

RECUPERACIÓN DE SULFATO DE ALUMINIO DE LODOS PROVENIENTES DE UN TRATAMIENTO PRIMARIO AVANZADO

Miguel Angel Martínez Cordero¹, Blanca E. Jiménez¹, Mabel Vaca Mier²

1. Instituto de Ingeniería UNAM, apartado Postal 70-472, Ciudad Universitaria, 04510, México D.F., Tel. 55622-3321, fax 55616-2164
mmac@pumas.iingen.unam.mx, bjc@pumas.iingen.unam.mx
2. Universidad Autónoma Metropolitana, Av. San Pablo 180, Azcapotzalco, México D.F.
mvm@correo.azc.uam.mx

RESUMEN

Los tratamientos fisicoquímicos se han presentado como una opción adecuada para lograr efluentes aptos para fines específicos (como en el caso del riego agrícola), sin embargo el costo de los reactivos utilizados y la cantidad de lodos que generan les restan atractivo; en consecuencia, reciclar los reactivos utilizados a partir del lodo generado en el tratamiento se presenta como una alternativa para mejorar su desempeño. El objetivo de este estudio fue determinar las condiciones recomendables para recuperar el $Al_2(SO_4)_3$ a partir de lodos generados en un tratamiento primario avanzado. Por su eficiencia en la recuperación de coagulante (hasta 70%) y por la calidad del efluente alcanzada al reciclarlo (eliminación de hasta el 85% de los sólidos suspendidos), la recuperación del sulfato de aluminio es una alternativa tecnológica para los procesos fisicoquímicos, no obstante, por la complejidad de los procesos involucrados es recomendable su estudio en una planta piloto, para evaluar la respuesta del proceso en condiciones fuera del laboratorio y afinar costos de operación.

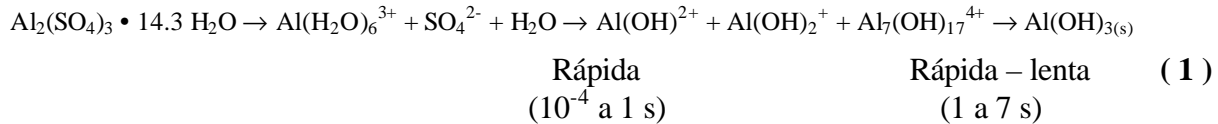
Palabras clave: *Reciclado del sulfato de aluminio, lodos residuales, Tratamiento Primario Avanzado*

INTRODUCCIÓN

El Tratamiento Primario Avanzado, (TPA), consiste en la eliminación de sólidos mediante un proceso de coagulación-floculación-sedimentación. En el caso de México el coagulante preferido es el sulfato de aluminio, al descartarse el uso del cloruro férrico por aumentar el color y la turbiedad del efluente y la cal por producir cantidades mayores de lodos (Hurtado, 1996). En la recuperación del coagulante del lodo con fines de reciclado, la disolución del hidróxido de aluminio, la separación de las fases sólida-líquida y la capacidad del sulfato de aluminio para ser reciclado en el tratamiento son las etapas que determinan el éxito del sistema. Este trabajo evalúa el reciclado del sulfato de aluminio, empleando ácido sulfúrico en lodos de un TPA.

ANTECEDENTES

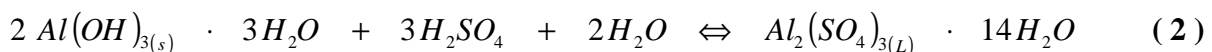
Desde principios del siglo XX se han realizado intentos por recuperar el sulfato de aluminio de lodos producidos por potabilizadoras (Cornwell *et al.*, 1987), no obstante los esfuerzos para recuperar el sulfato de aluminio de lodos de aguas residuales sólo se han realizado en tratamientos avanzados para remover fósforo a partir de efluentes secundarios. El sulfato de aluminio al ser utilizado como coagulante en el agua obedece a las reacciones planteadas en la Ec. (1) (AWWA *et al.*, 1990) transformándose finalmente en hidróxido de aluminio:



El hidróxido de aluminio puede disolverse tanto en condiciones ácidas, como en condiciones básicas, por ser el aluminio un elemento anfótero, en consecuencia, la recuperación del aluminio pretende disolver el hidróxido de aluminio al poner en contacto el lodo con un ácido o una base.

La recuperación en condiciones alcalinas tiene la ventaja de disolver una cantidad apreciable de hidróxido de aluminio y no hacer lo mismo con los demás metales presentes, no obstante, el carbón orgánico disuelto aumenta considerablemente, lo que limita las posibilidades de reutilizar el aluminio recuperado como coagulante (Sengupta *et al.*, 1992). Masschelein *et al.*, (1985), en trabajos con lodos de potabilizadoras, reportaron el uso de NaOH en un intervalo óptimo de pH entre 11.4 y 11.8 a razón de 1.75 moles/mol de Al³⁺, con lo que consiguieron hasta un 80% de la eficiencia de recuperación; también ensayaron el uso de Ca(OH)₂ en un intervalo óptimo de pH entre 11.2 y 11.6, con una relación molar Ca(OH)₂/Al³⁺ entre 7 y 8 y una eficiencia de recuperación del 25%. En ambos casos el reciclamiento del coagulante en el tratamiento se reportó como aceptable. A pesar de ésto la recuperación ácida con H₂SO₄ es la opción más utilizada debido a su bajo costo en comparación con la alcalina que utiliza NaOH, (Masides *et al.*, 1986 y Masides *et al.*, 1988).

La recuperación en condiciones ácidas disuelve el hidróxido de aluminio eficientemente Ec. (2), pero se ve limitada por la cantidad de metales que a la par del aluminio se disuelven y a pesar de que éstos también tienen cualidades como coagulantes por sus cargas positivas, si descontamos al hierro, esta capacidad no es comparable con la del aluminio, lo que provoca su acumulación con el reciclado constante (Bishop *et al.*, 1987), por lo que en quince plantas potabilizadoras del Japón construidas entre 1965 y 1972 se decidió abandonar la opción de recuperar el sulfato de aluminio a partir de 1972 (Committee Report, 1978 y Westerhoff y Cornwell, 1978).



Adicionalmente existen los procesos de recuperación de aluminio vía ácido sulfúrico que minimizan la cantidad de impurezas finales en la corriente de sulfato de aluminio para reciclado. Algunos de estos procesos utilizan el intercambio iónico como opción para separar el Al^{3+} del lodo acidulado, ya sea un intercambio iónico líquido-sólido, (Sengupta *et al.*, 1997) o uno entre dos fases líquidas (Cornwell y Zoltek, 1977); en ambos casos la regeneración del material se realiza con ácido sulfúrico. También existe la alternativa para precipitar el Al^{3+} en forma de alunita, con NaOH a 130 °C y 200 KPa, y posteriormente redisolverlo con H_2SO_4 , (Nilsson *et al.*, 1997). En estos casos el sulfato de aluminio recuperado es de calidad y concentración comparables a las del comercial. Adicionalmente, Petruzzelli *et al.*, (2000), presentó un sistema con una resina catiónica débil (Purolite C106), que retiene la totalidad de los metales, la recuperación selectiva del aluminio se logra al regenerar la resina con cantidades estequiométricas de NaOH al 0.4 M. Desgraciadamente estos procesos resultan costosos y su aplicación es limitada.

METODOLOGIA

En este estudio se utilizó lodo proveniente de la Planta de Tratamiento de San Pedro Atocpan (SPA) ubicada al sur de la Ciudad de México en la delegación Milpa Alta, la cual recibe el agua residual de los poblados de San Pedro Atocpan y San Gregorio, aproximadamente 15,200 habitantes, con un caudal de 35 L/s, y una dosificación de sulfato de aluminio de 66 mg/L (como sal anhidra). Por las condiciones del lugar se considera que el agua es fundamentalmente de carácter doméstico.

Para determinar la eficiencia en la extracción de aluminio se realizaron extracciones sucesivas a partir de la misma matriz. El lodo fue acidificado por 15 minutos por triplicado con ácido sulfúrico hasta un pH de 2.0 en jarras de 1 L, posteriormente se centrifugó por 20 minutos a 3660 rpm, y, se filtró el sobrenadante a 0.45 μm para analizarlo por absorción atómica para Al^{3+} sin digestión (parte soluble). Al sedimento del centrifugado se le resuspendió en agua destilada a pH de 2.0 y se repitió el procedimiento cuatro veces más (Figura 1).

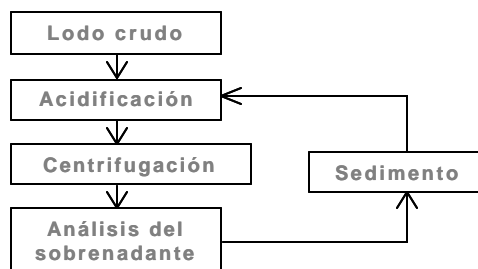


Figura 1. Recuperación sucesiva del sulfato de aluminio

Para determinar la influencia de la concentración de sólidos totales (ST), un volumen de 8L de lodo de la planta de SPA fue concentrado por centrifugación a 3660 rpm durante 20 min hasta obtener una concentración de 6.9% de ST. A partir de esta concentración de ST se obtuvieron concentraciones de 5.8 y 4.1% al diluir el lodo con agua destilada. Una concentración adicional de 1.6% de ST se obtuvo al diluir el lodo sin centrifugar con agua destilada. Las muestras a diferentes concentraciones de ST fueron acidificadas en jarras de un litro por 15 minutos, por triplicado. Posteriormente, el lodo fue centrifugado por 20 minutos a 3660 rpm y filtrado a través de una membrana de 0.45 μm para ser analizado por absorción atómica para Al^{3+} sin digestión.

Con la finalidad de evaluar el impacto del aluminio al reciclarlo como coagulante se caracterizó agua residual de SPA (Tabla 1), posteriormente 10L de agua fueron tratados con 50 mg/L de sulfato de aluminio como sal anhidra y 1 mg/L de polímero aniónico Prosifloc A-252 de alto peso molecular, y agitados a 300 rpm para la mezcla rápida durante 30 s, 84 rpm durante 5 minutos para la mezcla lenta y 10 minutos de tiempo de sedimentación (Chávez y Jiménez, 2000). Al final de la prueba se caracterizó el sobrenadante (Tabla 1). El lodo obtenido fue acidificado con ácido sulfúrico a pH de 2.0 y centrifugado a 3660 rpm durante 15 minutos, posteriormente se determinó el volumen del sobrenadante recuperado. Para reciclar el sobrenadante obtenido como coagulante se consideró una eficiencia de recuperación del 70%, por tanto, el volumen de sobrenadante fue dosificado proporcionalmente al agua residual, a la vez que el 30% de sulfato de aluminio faltante por cada litro de agua tratada fue compensado con sulfato de aluminio grado reactivo (Figura 2).

Tabla 1. Caracterización del afluente de la Planta de SPA del efluente y de los lodos

Parámetro	Método
Demanda química de oxígeno	Método 8000.*
Fósforo total	Método 4500-P.**
Nitrógeno total	Método 4500-N.**
Sólidos suspendidos totales	Método 2540 D.**
Turbiedad	Método 2130.**

*HACH, 1996. **APHA et al., 1995. ***CEM, 1991; EPA 2000.

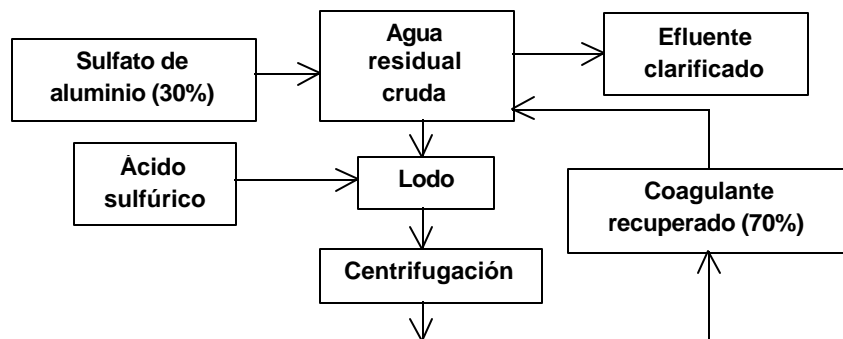


Figura 2. Reciclado del coagulante recuperado

RESULTADOS

En la Figura 3 se muestran los resultados de extraer en forma secuencial el aluminio del lodo con un contenido de sólidos de 3.4%, en una gráfica del porcentaje de recuperación en función de los ciclos de extracción. En la primera extracción se consiguió obtener hasta un 77% del total del aluminio extractable por el ácido sulfúrico, porcentaje que fue descendiendo en cada ciclo de lavado, para el segundo ciclo la recuperación fue de 15%. Esta tendencia continuó hasta llegar a ser inferior a 1.5% en el quinto ciclo. Sengupta *et al.* (1997), realizaron hasta tres ciclos de extracción secuencial con lodos de potabilizadoras y lograron recuperar hasta un 85% del aluminio en el primero y menos del 10% en el tercero. La cantidad de aluminio conseguida en el segundo ciclo de 15% podría no hacer atractiva, desde el punto de vista económico, la opción de volver a tratar los lodos residuales del proceso de recuperación de aluminio.

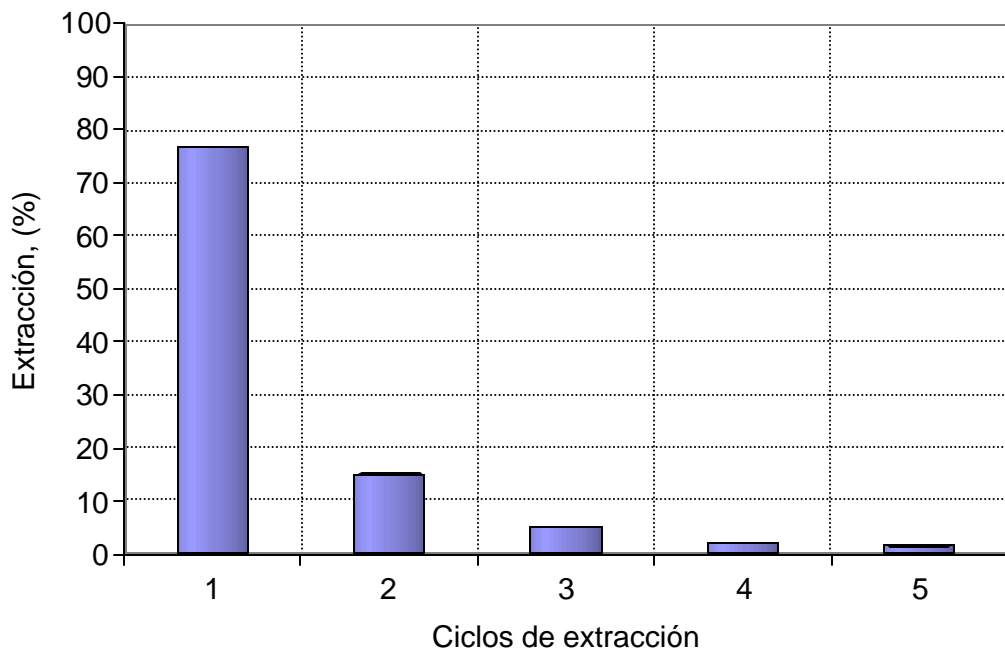


Figura 3. Ciclos secuenciales para la extracción del aluminio

Para evaluar la eficiencia de extracción del aluminio con respecto a distintas concentraciones de ST se presenta la Figura 4, donde se graficó los moles de ácido sulfúrico utilizados entre los moles de aluminio recuperados contra la concentración de ST, para valores de pH estudiados de 2.0 y 3.0. La relación de moles de H_2SO_4 / mol de Al^{3+} más baja fue de 2.0 y se presentó al usar un pH de 2.0 y una concentración de sólidos de 4.2%, tal relación molar es equivalente a la reportada por Cornwell y Zoltek (1977), (2.0 moles de H_2SO_4 / mol de Al^{3+}), al usar alumbre en la eliminación de fósforo de aguas residuales domésticas. A esta misma concentración de sólidos se presentó la mayor relación molar de 4.2% al utilizar el pH de extracción de 3.0.

Esta situación de una demanda alta de ácido con respecto a la cantidad de Al^{3+} extraído se mantiene para las extracciones realizadas a un pH de 3.0, al registrar relaciones molares de 3.3 para la concentración de ST de 5.8% y 3.1 para la de 6.9%, mientras que en contra parte, para las extracciones realizadas al pH de 2.0, a la concentración de 5.8% se obtuvo una relación de 2.3, y de 2.8 a la concentración de 6.9% de ST.

Mientras que para las concentraciones de ST de 1.6% la situación se invierte al registrarse una alta demanda en el consumo de ácido por parte del lodo de 4.0 moles de H_2SO_4 / mol de Al^{3+} extraído para el pH de 2.0 y por el contrario, para el pH de 3.0 esta relación fue de 2.4.

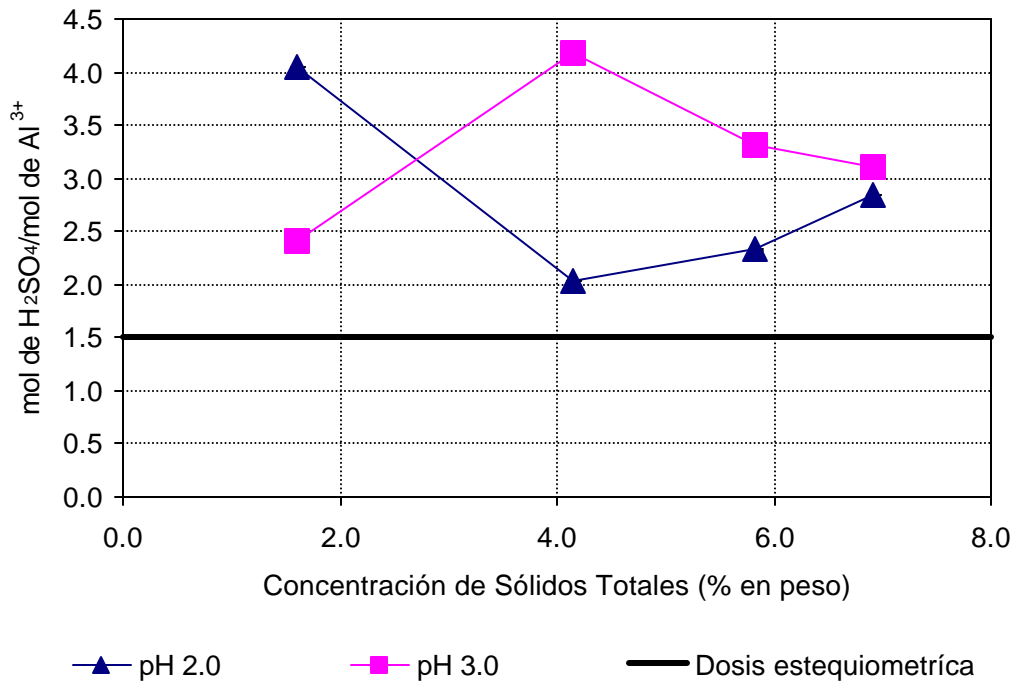


Figura 4. Relación molar H_2SO_4/Al^{3+} extraídos contra el por ciento de ST

En la Figura 5 se muestran las eficiencias de eliminación de la DQO (total y soluble), del fósforo total, del nitrógeno total, de los sólidos suspendidos y de la turbiedad para los seis ciclos de tratamiento realizados.

Con lo que respecta a la DQO soluble se consiguió la mejor eficiencia de eliminación de 13% en el ciclo 5, la cual fue de la misma magnitud que la alcanzada en el ciclo 0 de 12%, mientras que la más desfavorable fue en el ciclo 6 con un 6%. La eficiencia de eliminación de DQO total fue mayor al lograrse valores de hasta 48% en el ciclo 0 y el 4, sin que la eficiencia descendiera por debajo del 42% que se obtuvo en el ciclo 2', es decir al utilizar el coagulante sin compensar el 30% de sulfato de aluminio grado reactivo.

Por lo que concierne al fósforo total se obtuvo una eficiencia promedio de eliminación de $22.8 \pm 2.3\%$ al utilizar el coagulante recuperado, mientras que la eficiencia al ensayar con el sulfato de aluminio grado reactivo (ciclo 0) fue de 11%, tal diferencia entre el uso del sulfato de aluminio grado reactivo y el coagulante recuperado, es provocada por la escasa diferencia entre las concentraciones remanentes en el efluente, pues 1 mg/L equivale prácticamente a un 10% de eficiencia de eliminación, por lo que es posible considerar que no existe una diferencia ostentosa entre el uso del sulfato de aluminio grado reactivo y la corriente de recuperado en la eliminación del fósforo total.

Para el caso del nitrógeno total la eficiencia promedio de eliminación fue de $21 \pm 3\%$, muy similar a la de 24% obtenida al usar el sulfato de aluminio grado reactivo, por lo que no existe un efecto significativo en el reciclado del coagulante recuperado sobre la eliminación del nitrógeno total.

En el caso de los sólidos suspendidos la mejor eficiencia de eliminación se presentó en el ciclo 4 con un 85%, y la menor en el ciclo 2' al ser 76%.

Por su parte, la turbiedad presentó las mejores eficiencias de eliminación en el ciclo 0 (77%) y durante el ciclo 4 (76%), sin embargo, en el ciclo 1 se registro una eficiencia de 57% la cual ya resulta muy alejada de 77% original del ciclo 0. Por lo que respecta a los demás ciclos de reciclado la diferencia en eficiencia de eliminación con respecto al ciclo 0 es de por más 11 unidades porcentuales, con excepción del ciclo 2' (16 unidades).

La eficiencia de eliminación de los diversos parámetros ensayados demuestra que el impacto de reciclar el sulfato de aluminio como coagulante al transcurso de los seis ciclos de la prueba es limitado y no representa una desventaja.

No obstante, las eficiencias de depuración del agua residual al utilizar el sulfato de aluminio grado reactivo fueron por lo general superiores a las logradas con el coagulante recuperado, y notoriamente mejores en el caso de la turbiedad.

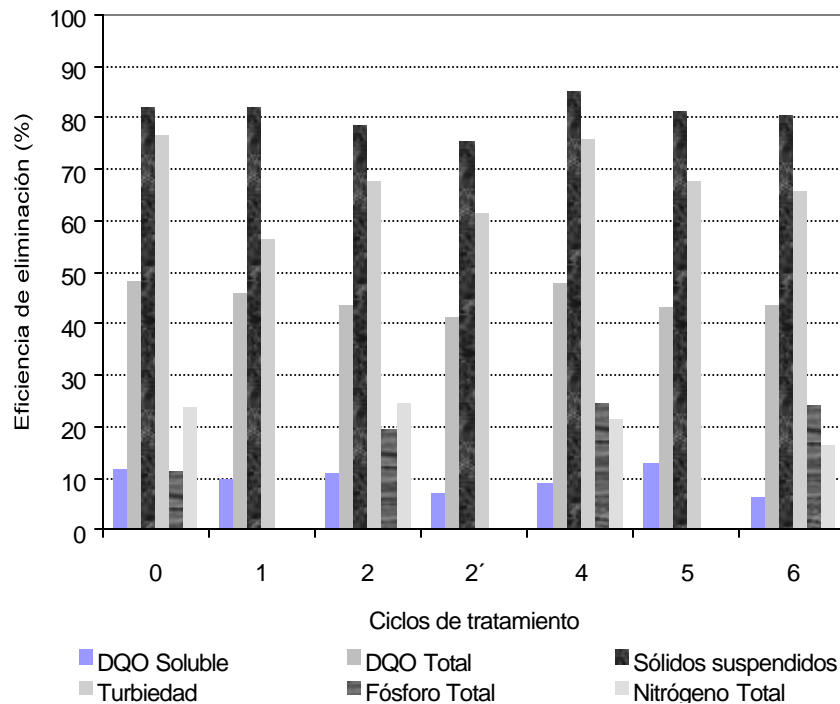


Figura 5. Eficiencias de eliminación de DQO (total y soluble), de sólidos suspendidos, turbiedad, fósforo total y nitrógeno total durante los seis ciclos de reciclado.

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

La concentración de aluminio inherente al agua residual es una condición importante en la recuperación de aluminio del lodo, pues éste se encuentra presente principalmente en su forma suspendida y es retirado del agua tratada durante el proceso de floculación-coagulación, por lo que se integra al lodo residual y no necesariamente este aluminio es posible disolverlo con el ácido sulfúrico. Es por esta razón que utilizar el criterio de extracciones sucesivas resulta más indicado para calcular la eficiencia con la que se recupera el aluminio del lodo. Con tal criterio se estableció que la eficiencia en la recuperación del aluminio es de 77%.

En lo que respecta al contenido de los sólidos totales en el lodo fue posible determinar que éstos tienen un importante papel en la extracción. Con un contenido de sólidos de 4.2% y un pH de 2.0 se logró alcanzar una relación de 2.0 moles de ácido/mol de Al^{3+} extraído.

Por lo que se refiere a la calidad del efluente que es posible lograr al reciclar el sulfato de aluminio en el proceso de tratamiento se determinó que no sufre variaciones significativas a través de seis ciclos de reciclado, e incluso se logran porcentajes de eliminación de 85% en sólidos suspendidos, 48% para la DQO y hasta 76% para turbiedad en el cuarto ciclo de reciclado. Por lo que respecta al fósforo total se logró una eficiencia de eliminación del 23% y de 21% para el nitrógeno total.

Por su eficiencia en la recuperación de coagulante y por la calidad del efluente alcanzada al reciclarlo, la recuperación del sulfato de aluminio es una alternativa tecnológica para los procesos fisicoquímicos, no obstante, por la complejidad de los procesos involucrados es recomendable su estudio en una planta piloto, para evaluar la respuesta del proceso en condiciones fuera del laboratorio y afinar costos de operación.

REFERENCIAS

- APHA; AWWA; WEF (1995). *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater*, 19ª edición, Estados Unidos de América.
- AWWA (1990). *Water quality and treatment*, McGraw-Hill, 4ª. Edición, Estados Unidos de América, p. 295.
- Barrios, J. A.; Jiménez, B.; Maya, C.; Salgado, G. (2000). Comparación de la estabilización alcalina y el tratamiento ácido para la destrucción de coliformes fecales y huevos de helmintos en lodos fisicoquímicos, *Segundo simposio internacional de tratamiento y reúso del agua, agua residual y residuos industriales*, México.
- Bishop, M. M.; Rolan, A. T.; Bailey, T. L.; Cornwell, D. A. (1987). Testing of alum recovery for solids reduction and reuse, *Journal AWWA*, Vol. 79, No.6, 76-83.
- CEM (1991). *Microwave sample preparation note*, Innovations in microwave technology, *App. Note: EN-1*.
- Chávez, A.; Jimenez, B. (2000). Determinación del efecto del gradiente y del tiempo agitación sobre la distribución del tamaño de partículas y del contenido de huevos de helminto en el agua residual, *Segundo simposio internacional de tratamiento y reúso del agua, agua residual y residuos industriales*, México.
- Committee Report (1978). Water treatment plant sludges - an update of the state of the art: part 1, *Journal AWWA*, Vol. 70, 498-503.
- Cornwell, D. A.; Zoltek, J. (1977). Recycling of alum used for phosphorus removal in domestic wastewater treatment, *Journal WPCF*, Vol. 49, No. 5, 600-612.
- Cornwell, D. A.; Bishop, M.; Gould, R.; Vandermeyden, C.; Environmental Engineering & Tech. (1987). *Handbook of practice water treatment plant waste management*, AWWA research foundation and AWWA, Estados Unidos de América.
- EPA (1994). *A Plain English Guide to the EPA, Part 503 Biosolids Rule*, WEF, Estados Unidos de América, 176.
- EPA (2000). *SW-846 Manual*, www.epa.gov.
- Hach company (1996). *DR./2010 spectrophotometer procedures manual*, Hach company, Estados Unidos de América.
- Hurtado, C. (1996). *Elección de un coagulante y un floculante para el tratamiento del agua del valle de México por un tratamiento primario avanzado*, Tesis de licenciatura en Ingeniería Química, Facultad de Química, UNAM, México.
- Masides, J.; Mata, J. (1986). The recovery of aluminium sulfate used as a coagulant in wastewater treatment, *Chemical water and wastewater treatment*, Schriftenreihe ISWW Karlsruhe BD 50, pp. 333-344.
- Masides, J.; Mata-Alvarez, J.; Soley, J. (1988). A feasibility study of alum recovery in wastewater treatment plants, *Wat. Res.*, Vol. 22, No. 4, 399-405.

- Masschelein, W. J.; Devleminck, R; Genot, J. (1985). The feasibility of coagulant recycling by alkaline reaction of aluminium hydroxide sludges, *Water Res.*, Vol. 19, No. 11, 1363-1368.
- Nilsson, Rolf; Jokinen Simo; Kemira Kemi Ab. (1997). *Method for the treatment of water treatment sludge*, Appl. No.: 564,212, 16/07/1994, U.S. Patent 005674402, 7/10/1997, Suecia.
- SEMARNAP (1997). *Norma Oficial Mexicana: NOM-001-ECOL-1996. Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales*, Diario Oficial de la Federación, México, 06-01-97, 68-85.
- Sengupta, A.; Shi, Bo. (1992). Selective Alum Recovery From Clarifier Sludge, *Journal AWWA*, Vol. 84, No. 1, 96-103.
- Sengupta, A.; Li, P.; Cumbal, L.; Gokhale, S. (1997). *Selective alum recovery from water treatment residuals*, AWWA research foundation and AWWA, Estados Unidos de América.
- Westerhoff, G. P.; Cornwell, D. A. (1978). A new approach to alum recovery, *Journal AWWA*, Vol. 70, No. 9-12, 709-714.