

## RECUPERACIÓN DEL FÓSFORO PRESENTE EN EL BIOSÓLIDO DESPUÉS DE SER SOMETIDO A UN TRATAMIENTO TÉRMICO

Harlison Estheban Osorio, Nancy Yamile Acelas-Soto y Diana Patricia López-López

Química de Recursos Energéticos y Medio Ambiente, Instituto de Química, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales,  
Universidad de Antioquia, UdeA - Colombia, Calle 70 No. 52-21, Medellín, Colombia. Tel: +57 42196654. dplope@gmail.com

Recibido: 20/nov/2013 -- Aceptado: 24/jun/2014 - DOI: <http://dx.doi.org/10.6036/ES7012>

### *PHOSPHORUS RECOVERY FROM THE BIOSOLID RESIDUE AFTER A THERMAL TREATMENT*

#### ABSTRACT:

Phosphorus (P) is a non-renewable and essential element for all living organisms. This is the main constituent of fertilizers used in agriculture. The main source of phosphorus and the raw material for fertilizer industry is phosphate rock, which, according to some sources there will be only available reserves for the next 100 years.

Due to the decrease in quantity and quality, and the increasing in phosphate rock price it is necessary to find new sources and develop sustainable methods for recycling and recovery this vital element. Large proportion of phosphorus present in food ends up in biosolids produced in wastewater treatment plants, therefore, it becomes in promising sources for recycling and recovery phosphorus.

Biosolid incineration followed by phosphorus recovery is a relatively new option to treat this waste. The current work describes the phosphorus recovery by acid leaching of biosolid ashes obtained by incineration process at different temperatures (400, 520, 640 and 780 ° C). The recovery process used is called Sephos process. The results showed that at pH 1.5 is possible to achieve a good dissolution of phosphorus in these ashes and, at pH 4 and, using the aluminum contained in the biosolid it is possible to recover phosphorus as aluminum phosphate. The higher percentage of phosphate recovery was achieved at 640 °C.

**Key Words:** incineration, biosolid, sephos process, lixiviación

#### RESUMEN:

El fósforo (P) es un elemento no renovable y esencial para todos los organismos vivos y es el principal constituyente de los fertilizantes usados en la agricultura. La principal fuente de fósforo y materia prima en la industria de producción de fertilizantes es la roca fosfórica, de la cual, según diversas fuentes solo habrá reservas disponibles para los próximos 100 años. El decrecimiento en la cantidad y calidad, y a su vez el aumento del precio de la roca fosfórica, genera la necesidad de buscar nuevas fuentes y desarrollar métodos sostenibles para el reciclaje, recuperación y conservación de este vital elemento. Debido a que una gran proporción del fósforo presente en los alimentos termina en los residuos urbanos, el biosólido generado en plantas de tratamiento de aguas residuales se convierte en fuentes promisorias para su reciclaje y recuperación.

La incineración del biosólido seguida por la recuperación de fósforo es una nueva opción para el tratamiento de este residuo. El presente trabajo describe la recuperación de fósforo mediante lixiviación ácida de las cenizas obtenidas en la incineración del biosólido a diferentes temperaturas (400, 520, 640 y 780°C). El proceso de recuperación usado es el proceso Sephos. Los resultados muestran que a pH de 1.5 es posible alcanzar una buena disolución de fósforo en éstas cenizas y que a pH de 4 y usando el aluminio presente en el biosólido es posible recuperar fósforo como fosfato de aluminio. El mayor porcentaje de recuperación se alcanzó a 640°C.

**Palabras Clave:** incineración, biosólido, proceso sephos, lixiviación

## 1.- INTRODUCCIÓN

El fósforo (P) representa un nutriente importante para todos los organismos vivos y es parte de un gran número de sistemas biológicos. Es el principal constituyente de los fertilizantes usados en la agricultura y es no renovable [1]. Por lo general, casi todo el fósforo utilizado en fertilizantes se deriva de la roca fosfórica (mineral de apatita) [2]. Debido a

que las fuentes de apatita en el mundo están estimadas para durar alrededor de 200 años [2, 3], la cantidad y calidad de los recursos minerales de fosfato están disminuyendo y el precio aumentando. Por lo tanto, es necesario implementar métodos mediante los cuales se recicle el fósforo que ha sido usado por los organismos vivos [4, 5]

Las plantas de tratamiento de aguas residuales (PTARs) reciben aguas generadas por residencias, instituciones y locales comerciales e industriales. Los desechos con alta concentración de nutrientes, entre ellos el fósforo, se disuelve en aguas superficiales y subterráneas y es directamente responsable del problema de la eutrofización [6-8]. Debido a esto, la eliminación y el control de la cantidad de fósforo en los efluentes de las PTARs es un objetivo primordial [1]. La precipitación química y la remoción biológica de fósforo, se encuentran dentro de las tecnologías comúnmente usadas para generar descarga controlada de fósforo desde las PTARs [9]. Con el uso de estas metodologías, el mayor porcentaje de este elemento presente en las aguas residuales se transfiere al residuo sólido y es por esto que el biosólido representa una fuente secundaria de fósforo desde donde éste elemento puede ser recuperado [1].

Dado que el biosólido contiene considerables cantidades de fósforo, materia orgánica y otros nutrientes como: nitrógeno, azufre y potasio necesarios para el desarrollo y crecimiento de las plantas, un método viable para el reciclaje de P, podría ser usar el biosólido como fertilizante [10]. Sin embargo, la presencia de elementos potencialmente tóxicos tales como, arsénico (As), mercurio (Hg) y cadmio (Cd) restringe su uso para ser aplicado directamente como fertilizante [11, 12]. Con lo anteriormente expuesto e impulsados por la necesidad de realizar la eliminación costo-efectiva de los residuos de origen biológico, el residuo sólido generado durante la incineración del biosólido puede ser utilizado para la recuperación y el reciclaje de fósforo, y de esta manera generar un proceso más viable económicamente [13, 14]. Mediante el proceso de incineración se puede recuperar la energía presente en el biosólido [15, 16] y además, destruir componentes orgánicos potencialmente peligrosos. El producto final de la combustión lo constituye una ceniza estéril, exenta de patógenos e inodora de la cual es posible recuperar el fósforo. Se han implementado diferentes métodos para la recuperación de fósforo desde éstas cenizas. Mediante el proceso BioCon el biosólido es secado e incinerado usando el calor de combustión para el proceso de secado. Las cenizas son extraídas con ácido sulfúrico y el fósforo es recuperado desde la parte líquida usando intercambiadores iónicos, el producto de fósforo obtenido es el ácido fosfórico [17]. La principal desventaja de éste proceso es la alta cantidad de reactivos necesarios por lo que se convierte en un proceso costoso, sin facilidades de implementación comercial. Recientemente, se ha sugerido un nuevo proceso denominado Sephos [18]. En éste proceso las cenizas del biosólido son acidificadas para disolver el fósforo presente y luego con el incremento del pH se eliminan metales pesados y se recupera el fósforo como fosfato de aluminio, el cual es ampliamente usado como materia prima en la industria de fertilizantes [6, 19].

En éste trabajo se usa el biosólido generado en la planta de tratamiento de aguas residuales, San Fernando de la ciudad de Medellín, la cual recibe 1.3 m<sup>3</sup>/s de aguas residuales y genera al final del proceso 100 Ton/d de biosólidos. La alta cantidad de biosólido generado sumado al problema de la eutrofización y a la necesidad de buscar fuentes de reciclaje de fósforo justifica la evaluación de procesos mediante los cuales se le dé un valor agregado a dicho residuo. En éste estudio se utiliza el proceso Sephos para la recuperación de fósforo y se evalúa el efecto de la temperatura de combustión del biosólido, el tipo de ácido lixivante en el proceso de extracción y la fuente de aluminio en la recuperación del fósforo como fosfato de aluminio.

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

### 2.1.- MATERIA PRIMA

El biosólido que se utilizó como materia prima en el proceso de calcinación se obtuvo de la planta de tratamiento de aguas residuales “San Fernando” situada en el municipio de Medellín-Colombia. El biosólido se secó (105 °C, hasta peso constante), se pulverizó y después se tamizó en dos fracciones de diferente tamaño de partícula ( $600 \mu\text{m} > \Phi \leq 1 \text{ mm}$  y  $\Phi \leq 600 \mu\text{m}$ ), y se almacenó en un recipiente hermético. El material, con el tamaño de partícula  $\leq 600 \mu\text{m}$  se utilizó en los experimentos de calcinación, debido a que fue la fracción más grande que se obtuvo (en peso).

## 2.2.- CALCINACIÓN DEL BIOSÓLIDO

La metodología experimental propuesta se basa en la calcinación del biosólido a diferentes temperaturas con el objetivo de obtener las cenizas desde las cuales se hará lixiviación ácida del fósforo. La calcinación del biosólido se llevó a cabo a cuatro temperaturas: 400, 520, 640 y 780 °C. Una vez obtenida la temperatura deseada se dejó en isoterma por 4 horas.

## 2.3.- LIXIVIACIÓN DEL FÓSFORO DESDE LAS CENIZAS GENERADAS A CADA TEMPERATURA DE CALCINACIÓN DEL BIOSÓLIDO

Todos los experimentos de lixiviación de fósforo desde las cenizas obtenidas a las cuatro temperaturas trabajadas se llevaron a cabo a temperatura ambiente y por duplicado utilizando el proceso sephos [17]. Cada experimento se comenzó con 4 g de cenizas y 100 ml de agua destilada, es decir, una relación en masa de sólido a líquido de 1:25. A este sistema se adicionó el volumen de ácido clorhídrico necesario hasta obtener un pH=1.5. Esta mezcla se agitó a 200 rpm durante una hora. En este punto, la fracción soluble en la cual están presentes el fósforo y los metales pesados fue separada de la fracción insoluble por filtración, usando un filtro de tamaño de poro de 0.45 µm (Filtereinheit / Filter unit Whatman). (Fig.1)

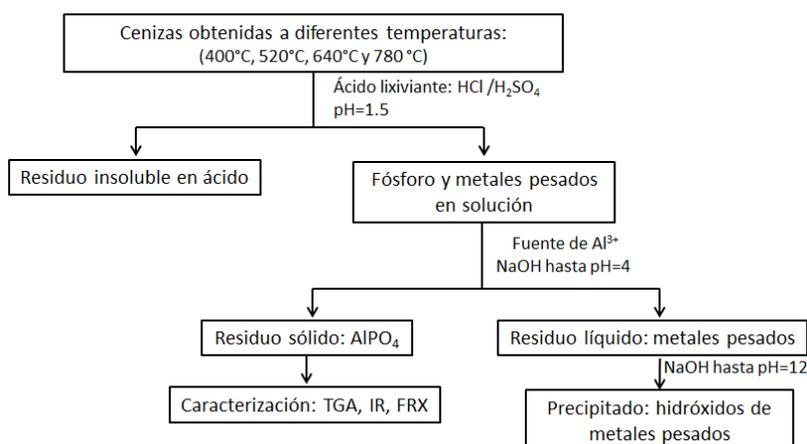


Fig. 1: Esquema del procedimiento de extracción de fósforo

A la solución remanente se le adicionó  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , como fuente de aluminio y NaOH para incrementar el pH hasta 4. En este valor de pH, el fósforo presente en solución reacciona con el sulfato de aluminio y forma el precipitado de fosfato de aluminio,  $\text{AlPO}_4$ , el cual fue separado mediante filtración. A la solución remanente se le incrementó el pH hasta 12, para precipitar los metales pesados en la forma química de hidróxidos, tales como:  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  y  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ .

Con el objetivo de evaluar el efecto de diversos factores en el proceso de lixiviación y recuperación del fósforo como fosfato de aluminio se realizaron experimentos variando el tipo de ácido: ácido sulfúrico y ácido clorhídrico y para ver el efecto de la fuente de aluminio se evaluó la adición de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  y el uso del aluminio presente en las cenizas del biosólido.

Las cenizas obtenidas a cada una de las temperaturas y los diferentes productos generados se caracterizaron usando análisis termogravimétrico, TGA (thermogravimetric analysis, TGA, Q500), El análisis se llevó a cabo a presión atmosférica (0.843 atm) y con una rampa de calentamiento de 10°C/min hasta 800 °C en atmósfera de nitrógeno (flujo de 100 mL /min), a esta temperatura se realizó un cambio de gas, de nitrógeno a aire, para oxidar la materia mineral y así formar las cenizas, infrarrojo a temperatura ambiente, IR en el rango de número de onda de 400-4000cm<sup>-1</sup> y Fluorescencia de rayos X.

## 2.4.- TRATAMIENTO TÉRMICO – ELIMINACIÓN DE IMPUREZAS

Debido a las impurezas observadas en el producto, se planteó la necesidad de realizar un tratamiento térmico como método de purificación. El proceso consistió en llevar la muestra a 800 °C a una velocidad de calentamiento de 20 °C/min en atmósfera de nitrógeno durante 5 minutos y luego realizar una isoterma durante 15 minutos en atmósfera oxidante.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1. -CARACTERIZACIÓN DEL BIOSÓLIDO Y LAS CENIZAS

En la Tabla 1 se presentan las propiedades del biosólido tales como, contenido de humedad, análisis próximo y análisis último. El contenido de C, H y N (base seca y libre de cenizas, bs) se midió por triplicado utilizando un analizador elemental (Thermo Electron Flash EA 1112 Series), donde el oxígeno fue calculado por diferencia.

Contenido de agua (%)	Análisis próximo (wt%) <sup>a</sup>			Análisis último (wt%) <sup>b</sup>		
	MV	Cenizas	C	N	H	O <sup>c</sup>
78.0	27.7±0.28	72.2±0.32	12.7±0.13	1.22±0.01	2.44±0.01	11.4±0.45

MV: Material volátil; C: Carbono; N: Nitrógeno; H: Hidrógeno; O: Oxígeno.

<sup>a</sup> base seca; <sup>b</sup>base seca libre de cenizas; <sup>c</sup> Por diferencia (O% = 100% - cenizas% - C% - N% - H%)

Valores promedio con su desviación estándar. 3 muestras analizadas para cada parámetro

Tabla 1: Propiedades del biosólido

Las cenizas obtenidas en cada proceso de calcinación fueron caracterizadas mediante fluorescencia de rayos X. La Tabla 2 presenta la composición de cada una de las cenizas a cada temperatura de calcinación. Los análisis indican que éstas cenizas están compuestas principalmente de SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y CaO.

Se puede observar que no hay una variación drástica en la cantidad de cada uno de estos compuestos con la temperatura de calcinación. El contenido de aluminio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), está en el rango de 23.7 % a 25.2 % y es mayor con respecto a los demás componentes de las cenizas para las cuatro temperaturas trabajadas. Esto se debe a que en la PTAR se usa la eliminación química de fósforo, mediante el uso de sales de aluminio para su precipitación. Este análisis muestra que hay una cantidad representativa de fósforo (5.8 - 6.1 %, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) en las cenizas del biosólido por lo que es factible su recuperación mediante el procedimiento de extracción.

COMPONENTE (%)	400 °C	520 °C	640 °C	780 °C
SiO <sub>2</sub>	47.8	47.5	47.3	48.8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23.7	24.1	25.2	24.8
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.9	7.6	7.6	7.8
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	5.8	6.0	6.1	6.0
CaO	5.7	5.9	5.4	5.2
SO <sub>3</sub>	3.4	3.9	2.7	1.9
K <sub>2</sub> O	1.9	1.9	1.8	1.9
TiO <sub>2</sub>	1.1	1.1	1.1	1.1
MgO	0.9	0.9	0.9	0.9

Tabla 2: Principales componentes de las cenizas del biosólido obtenidos por FRX

### 3.2. –PROCESO DE EXTRACCIÓN DEL FÓSFORO EN CADA TIPO DE CENIZA

La Fig. 2, muestra los diferentes porcentajes de sólido extraído a cada uno de los pH trabajados. Para las cuatro temperaturas de calcinación trabajadas se observa que la cantidad de material insoluble a pH de 1.5 está alrededor del 90 % y es mucho mayor con respecto al material insoluble presente a los demás pHs trabajados. Estas observaciones están de acuerdo con las cantidades representativas de SiO<sub>2</sub> (47.3 % – 48.8 %) y hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 7.6 % - 7.9 %) presentes en las cenizas, compuestos que son insolubles a estas condiciones de acidez.

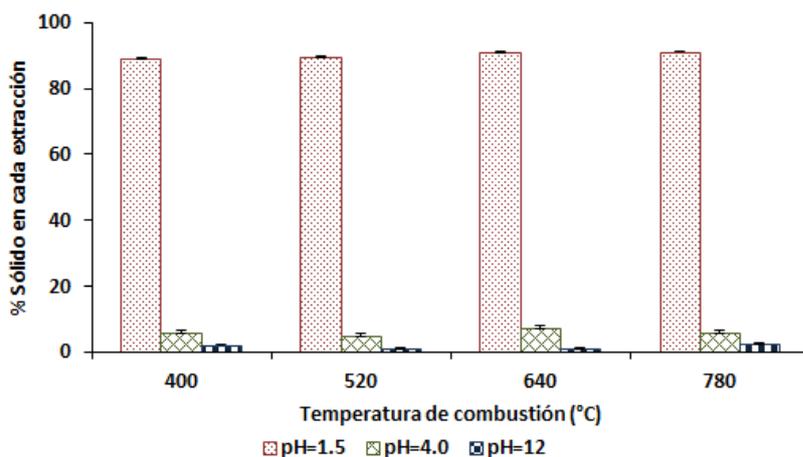


Fig. 2: Porcentaje de sólidos obtenidos en cada proceso de extracción. Valores promedio de experimentos hechos por duplicado. Las barras de error representan la desviación estándar.

De igual manera los compuestos de fósforo que podrían influenciar el proceso de recuperación en fase líquida, tales como: FePO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, CaHAl(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> y Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>OH y precipitar a diferentes pH para evitar que el fósforo permanezca en solución, aparecen a intervalos mayores de pH, lo que significa que teóricamente no hay posibilidad que la recuperación de fósforo sea interrumpida por la precipitación de alguno de sus compuestos a pH 1.5. Para el pH de 4 y después de adicionar una fuente de aluminio, con el objetivo de que exista mayor disponibilidad de iones Al<sup>3+</sup> en solución para enlazarse a los iones de PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> y formar el fosfato de aluminio, se encontró la precipitación de un sólido de color blanco, el cual podría atribuirse al fosfato de aluminio formado bajo estas condiciones de pH. Los porcentajes de extracción en masa variaron de 6.11 ± 0.51, 5.15 ± 0.65, 7.35 ± 0.45 y 6.17 ± 0.41 % para las temperaturas de calcinación de 400, 520, 640 y 780 °C, respectivamente. Puede verse que la temperatura de calcinación en la cual se obtiene un mayor porcentaje de fosfato de aluminio es la de 640 °C y por esto se tomó como la más adecuada para el proceso de extracción. El bajo porcentaje de extracción de fósforo a 780 °C puede ser atribuido a pérdidas de material debido a la volatilización de los compuestos de fósforo o a procesos de cristalización y glasificación [20], lo que genera mayor fortaleza entre los enlaces de los compuestos y por tanto mayor dificultad para realizar el proceso de extracción. Mientras que el bajo porcentaje de extracción obtenido a 400°C se puede explicar por el hecho que los compuestos de fósforo presentes en el biosólido original podrían no ser oxidados completamente y por lo tanto perder solubilidad en el proceso de lixiviación [21].

Por otra parte, Patterson et al. (2008) [22] encontraron que de acuerdo al producto que se utilice para la precipitación de fosfato en la planta de tratamiento de aguas residuales se podrá encontrar un mayor o menor porcentaje de extracción. Estos autores muestran que un pH alrededor de 1.0 es adecuado para la lixiviación del fósforo desde las cenizas del biosólido cuando éste ha sido precipitado con una sal de aluminio en la PTARs. Debido a que en la planta de tratamiento de aguas residuales del municipio de Medellín usan sales de aluminio para este proceso de precipitación, en ésta investigación además de garantizar que al pH trabajado hay una buena lixiviación de fósforo desde las cenizas, se plantea el uso del Al<sup>3+</sup> presente en solución como fuente de aluminio en la recuperación del fósforo.

### 3.2. –CARACTERIZACIÓN DEL PRODUCTO OBTENIDO

El producto obtenido a pH 4 en el proceso de extracción para cada temperatura de calcinación se caracterizó mediante IR y TGA y se comparó con el fosfato de aluminio comercial (Sigma-Aldrich).

#### 3.2.1.- Análisis por espectroscopía infrarroja (IR)

En la Fig. 3 se observan los espectros IR para el patrón de fosfato y para los compuestos obtenidos experimentalmente. En estos espectros puede observarse de una manera cualitativa que la identidad del producto obtenido con respecto a cada temperatura de calcinación es bastante similar, de igual manera que hay concordancia entre el espectro del fosfato patrón y los obtenidos experimentalmente.

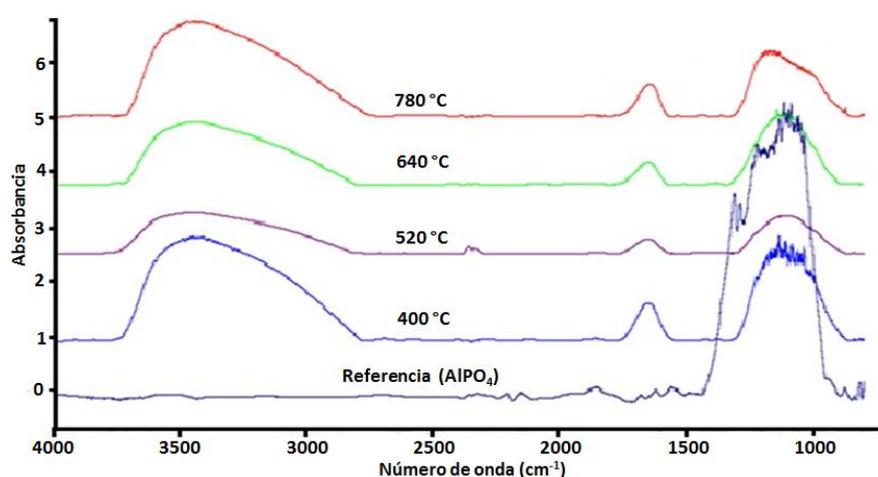


Fig. 3: Espectros de IR para el producto obtenido a pH 4, a cada temperatura de calcinación.

Se presentan extensiones del tipo P=O en la región de 1243-1405  $\text{cm}^{-1}$ , las cuáles son características del fosfato. Las extensiones presentes en 1650  $\text{cm}^{-1}$  y 3400  $\text{cm}^{-1}$  pertenecen posiblemente al hidróxido de aluminio,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , el cual puede estar presente debido a exceso de aluminio durante el proceso de precipitación del fosfato y a la humedad de la muestra, respectivamente. Estas bandas están presentes sólo en los espectros del compuesto obtenido experimentalmente lo cual indica que el producto obtenido no es completamente puro.

### 3.2.2.- Análisis termogravimétrico (TGA)

En la Fig. 4, se observan los análisis termogravimétricos tanto para el patrón de fosfato de aluminio, como para los productos obtenidos en las temperaturas de calcinación de 640 y 780°C.

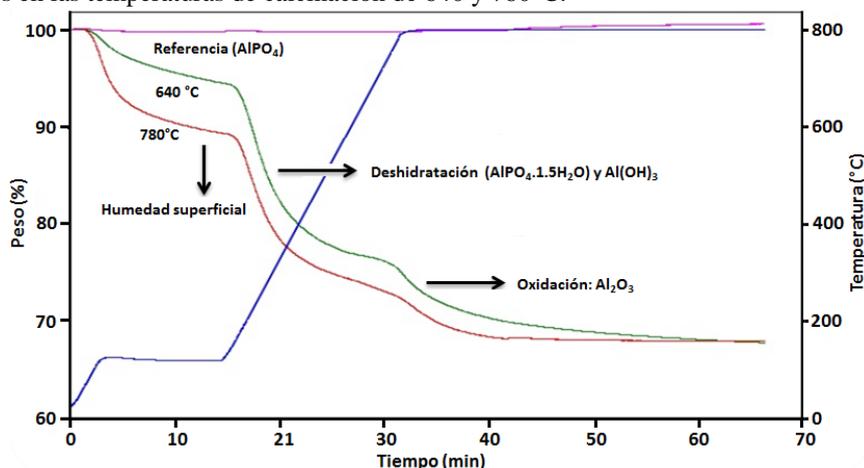


Fig. 4: Análisis termogravimétrico para el producto obtenido a pH 4, a las temperaturas de combustión de 640 y 780°C.

Para el patrón de fosfato de aluminio puede observarse que no hay pérdida de masa en ninguna temperatura y bajo las diferentes atmósferas de reacción, lo que está de acuerdo con la naturaleza inorgánica de éste compuesto. Para los sólidos obtenidos a las temperaturas de calcinación de 640 y 780 °C los eventos térmicos observados son similares. Sin embargo, puede observarse que hay eventos térmicos que no aparecen en el compuesto de referencia, lo que indica la humedad presente en la muestra y la posibilidad de que existan otros compuestos en el producto obtenido tal como Al(OH)<sub>3</sub> como se predijo en el análisis realizado por IR. En el termograma (Fig. 4) se observan tres pérdidas de masa. La primera a una temperatura alrededor de 120°C la cual está asociada a la pérdida de humedad superficial en el compuesto, la pérdida de masa a 400°C está asociada probablemente a la deshidratación del fosfato de aluminio (AlPO<sub>4</sub>·1.5H<sub>2</sub>O) y del Al(OH)<sub>3</sub> presentes en el precipitado obtenido y la última pérdida es asociada a la oxidación total de compuesto mediante la reacción con el aire lo que generaría Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### 3.2.3.- Producto obtenido a pH= 4 y 640 °C

En la Fig. 5, se presentan los diferentes porcentajes de extracción a cada uno de los pH trabajados, para la temperatura de incineración del biosólido de 640°C y para las diferentes variables estudiadas, tipo de ácido y fuente de aluminio.

A pH de 1.5, puede observarse un contenido de material insoluble que oscila entre el 83 % y el 86 % para las cuatro variables presentadas, por lo que se podría concluir que tanto el ácido sulfúrico como el ácido clorhídrico, solubilizan de una manera adecuada los compuestos de interés sin una diferencia apreciable en cuanto a la cantidad del precipitado obtenido. A pH de 4, cuando se usa ácido clorhídrico en la lixiviación y sulfato de aluminio y nitrato de aluminio, como fuente de aluminio, se encontró la precipitación de un sólido de color blanco, el cual podría ser asociado al fosfato de aluminio, con porcentajes de extracción en masa de 8.3 y 5.4 %, respectivamente. Para los otros dos experimentos en donde no se usó fuente externa de aluminio, se encontraron porcentajes de extracción de 11.3 y 9.9 %, para los precipitados obtenidos con HCl y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, respectivamente, lo que sugiere que el aluminio presente en las cenizas del biosólido, después de ser sometidas al tratamiento ácido, queda disponible y puede ser usado para la formación de fosfato de aluminio, lo que implicaría una reducción en los costos del proceso y una disminución en la adición de impurezas, como podrían ser los iones sulfato y nitrato, cuando se usa fuente externa. De igual manera se observa una mayor producción de precipitado con el HCl.

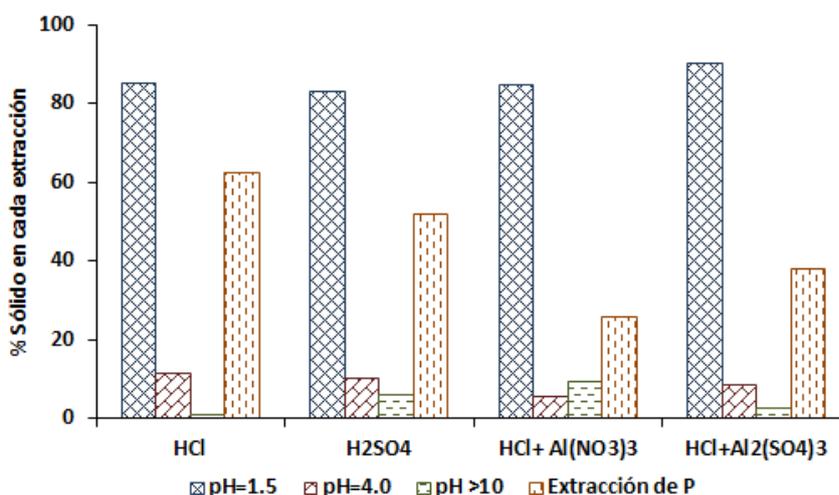


Fig. 5: Porcentaje de sólidos obtenidos a 640 °C y para las diferentes variables usadas

Haciendo uso del análisis de fluorescencia de rayos X para las cenizas a 640 °C y para el producto obtenido a pH=4, en la Fig. 5 se muestra el porcentaje de extracción de fósforo en cada una de las extracciones. Se encontró que estos porcentajes son 62.4 y 51.7 % para los experimentos en donde no se usó fuente externa de aluminio sino que se varió el ácido en el proceso de lixiviación. Estos porcentajes corresponden al HCl y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, respectivamente, los cuales son apreciables y comparables con porcentajes de recuperación de fosfato reportados en la literatura los cuales no exceden el 80% [22].

Para los procesos donde se usó fuentes externas de aluminio y HCl en la lixiviación se encontró que cuando se usó sulfato de aluminio el porcentaje de extracción de fósforo fue de 37.9 % y cuando se usó nitrato de aluminio el porcentaje de extracción de fósforo fue de 25.6 %. Una posible explicación a estos bajos porcentajes de extracción, puede ser que al usar fuentes externas de aluminio se incorporan impurezas al sistema, lo cual se conlleva a una disminución relativa del porcentaje de fósforo en la muestra estudiada. Con estos resultados una vez más se corrobora que es posible usar el aluminio presente en las cenizas.

En la Tabla 3 se presentan los principales componentes encontrados por FRX del producto precipitado a un pH de 4.0 usando HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl+Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> y HCl+Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, en el proceso inicial de lixiviación desde las cenizas obtenidas a 640 °C.

COMPONENTE (%)	HCl	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HCl+Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	HCl+Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
SiO <sub>2</sub>	7.6	5.4	11.8	9.5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40.5	37.0	40.8	42.6
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.2	7.0	6.1	2.4
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	33.8	32.0	28.9	17.7
CaO	0.4	0.2	0.5	1.2
SO <sub>3</sub>	9.1	16.2	7.8	22.8

Tabla 3: Principales componentes del producto (pH = 4 y 640 °C) obtenidos por FRX.

Con las cuatro variaciones anteriormente mencionadas se ha encontrado que la cantidad de fósforo como P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> varía de 33.8 a 17.7 %, y la cantidad de azufre como SO<sub>3</sub> varía de 9.1 a 22.76% para el producto obtenido cuando solo se usa HCl y para el producto obtenido cuando se usa HCl+Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, respectivamente. Con estos datos, se corrobora que las

formas de aluminio presentes en las cenizas, pueden activarse directamente como fuente de aluminio durante el proceso de recuperación de fósforo, por lo que no sería necesario adicionar una fuente externa de aluminio, ya que incluiría otros componentes en el producto final que entrarían a hacer parte de las impurezas.

En la Fig. 6 se observan los espectros IR para el patrón de fosfato y para los compuestos obtenidos experimentalmente, con las diferentes variaciones. En estos espectros puede observarse que las señales de las muestras son similares, por tanto la identidad del producto no difiere con respecto a cada una de las variables usadas, como fueron: el tipo de ácido y la fuente de aluminio. Del mismo modo que hay concordancia entre el espectro del fosfato patrón y los obtenidos experimentalmente, encontrándose las señales características del fosfato ( $1243\text{-}1405\text{ cm}^{-1}$ ).

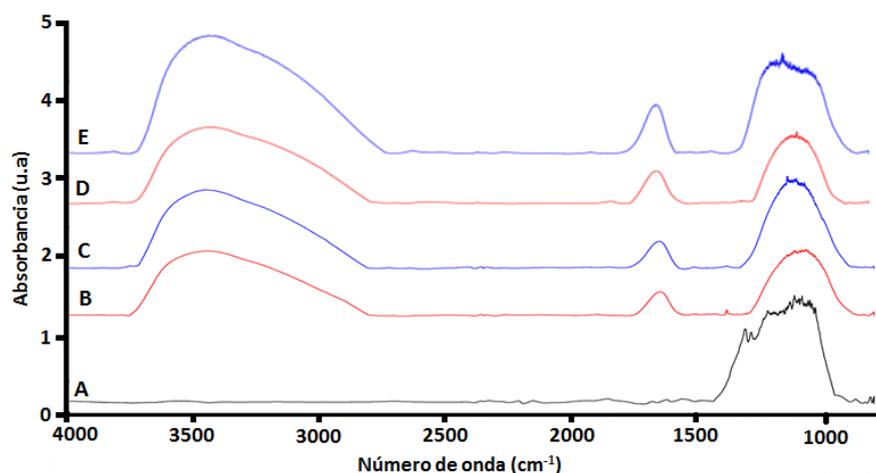


Fig. 6: Espectros IR para (A) patrón de fosfato de aluminio ( $\text{AlPO}_4$ ) y los compuestos obtenidos experimentalmente, con las diferentes variaciones: (B)  $\text{HCl}+\text{AlNO}_3$ , (C)  $\text{HCl}+\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , (D)  $\text{HCl}$  y (E)  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . [Producto obtenido a  $\text{pH } 4$  y a la temperatura de combustión de  $640^\circ\text{C}$ ].

Como se mencionó anteriormente las extensiones presentes en  $1650\text{ cm}^{-1}$  y  $3400\text{ cm}^{-1}$  pertenecen posiblemente al hidróxido de aluminio,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , el cual está presente como impureza, lo cual indica la necesidad de realizar el tratamiento térmico como método de refinación del producto.

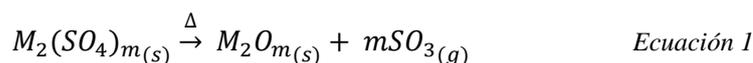
### 3.2.4.- Tratamiento térmico del producto obtenido a $\text{pH}=4$ y $640^\circ\text{C}$ usando $\text{HCl}$ en el proceso de lixiviación

En la Tabla 4 se presenta el análisis de fluorescencia de rayos X para el producto obtenido a  $\text{pH}=4$  y  $640^\circ\text{C}$ , usando ácido clorhídrico en la lixiviación y utilizando  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  como fuente de iones  $\text{Al}^{3+}$ .

COMPONENTE (%)	Antes del tratamiento térmico	Después del tratamiento térmico
$\text{SiO}_2$	9.5	8.2
$\text{Al}_2\text{O}_3$	42.6	50.9
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	2.4	2.3
$\text{P}_2\text{O}_5$	17.7	26.2
$\text{CaO}$	1.2	0.3
$\text{SO}_3$	22.8	10.8

Tabla 4: Principales componentes del producto ( $\text{pH} = 4$  y  $640^\circ\text{C}$ ) obtenidos por XRF. Antes y después del tratamiento térmico, usando  $\text{HCl}$  para el proceso de lixiviación

Puede observarse que la cantidad de aluminio ( $Al_2O_3$ ) incrementó de 42.6 a 50.9 % y de fósforo ( $P_2O_5$ ) incrementó de 17.7 a 26.2 %, para el producto antes y después del tratamiento térmico, respectivamente, lo que indica una mayor concentración del producto deseado y por lo tanto una disminución en las impurezas del mismo. Del mismo modo puede observarse como la cantidad de algunos elementos presentes como el azufre y calcio varía de 22.8 a 10.8%, y de 1.2 a 0.3%, para el producto antes y después del tratamiento térmico, respectivamente. La disminución del azufre puede ser atribuida a la descomposición térmica desde sulfato hasta óxido (Ecuación 1) [23]:



y la disminución de calcio puede ser atribuida a la volatilización de este elemento en la forma de cloruro de calcio [24, 25]. El cloruro presente en el producto final obtenido es proveniente del ácido utilizado en el proceso de lixiviación.

La Fig. 7 (a) muestra el análisis termogravimétrico realizado al producto obtenido antes y después del tratamiento térmico y al compuesto de fosfato de aluminio usado como referencia.

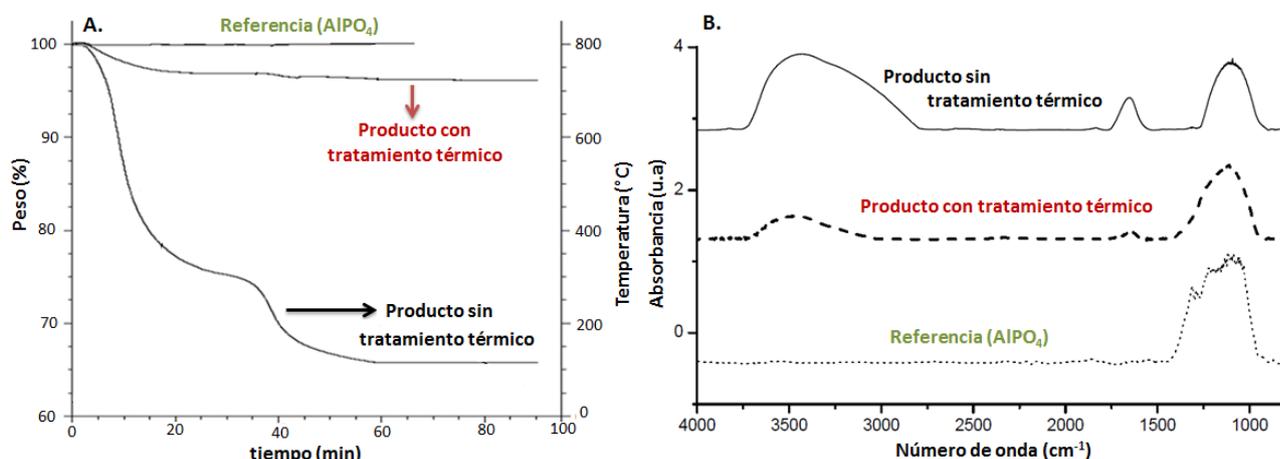


Fig. 7: (A) Análisis termogravimétrico y (B) Análisis IR para el producto a pH=4 y 640 °C, antes y después del tratamiento térmico.

Puede observarse que después del tratamiento térmico el producto obtenido presenta un comportamiento similar al del patrón de fosfato, lo que indica que este tratamiento fue efectivo en el proceso de purificación del producto final, esto se puede corroborar con el análisis de IR (Fig. 6(b)), en donde se puede observar la disminución de las señales a 1650  $cm^{-1}$  y 3400  $cm^{-1}$  y la permanencia de la señal en el rango de 1243-1405  $cm^{-1}$  característica del fosfato.

## 4. CONCLUSIONES

Con el desarrollo de esta investigación se demostró que el biosólido (producto generado en plantas de tratamiento de aguas residuales) es un foco viable para la recuperación y reciclaje del fósforo. Se demostró la viabilidad de la recuperación del fósforo desde las cenizas generadas en el proceso de combustión del biosólido, mediante la optimización de parámetros tales como, temperatura de combustión, ácido para la lixiviación y fuente de aluminio.

Del mismo modo, este estudio demuestra la factibilidad de usar este tipo de procedimiento para la recuperación de fósforo como fosfato de aluminio, usado principalmente como materia prima en la industria agropecuaria. En donde se encontró que la temperatura óptima de incineración del biosólido fue 640 °C con un porcentaje de extracción de fósforo del 62.4 % cuando se usó ácido clorhídrico en el proceso de lixiviación y el aluminio presente en las cenizas como fuente del catión  $Al^{3+}$ . De igual manera se mostró que el tratamiento térmico ayuda a mejorar la pureza del producto obtenido. Adicionalmente, este proceso brinda la posibilidad de recuperar la energía química presente en el biosólido,

mediante el uso del proceso de incineración para la generación de calor, y la destrucción de compuestos orgánicos tóxicos, lo que contribuye en la disposición costo-efectiva del residuo generado, mediante la alta eficiencia encontrada para la lixiviación ácida del fósforo.

Estimaciones aproximadas hechas por diversos autores, han mostrado que el costo de los reactivos necesarios para producir el precipitado “fosfato de aluminio” vía el proceso sephos es aproximadamente 3 veces mayor que el actual precio de la roca fosfórica. Sin embargo, mediante la optimización de los procesos de lixiviación y precipitación, podría disminuirse el consumo de los reactivos químicos y por ende disminuir el costo total del proceso. Adicionalmente, se sabe de la tendencia al incremento en el costo de la roca fosfórica (materia prima de fosfato) debido al decrecimiento de la cantidad y calidad de sus reservas, es por esto que en una segunda etapa de este trabajo podría optimizarse las cantidades de reactivos a utilizar y por ende evaluar la factibilidad económica de usar este proceso a gran escala en la recuperación y reciclaje del fósforo.

## AGRADECIMENTOS

Los autores agradecen al Centro de Investigación e Innovación en Energía (CIIEN) y COLCIENCIAS por la financiación del proyecto 1115-4547-21979. Al programa Sostenibilidad 2013-2014 de la Universidad de Antioquia. N.A agradece a COLCIENCIAS y a la Universidad de Antioquia por la beca doctoral. E.O agradece al programa Jóvenes Investigadores de la Universidad de Antioquia 2011-2012.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] C. Blöcher, C. Niewersch, T. Melin, Phosphorus recovery from sewage sludge with a hybrid process of low pressure wet oxidation and nanofiltration, *Water Res.*, 46 (2012) 2009-2019.
- [2] D. Cordell, J.-O. Drangert, S. White, The story of phosphorus: Global food security and food for thought, *Global. Environ. Chang.*, 19 (2009) 292-305.
- [3] A.S. Knox, D.I. Kaplan, M.H. Paller, Phosphate sources and their suitability for remediation of contaminated soils, *Sci. Total. Environ.*, 357 (2006) 271-279.
- [4] L. Pastor, N. Marti, A. Bouzas, A. Seco, Sewage sludge management for phosphorus recovery as struvite in EBPR wastewater treatment plants, *Bioresource Technology*, 99 (2008) 4817-4824.
- [5] K.M. Smith, G.D. Fowler, S. Pullket, N.J.D. Graham, Sewage sludge-based adsorbents: A review of their production, properties and use in water treatment applications, *Water Res.*, 43 (2009) 2569-2594.
- [6] L.E. de-Bashan, Y. Bashan, Recent advances in removing phosphorus from wastewater and its future use as fertilizer (1997–2003), *Water Res.*, 38 (2004) 4222-4246.
- [7] N. Tran, P. Drogui, J.-F. Blais, G. Mercier, Phosphorus removal from spiked municipal wastewater using either electrochemical coagulation or chemical coagulation as tertiary treatment, *Separation and Purification Technology*, 95 (2012) 16-25.
- [8] G. Rodríguez-García, M. Molinos-Senante, A. Hospido, F. Hernández-Sancho, M.T. Moreira, G. Feijoo, Environmental and economic profile of six typologies of wastewater treatment plants, *Water Res.*, 45 (2011) 5997-6010.
- [9] Metcalf, Eddy, *Wastewater engineering: treatment and reuse*. 4th ed. , in, McGraw Hil, New York, 2003.
- [10] A. Boen, T.K. Haraldsen, Fertilizer effects of increasing loads of composts and biosolids in urban greening, *Urban Forestry & Urban Greening*, 10 (2011) 231-238.
- [11] D. Fytili, A. Zabaniotou, Utilization of sewage sludge in EU application of old and new methods—A review, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 12 (2008) 116-140.
- [12] P. Guerra, I. Ahumada, A. Carrasco, Effect of biosolid incorporation to mollisol soils on Cr, Cu, Ni, Pb, and Zn fractionation, and relationship with their bioavailability, *Chemosphere*, 68 (2007) 2021-2027.
- [13] S. Petzet, B. Peplinski, P. Cornel, On wet chemical phosphorus recovery from sewage sludge ash by acidic or alkaline leaching and an optimized combination of both, *Water Res.*, 46 (2012) 3769-3780.
- [14] T. Yanagida, T. Minowa, Y. Shimizu, Y. Matsumura, Y. Noda, Recovery of activated carbon catalyst, calcium, nitrogen and phosphate from effluent following supercritical water gasification of poultry manure, *Bioresource Technology*, 100 (2009) 4884-4886.
- [15] M.M. Roy, A. Dutta, K. Corscadden, P. Havard, L. Dickie, Review of biosolids management options and co-incineration of a biosolid-derived fuel, *Waste Manage.*, 31 (2011) 2228-2235.
- [16] W. Rulkens, *Sewage Sludge as a Biomass Resource for the Production of Energy: Overview and Assessment of the Various Options†*, *Energy Fuels*, 22 (2007) 9-15.
- [17] U. Berg, C. Schaum, Recovery of phosphorus from sewage sludge and sludge ashes. Applications in Germany and Northern Europe. I. , in: *National Sludge Symposium NSS 2005*, Izmir, Turkey, 2005, pp. 87-98.

- [18] M. Takahashi, S. Kato, H. Shima, E. Sarai, T. Ichioka, S. Hatyakawa, H. Miyajiri, Technology for recovering phosphorus from incinerated wastewater treatment sludge, *Chemosphere*, 44 (2001) 23-29.
- [19] C. Schaum, P. Cornel, N. Jardin, Possibilities for a phosphorus recovery from Sewage Sludge Ash. Proceeding of IWA-WISA in: Management of Residues Emanating from Water and Wastewater Treatment, Johannesburg, South Africa., 2005.
- [20] K. Stark, E. Plaza, B. Hultman, Phosphorus release from ash, dried sludge and sludge residue from supercritical water oxidation by acid or base, *Chemosphere*, 62 (2006) 827-832.
- [21] Z. Tan, A. Lagerkvist, Phosphorus recovery from the biomass ash: A review, *Renew. Sust. Energ. Rev*, 15 (2011) 3588-3602.
- [22] A. Pettersson, L.-E. Åmand, B.-M. Steenari, Leaching of ashes from co-combustion of sewage sludge and wood—Part I: Recovery of phosphorus, *Biomass Bioenergy*, 32 (2008) 224-235.
- [23] N.N. Greenwood, A. Earnshaw, 15 Sulphur, in: *Chemistry of the Elements* (2nd ed.), Butterworth-Heinemann, Oxford, 1997, pp. 651.
- [24] Y. Sun, J. Zheng, L. Zou, Q. Liu, P. Zhu, G. Qian, Reducing volatilization of heavy metals in phosphate-pretreated municipal solid waste incineration fly ash by forming pyromorphite-like minerals, *Waste Manage.*, 31 (2011) 325-330.
- [25] F.-S. Zhang, S.-i. Yamasaki, M. Nanzyo, Application of waste ashes to agricultural land — effect of incineration temperature on chemical characteristics, *Sci. Total. Environ.*, 264 (2001) 205-214.