósforo inorgánico en forma de sales de fósforo; y un segundo reactor 25 de precipitación de fósforo inorgánico en forma de sales de fósforo preparado para promover en este segundo reactor 25 la precipitación de fósforo por cristalización de fósforo inorgánico en forma de Estruvita 26, eso es para promover y mantener la reacción ER antes referida (mediante el control del pH, de los aportes exteriores de aditivos, etc.).

El sistema 100 comprende además medios para alimentar 122 el primer reactor 13 con la

primera corriente líquida 12 (eso con conducciones, valvulería, grupos impulsores...etc, que pueden ser convencionales) y naturalmente medios 233 y 144 para alimentar el segundo reactor 25 con la segunda corriente líquida 23 y con la corriente de salida 14 del primer reactor 13, respectivamente (eso es con conducciones, valvulería, grupos impulsores...etc, que también pueden ser convencionales).

Este sistema 100 tiene medios para monitorizar 123 el nivel de Ca^{2+} en la primera corriente líquida 12 y está preparado para operar el primer reactor 13 de precipitación de fósforo inorgánico en forma de sales de fósforo en diferentes modos, al menos

10

a) para promover en dicho primer reactor 13 la precipitación de fósforo por cristalización de fósforo inorgánico en forma de Brushita 14, eso es para promover y mantener la reacción BR antes referida y precipitar sustancialmente todo el Ca^{2+} contenido en dicha primera corriente líquida 12;

15

b) para el aporte o dosificación/aditivación externa de calcio para asegurar la formación únicamente o predominantemente de Brushita en caso de detectarse un contenido en Ca^{2+} en la primera corriente 12 inferior a la requerida para promover y sostener la reacción BR antes referida; así como

20

c) para la precipitación de fósforo por cristalización de fósforo inorgánico en forma de Estruvita 26 si el contenido en Ca^{2+} de la primera corriente no es significativo.

El sistema 100 podrá completarse con medios para recuperar nitrógeno de la corriente mermada de Ca^{2+} y fósforo de salida del segundo reactor 25, mediante técnicas de intercambio iónico, como la ejemplificada en la Fig. 2.

Las ventajas del procedimiento objeto de la presente invención pueden percibirse prácticamente. El siguiente ejemplo muestra la efectividad en lo que a recuperación de fósforo se refiere.

La Tabla 1 caracteriza un agua tipo que ejemplifica la primera corriente líquida 12 del procedimiento según la invención, que es objeto de la primera etapa de precipitación en el primer reactor 13.

35

	pH	P-PO ₄ ³⁻ (ppm)	Ca ²⁺ (ppm)	Mg ²⁺ (ppm)	N-NH ₄ ⁺ (ppm)	T (°C)	K ⁺ (ppm)	Na ⁺ (ppm)
Primera corriente líquida (influyente primer reactor)	7	250	300	130	100	25	30	300

Tabla 1: Ejemplo de la primera corriente líquida, influyente del primer reactor de precipitación, y de condiciones de pH durante la primera etapa de precipitación de fósforo.

- 5 La Fig. 4 muestra gráficamente la distribución relativa de fósforo (P) a la salida del primer reactor 13. Aquellos componentes en forma iónica (con carga) estarán en una forma disuelta en el efluente de salida del primer reactor 13 mientras que el resto podrán recuperarse en la forma de productos precipitados.
- 10 La Fig. 4 ilustra que en las condiciones de pH de la primera corriente líquida 12, con valor aproximado 7, no se precipita Estruvita, recuperándose aproximadamente un 60% del fósforo en la precipitación de Brushita pura, eso es sin obtener cristales mezcla de Brushita y Estruvita.
- 15 Es doblemente interesante promover la precipitación de Brushita al pH de la primera corriente líquida 12 por los siguientes motivos: ahorro de químicos y máxima eliminación de Ca²⁺, sin comprometer la obtención de Brushita pura, al objeto de aumentar el rendimiento del medio de intercambio iónico 31 en la operación posterior de recuperación de nitrógeno. Esta eliminación de Ca²⁺ es además el paso previo para obtener, en la segunda etapa de precipitación en el segundo reactor 25, Estruvita de mayor pureza en ausencia de Ca²⁺ que compita con magnesio y amonio.
- 20

En efecto, la Tabla 2 caracteriza un agua tipo que ejemplifica la corriente líquida sometida a la segunda etapa de precipitación, mezcla de la corriente de salida 14 del primer reactor 13 y de la segunda corriente líquida 23 obtenida a partir de la segunda fase líquida 22 pobre en fósforo pero rica en nitrógeno amoniacal disueltos. Este aporte, aunque no cuantioso, de fósforo se refleja en la Tabla 2.

25

Nótese en la Tabla 2 la disminución de Ca²⁺ (baja su contenido al eliminarse en el primer reactor); y el aumento de N (por aporte de la segunda corriente líquida 23 salida del digestor).

30

	pH	P-PO ₄ ³⁻ (ppm)	Ca ²⁺ (ppm)	Mg ²⁺ (ppm)	N-NH ₄ ⁺ (ppm)	T (°C)	K ⁺ (ppm)	Na ⁺ (ppm)
Corriente líquida (influyente segundo reactor)	8	118	35	90	500	25	70	300

Tabla 2: Ejemplo de la corriente líquida influyente del segundo reactor de precipitación y de condiciones de pH durante la segunda etapa de precipitación de fósforo.

- 5 La Fig. 5 muestra gráficamente la distribución relativa de fósforo (P) a la salida del segundo reactor 25. Aquellos componentes en forma iónica (con carga) estarán en una forma disuelta en el efluente de salida del segundo reactor 25 mientras que el resto podrá recuperarse en la forma de productos precipitados.
- 10 Tal y como se ha avanzado anteriormente, en esta segunda etapa de precipitación se procuran condiciones de pH básico en torno a 8 para promover, ahora sí, la precipitación de fósforo en forma de Estruvita. Como puede apreciarse en la Fig. 5, en condiciones de pH 8 se evita la precipitación de compuestos de calcio lo que favorece la obtención de una Estruvita más pura. De hecho, la previa eliminación de calcio permite una operación más segura con
- 15 respecto al pH durante la segunda etapa de precipitación ya que el calcio puede precipitar hasta pH de 7,75, pH cercano al óptimo para la precipitación de la Estruvita. En ausencia de calcio puede incluso promoverse la precipitación de Estruvita a menores pH, reduciendo el consumo de químicos.
- 20 El uso combinado del primer y el segundo reactores 13 y 25 permite, además de una mayor precipitación de fósforo (P), su recuperación en dos productos separados y de mayor pureza: Brushita en la primera etapa de precipitación y Estruvita en la segunda etapa de precipitación.
- 25 Asimismo, las ventajas asociadas a la caracterización de la corriente resultante de la segunda etapa de precipitación (efluente del segundo reactor), merma de Ca²⁺ y fósforo (P), que la hacen especialmente acondicionada para la aplicación de métodos de recuperación de nitrógeno que comprenden técnicas de intercambio iónico, también pueden percibirse prácticamente.
- 30 La Tabla 3 muestra cómo la presencia de Ca²⁺ en la adsorción con resinas de intercambio iónico, en el ejemplo zeolitas, perjudica el proceso de adsorción y por consiguiente nos enseña las ventajas de haber removido precisamente este Ca²⁺ de la corriente final (efluente del

segundo reactor 25 de precipitación), a efectos de mejorar la recuperación de N.

	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻
Ejemplo 1: Agua (caracterizada según corriente de salida del segundo reactor en un escenario más desfavorable: contenido en Ca ²⁺ de 75 ppm)									
Concentración influente (ppm)	208,20 ± 0,07	70,58 ± 0,11	43,29 ± 0,03	25,72 ± 0,07	75,92 ± 0,24	323,77 ± 0,26	3,29 ± 0,10	26,37 ± 0,40	116,19 ± 0,48
Capacidad de adsorción (mg/g)	0,10 ± 0,01	6,94 ± 1,70	2,78 ± 0,25	1,07 ± 0,14	0,97 ± 0,33	2,87 ± 2,16	0,28 ± 0,39	1,68 ± 0,03	1,82 ± 1,89
Ejemplo 2: Agua sin remoción de Ca (contenido de Ca ²⁺ de 150 ppm)									
Capacidad de adsorción (mg/g)	0,15 ± 0,07	5,90 ± 1,04	2,37 ± 0,61	0,48 ± 0,21	4,59 ± 1,25	1,66 ± 0,05	0,38 ± 0,05	4,45 ± 2,82	0,38 ± 0,01

Tabla 3: Sensibilidad de las resinas de intercambio iónico (zeolitas) a la presencia de Ca²⁺ en el agua tratada. Muestra menores capacidades de adsorción de NH₄⁺ a mayor contenido de Ca²⁺.

La práctica ha confirmado que la capacidad de las zeolitas queda mermada por la presencia de Ca²⁺ en la corriente a tratar debido a la competencia iónica.

Repárese que en el Ejemplo 2 se ha empleado agua con un contenido de Ca²⁺ de 150 ppm, revelándose ya una pérdida de un 15% de capacidad de adsorción en las zeolitas respecto de un agua de referencia parametrizada de acuerdo con el agua tipo que se puede obtener a la salida del segundo reactor de precipitación en un procedimiento de acuerdo con la invención y según un escenario desfavorable. Y es que el agua tipo en el Ejemplo 1 comparativo de la Tabla 3 tiene un contenido en Ca²⁺ de 75 ppm cuando la práctica ha demostrado que el contenido en Ca²⁺ a la salida del segundo reactor de precipitación puede llegar a ser inferior a 20 ppm.

Estas diferencias son notablemente mayores si se compara el rendimiento y la frecuencia de regeneración resultado de tratar un agua con contenido de Ca²⁺ de 20 ppm o inferior (resultado de poner en práctica la remoción de fósforo en dos etapas, como propone la invención, por ejemplo, de un agua obtenida de un lodo de una EDAR) y un agua con contenido de Ca²⁺ de 200 ppm o superior (resultado de poner en práctica las técnicas de remoción de fósforo del estado del arte).

En otras palabras, la remoción de fósforo en dos etapas como propone la invención puede suponer una reducción de un 90% del contenido de Ca^{2+} en la corriente de agua que será sometida a métodos de recuperación de nitrógeno. Cuando estos métodos emplean técnicas de intercambio iónico esto supone un aumento de la capacidad de adsorción fácilmente superior a un 15%.

Además, esta disminución de la capacidad de la zeolita en presencia de Ca^{2+} tiene efectos negativos sobre la economía del proceso, ya que obliga a aumentar la frecuencia de regeneración de las zeolitas lo que incrementa a su vez el consumo de reactivos, así como disminuiría la vida útil de las zeolitas. Este efecto se infiere de las gráficas de la Fig. 6.

Siguiendo con la comparativa entre los tipos de agua referidos en los Ejemplos 1 y 2 de la Tabla 3, la Fig. 6 muestran el ratio C/C_0 de concentración a la salida (C) versus concentración promedio a la entrada (C_0) de nitrógeno amoniacal NH_4^+ empleando el mismo intercambiador iónico. Como puede observarse, mientras en el Ejemplo 1 no sería hasta transcurridas aproximadamente 48 horas que se produce la saturación de las zeolitas (teniendo la corriente de salida del intercambiador iónico igual concentración de NH_4^+ que la corriente de entrada) en el Ejemplo 2 esta saturación de las zeolitas se produce transcurridas únicamente 26 horas. La Tabla 4 que sigue a continuación resume estas diferencias.

Caracterización del agua	Tiempo ruptura (h)
75 ppm Ca^{2+}	48
150 ppm Ca^{2+}	26

Tabla 4: Influencia de la presencia de Ca^{2+} en la necesidad de regeneración del medio de intercambio iónico, en el ejemplo para el caso de emplearse zeolitas.

25

REIVINDICACIONES

1.- Un procedimiento adecuado para la recuperación de fósforo a partir de residuos orgánicos (1), tales como un lodo activo de una estación depuradora de aguas residuales, que
5 comprende solubilizar fósforo contenido en microorganismos de los residuos orgánicos y precipitarlo por cristalización, caracterizado porque dicha precipitación se lleva a cabo por etapas, comprendiendo el procedimiento

10 - obtener a partir de los residuos orgánicos (1) una primera corriente líquida (12) rica en fósforo disuelto y una segunda corriente líquida (23) pobre en fósforo pero rica en nitrógeno amoniacal disueltos;

15 - someter la primera corriente líquida rica en fósforo a una primera etapa de precipitación de fósforo por cristalización de fósforo inorgánico en forma de sales de fósforo, promovido en forma de Brushita (14) para precipitar calcio (Ca) contenido en dicha primera corriente líquida (12); y

20 - someter a la corriente de salida (14) resultante de la primera etapa de precipitación y a la segunda corriente líquida (23) pobre en fósforo pero rica en nitrógeno amoniacal disueltos a una segunda etapa de precipitación de fósforo por cristalización de fósforo inorgánico en forma de sales de fósforo, sustancialmente en forma de Estruvita en
25 ausencia o carencia de Ca^{2+} , consumido en la primera etapa de precipitación de fósforo, que compita con el magnesio y amonio para la reacción de cristalización, obteniéndose una corriente mermada de Ca^{2+} y fósforo (27) resultante de la segunda etapa de precipitación por ello especialmente acondicionada para la aplicación de métodos de recuperación de nitrógeno sensibles a la presencia de Ca^{2+} , como aquellos
que comprenden técnicas de intercambio iónico y contactores de membrana.

2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, adecuado para la recuperación además de fósforo de nitrógeno a partir de residuos orgánicos (1), caracterizado porque comprende
30 someter a la corriente mermada de Ca^{2+} y fósforo (27) resultante de la segunda etapa de precipitación a una operación de recuperación de nitrógeno que comprende transferir iones amonio recuperados de dicha corriente mermada de Ca^{2+} y fósforo (27) por intercambio iónico y contactores de membrana a una corriente ácida para obtener una corriente final (28) rica en al menos uno de nitratos de amonio, fosfatos amónicos y sulfato amónico.

35 3.- Un procedimiento según la reivindicación anterior, caracterizado porque comprende

producir una mezcla o disolución que contiene Brushita, Estruvita o ambas, precipitadas en la primera y/o en la segunda etapas de precipitación, respectivamente, y un volumen de la corriente final (28) resultado de la operación de recuperación de nitrógeno.

5 4.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque comprende las operaciones de

A1) solubilizar fósforo contenido en microorganismos de los residuos orgánicos (1) y en los propios residuos orgánicos;

10 B1) obtener de la operación A1) una primera fase líquida (11) rica en este fósforo disuelto y una primera fase sólida (21);

C1) descomponer los sólidos orgánicos de la primera fase sólida (21) en ausencia de oxígeno y separar del resultado una segunda fase líquida (22) pobre en fósforo pero rica en nitrógeno amoniacal disuelto;

15 D1) someter a una primera corriente líquida (12) obtenida a partir de la primera fase líquida (11) rica en fósforo a la primera etapa de precipitación, por cristalización en un primer reactor (13), de fósforo inorgánico en forma de sales de fósforo, promovido en forma de Brushita (14), consumiendo Ca^{2+} contenido en dicha primera corriente líquida (12);

F1) someter a la corriente de salida (14) del primer reactor (13) y a una segunda corriente líquida (23) obtenida a partir de la segunda fase líquida (22) pobre en fósforo pero rica en nitrógeno amoniacal a la segunda etapa de precipitación, por cristalización en un segundo reactor (25), de fósforo inorgánico en forma de sales de fósforo, sustancialmente en forma de Estruvita (26) en ausencia o carencia de Ca^{2+} que compita con el magnesio y amonio para la reacción de cristalización.

25 5.- Un procedimiento según la reivindicación anterior, caracterizado porque comprende transferir calor entre la primera corriente líquida (12) y la segunda corriente líquida (23).

30 6.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que los residuos orgánicos (1) son un lodo activo de una estación depuradora de aguas residuales, caracterizado porque la primera etapa de precipitación se lleva a cabo en condiciones de pH neutro sin el empleo de aditivos que contribuyan a elevar el pH.

35 7.- Un procedimiento según la reivindicación anterior, caracterizado porque comprende la monitorización de la presencia de Ca^{2+} en la primera corriente líquida (12); y porque de

detectarse la presencia insuficiente de Ca^{2+} que compita con magnesio y amonio para sostener en la primera etapa de precipitación la reacción que conduce a la precipitación de fósforo única o predominantemente en forma de Brushita (14) el procedimiento comprende el aporte exterior de Ca^{2+} durante la citada primera etapa de precipitación.

5

8.- Un sistema adecuado para la recuperación de fósforo a partir de residuos orgánicos (1), tales como un lodo activo de una estación de depuración de aguas residuales, en una instalación de tratamiento de residuos orgánicos que comprende

- 10
- medios (111) para obtener a partir de los residuos orgánicos (1) una primera corriente líquida (12) rica en fósforo disuelto y una segunda corriente líquida (23) pobre en fósforo pero rica en nitrógeno amoniacal;
 - un primer reactor (13) de precipitación de fósforo inorgánico en forma de sales de fósforo;

15

 - un segundo reactor (25) de precipitación de fósforo inorgánico en forma de sales de fósforo preparado para promover en este segundo reactor (25) la precipitación de fósforo por cristalización de fósforo inorgánico en forma de Estruvita (26),

comprendiendo además el sistema

20

- medios para alimentar (122) el primer reactor (13) con la primera corriente líquida (12);

y

- medios para alimentar (233) el segundo reactor (25) con la segunda corriente líquida (23),

25

estando caracterizado el sistema porque comprende

- medios para alimentar (144) el segundo reactor (25) con la corriente de salida (14) del primer reactor (13) además de con la citada segunda corriente líquida (23);

30

- estando el primer reactor (13) de precipitación de fósforo inorgánico en forma de sales de fósforo preparado para promover en dicho primer reactor (13)

- o la precipitación de fósforo por cristalización de fósforo inorgánico en forma de Brushita (14) y precipitar sustancialmente todo el Ca^{2+} contenido en dicha primera corriente líquida (12) y, en su caso, también el Ca^{2+} aportado

35

exteriormente; o alternativamente

- la precipitación de fósforo por cristalización de fósforo inorgánico en forma de Estruvita (26).

5 9.- Un sistema según la reivindicación anterior adecuado para la recuperación además de fósforo de nitrógeno, que comprende

- medios para recuperar nitrógeno de una corriente mermada de Ca^{2+} y fósforo (27) de salida del segundo reactor (25), que comprenden un intercambiador iónico (30) con un medio de intercambio iónico (31) y un contactor de membrana (35).
- 10

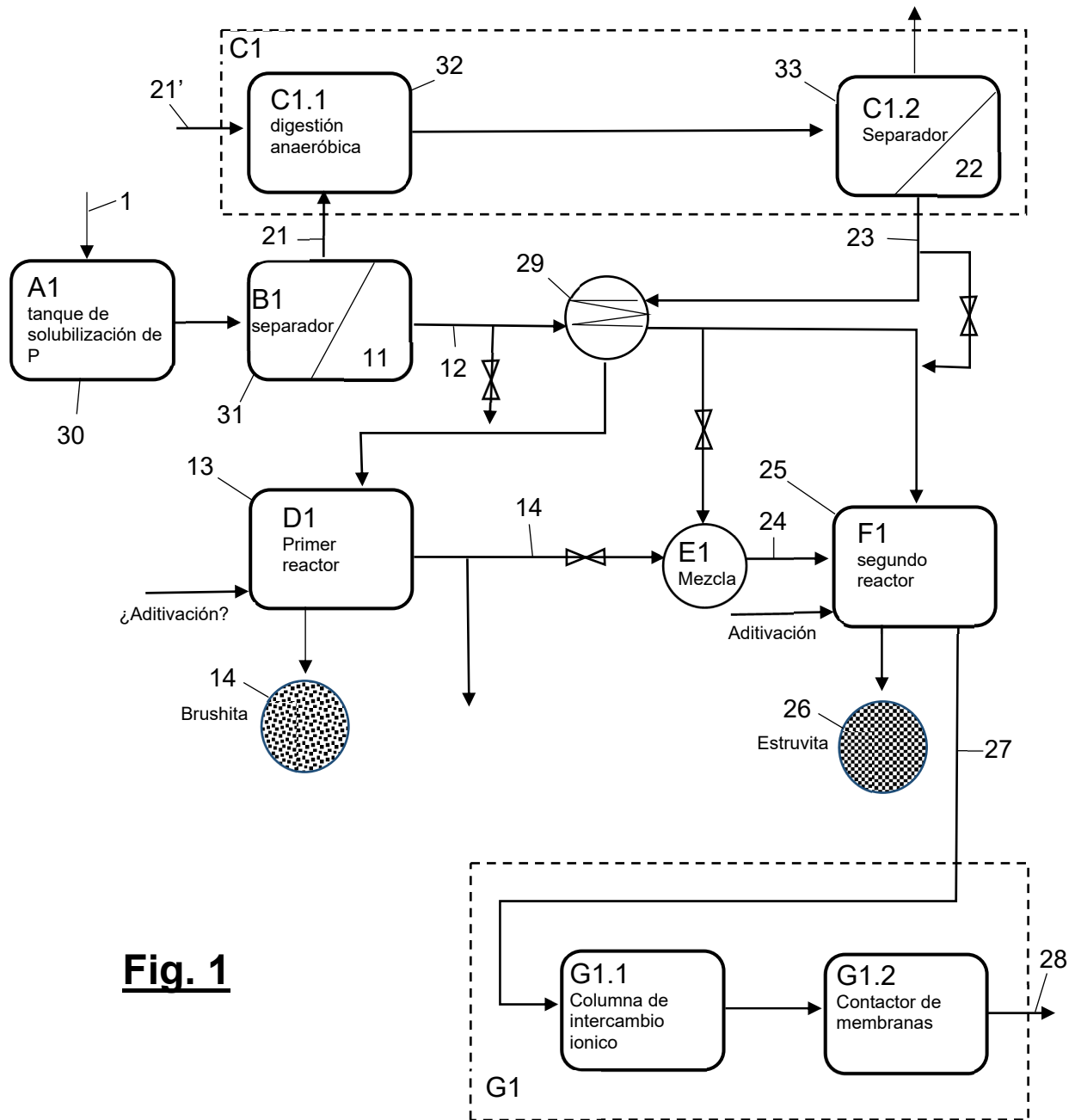


Fig. 1

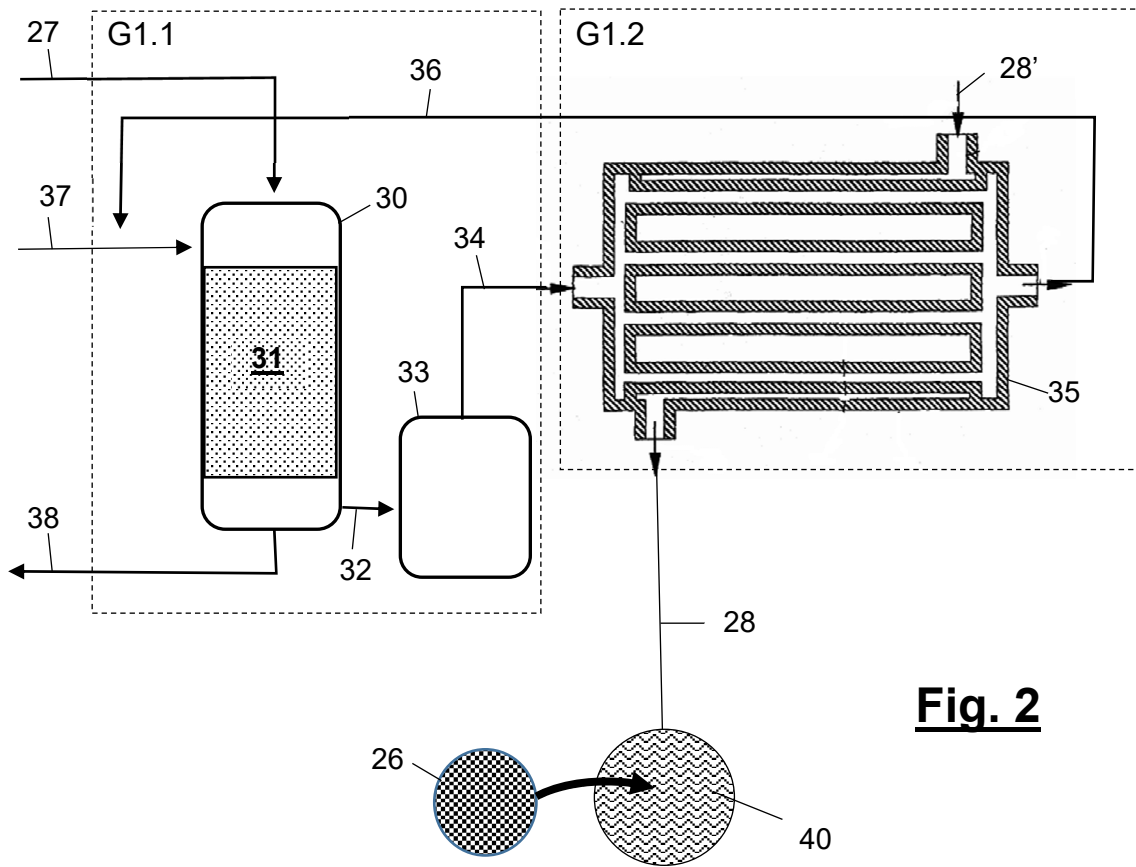


Fig. 2

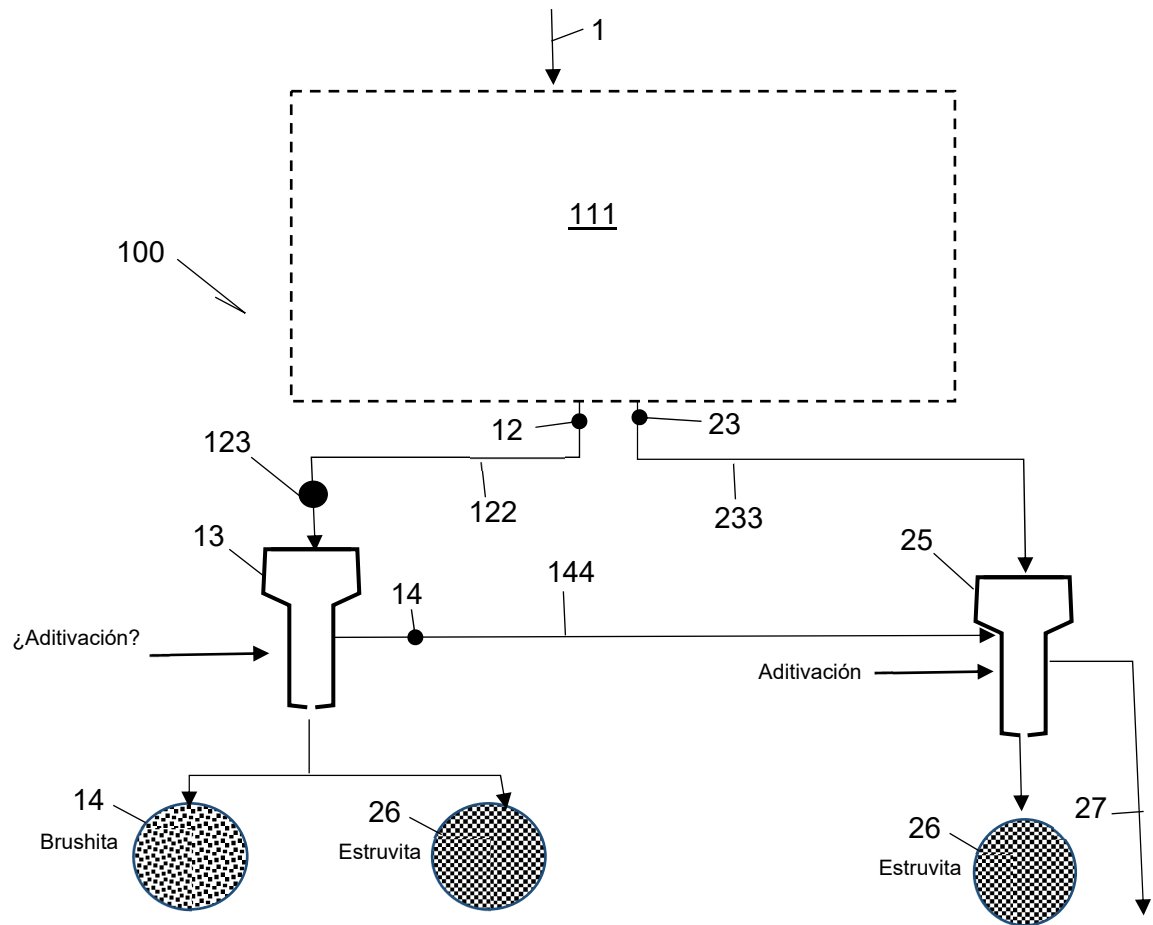


Fig. 3

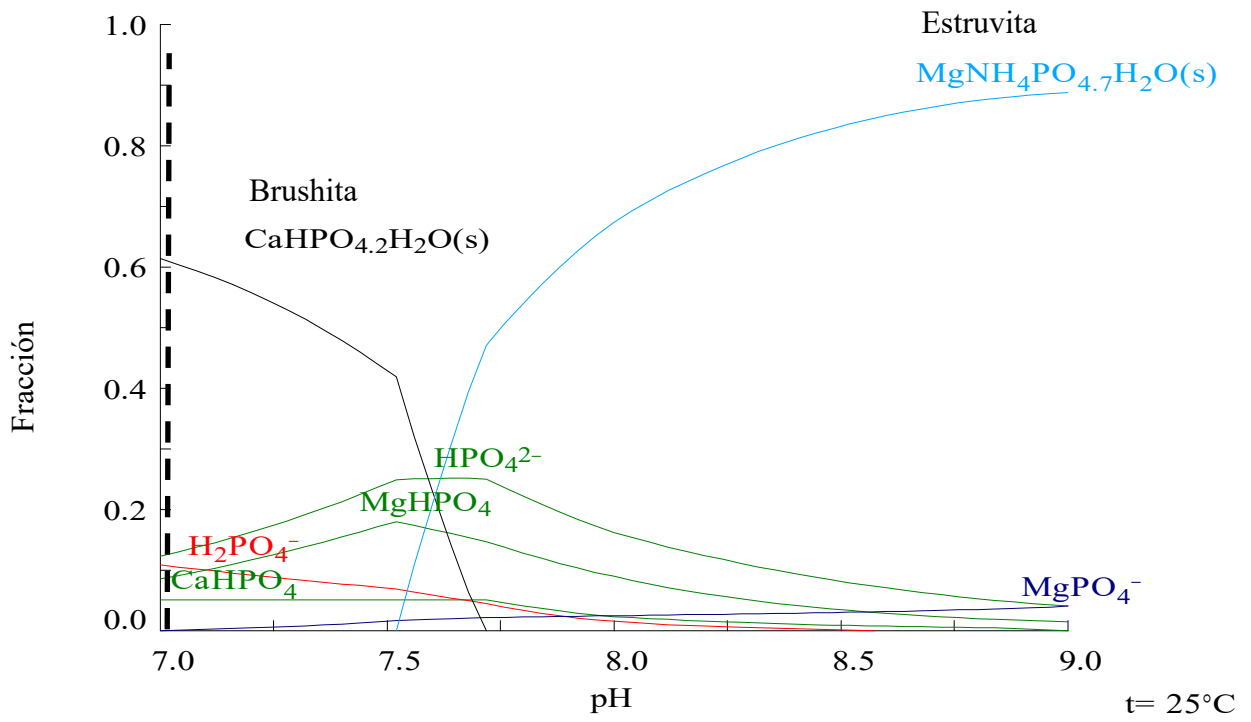


Fig. 4

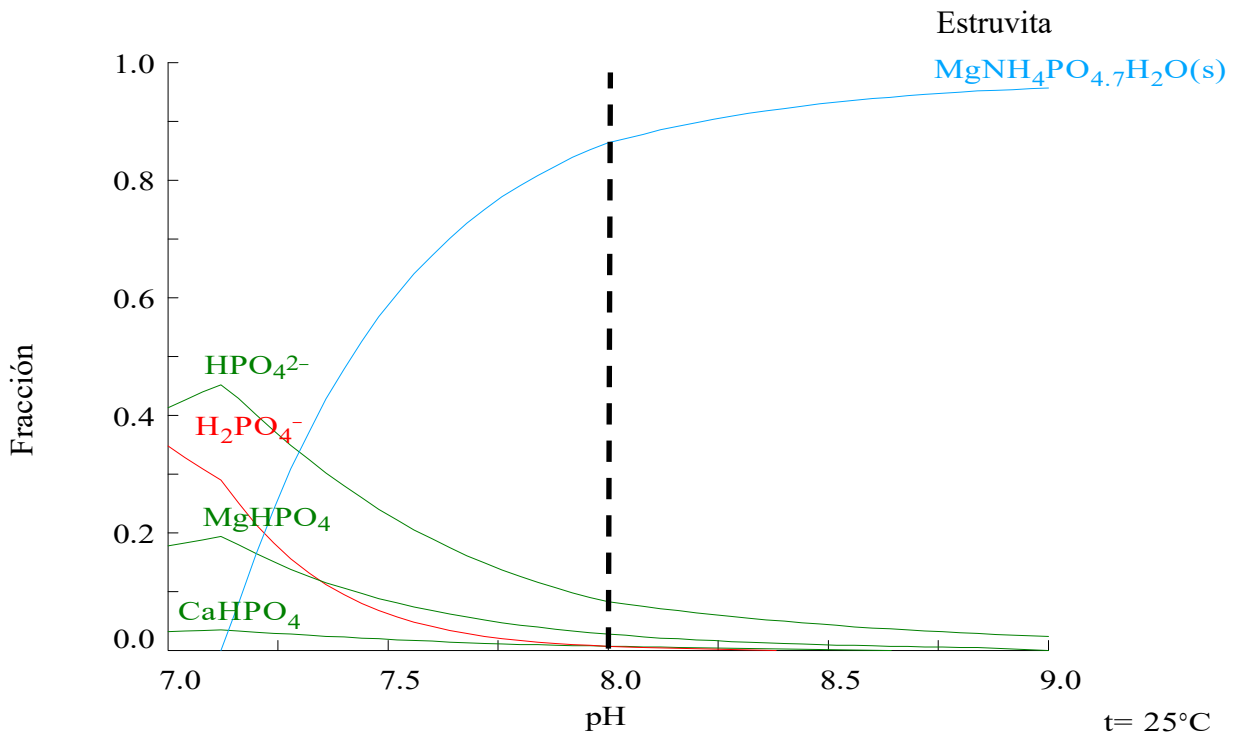


Fig. 5

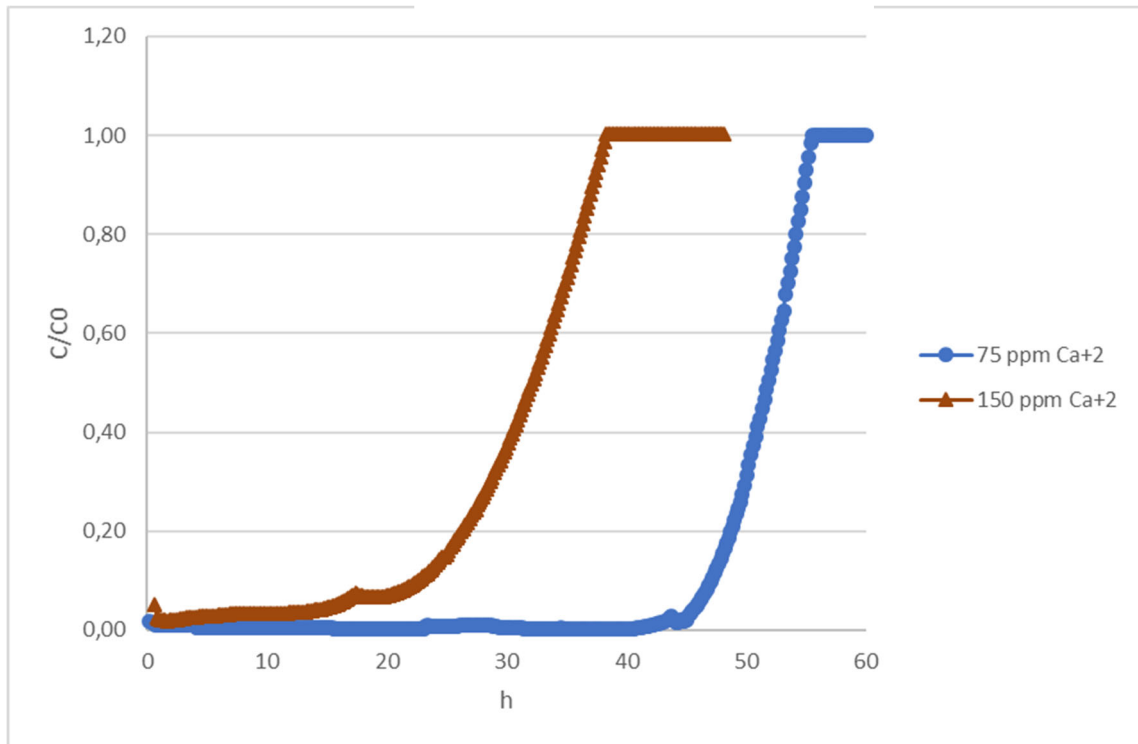


Fig. 6