



Defensa de Tesi Doctoral de **Sara Johansson**

Taking advantage of autotrophic nitrogen removal: Potassium and phosphorus recovery from municipal wastewater



Directors: Dr Jesús Colprim, Dr Maël Rusalleda and Dr Bart Saerens

Monday 29th April 2019, 17:00h

Aula Magna de la Facultat de Ciències, Universitat de Girona

Abstract

Each year, millions of tons of mineral fertilizer are applied in agriculture. However, despite large losses on the way between field and plate, municipal wastewater is still a concentrate of the nutrients consumed by the society and a point source of nutrients to receiving water bodies. Conventional wastewater treatment has so far focused on the removal of nutrients to avoid detrimental environmental effects, but increasing awareness on the limited nature of the raw materials for mineral fertilizer is pushing for a shift from removal to recovery of nutrients. During the past decade, two technologies have been implemented for the treatment of digested sludge liquor from wastewater treatment plants, the so-called 'centrate': struvite precipitation for phosphorus removal and recovery, and partial nitrification-anammox (PNA) as an energy-efficient alternative for nitrogen removal. However, no one has fully explored how to couple them. [Sara Johansson's](#) PhD thesis, entitled "**Taking advantage of autotrophic nitrogen removal: Potassium and phosphorus recovery from municipal wastewater**", investigates two routes taking advantage of autotrophic PNA for the recovery of nutrient-rich products.

Route 1: Biologically induced precipitation occurring inside PNA granules - Unlike chemical precipitation of struvite, which is induced by addition of a magnesium source and where the pH is controlled either by CO₂ stripping through aeration or addition of a base, biologically induced precipitation is induced by pH and substrate gradients created by the physical and biochemical properties of the biomass. The researcher harvested granules with a high inorganic content in a lab-scale PNA reactor fed with centrate, and characterized their chemical composition. Analysis by emission spectroscopy showed that the granules had a phosphate content of 36 wt% P₂O₅, similar to that of phosphate rock, and a Ca/P ratio close to that of hydroxyapatite. Crystalline hydroxyapatite was confirmed by X-ray diffraction. Emission spectrometry further showed that the content of heavy metals complied with proposed EU limits for fertilizer, as well as requirements from the phosphorus industry. Furthermore, due to the high inorganic content of harvested granules, their removal does not interfere with demands for PNA sludge for inoculation purposes, nor with the bioactivity of the reactor, and harvest is easy due to gravitational settling. As the mineral forms without the addition of chemicals, this route represents a novel alternative to phosphorus recovery from wastewater.

Route 2: Recovery of potassium together with phosphorus in the form of potassium struvite - Precipitation of potassium struvite needs to be preceded by a nitrogen removal step, as ammonium has a negative effect on the formation of potassium struvite. In this thesis, PNA has proven to be a suitable technology for nitrogen removal from centrate. Lab- and pilot-scale PNA reactors removed up to 85% of ammonium, which allowed for potassium struvite formation. Co-precipitation of ammonium struvite resulted in the recovery of a multi-nutrient product containing all three macronutrients N, P and K. Besides, bicarbonate consumption by the autotrophic biomass reduced the alkalinity by up to 90%, which far surpasses the capacity for CO₂ stripping through aeration. PNA prior to struvite precipitation could therefore drastically lower alkali dosing for pH control. Although commonly growth-limiting in terrestrial ecosystems, potassium is not considered to contribute to eutrophication and is therefore, unlike phosphorus and nitrogen, not regulated at the European, nor at the national level. Consequently, the fate of potassium within wastewater treatment plants is not well-documented. A sampling campaign was conducted over the sludge line of a Bio-P plant, with the aim to map nutrient flows, especially potassium, in order to better understand where to best implement potassium recovery. Results showed that the three macronutrients take three distinctly different routes within the plant due to the characteristics of each compound. Potassium is a small ion that is easily leached; nitrogen can take many forms, including gaseous states; and phosphorus in the form of phosphate readily forms salts with a low solubility in water. Sara Johansson estimated that from the daily load, 80% of the incoming potassium leaves the plant with the effluent while 85% of incoming phosphorus ends up in the sludge fraction and exits the plant through the biosolids. Incoming nitrogen is to 80% removed in the biological step and leaves the plant as nitrogen gas. Finally, a solids mass balance was used to calculate the flow of centrate to 198 m³ d⁻¹ (<1% of the incoming flow to the plant) and a daily flow of 49 P-PO₄³⁻, 241 N-NH₄⁺ and 85 kg K⁺.

PNA today is successfully implemented as an energy-, carbon- and cost-efficient alternative for nitrogen removal in the treatment of centrate. This PhD strives to expand the view on what PNA granular sludge can do. The autotrophic nature of PNA sludge serves as a biological CO₂ stripper of high efficiency, while the biochemistry and physical properties of granular PNA sludge functions as a biological crystallizer. Therefore, taking advantage of autotrophic nitrogen removal can lead to both energy and chemicals savings while producing nutrient-rich compounds that can be returned to soils as fertilizer. It is thus undeniable that PNA can play an important role in the conversion of wastewater treatment plant into resource recovery facilities within the circular economy framework. Moreover, this thesis seeks to broaden the discussion on nutrient recovery beyond phosphorus and nitrogen, while raising awareness on the current heavy dependency on imported minerals for fertilizer production and advocating a more sustainable food production and consumption system. Carried out at UdG LEQUIA research group and Aquafin facilities in Belgium, the thesis is part of Marie Skłodowska Curie's Industrial Doctorate Training Network "[TreatRec](#)" (Horizon 2020, GA 642904). Thus, it was directed by **Dr Jesús Colprim** (UdG), **Dr Maël Ruscaleda** (currently, at Createch360) and **Dr Bart Saerens** (Aquafin). The defence, which is open to the public, will take place on Monday 29th April at UdG Faculty of Sciences.

Resum

Cada any s'apliquen milions de tones de fertilitzant mineral als sòls agrícoles. Tanmateix, tot i les grans pèrdues que es produeixen entre "el camp i el plat", l'aigua residual municipal encara és un concentrat dels nutrients consumits per la societat i a la vegada una font de nutrients per al medi aquàtic receptor. Fins ara, les depuradores convencionals s'han centrat en eliminar els nutrients per evitar els seus efectes nocius sobre el medi ambient. La creixent consciència sobre la naturalesa finita de la matèria primera per a fabricar fertilitzants està afavorint que es substitueixi l'eliminació per la recuperació. En la darrera dècada s'han implementat dues tecnologies per al tractament del licor resultant del fang digerit de depuradores, el "centrat": la precipitació de fòsfor en forma d'estruvita i la nitrificació parcial-anammox (PNA) com una alternativa eficient energèticament per a l'eliminació de nitrogen. No obstant això, ningú ha explorat l'acoblament de totes dues. La tesi doctoral de [Sara Johansson](#) titulada "Taking advantage of autotrophic nitrogen removal: Potassium and phosphorus recovery from municipal wastewater", investiga ambdues rutes per aprofitar la PNA autotròfica per a la recuperació de productes rics en nutrients.

Ruta 1: Precipitació induïda biològicament en els grànuls PNA – Contràriament a la precipitació química d'estruvita, que s'indueix per addició d'una font de magnesi i controlant el pH amb stripping de CO₂ per aeració o a través de l'addició d'una base, aquest procés és induït per gradients de pH i substrat creats per les propietats físiques i químiques de la biomassa. La investigadora va cultivar grànuls amb un alt contingut de matèria inorgànica en un reactor PNA d'escala laboratori alimentat per centrat i el va caracteritzar químicament. L'anàlisi espectroscòpic va determinar que els grànuls tenien un contingut de 36% de P₂O₅, similar al de la roca de fosfat, i un rati Ca/P proper al de la hidroxiapatita. La presència d'hidroxiapatita cristal·lina es va confirmar per difracció de raigs X. L'espectrometria va determinar que el contingut en metalls pesants complia amb els límits de la Unió Europea per a fertilitzants, a més dels requisits per a la indústria del fòsfor. A més a més, degut a l'alt contingut de matèria inorgànica dels grànuls cultivats, la seva eliminació no interfereix ni amb les demandes de PNA del fang per a la inoculació ni amb la bio-activitat del reactor; i el cultiu és fàcil degut a la decantació gravitacional. Com que el mineral es forma sense l'addició de productes químics, aquesta ruta representa una alternativa innovadora per a recuperar fòsfor d'aigua residual.

Ruta 2: Recuperació de potassi fòsfor en forma d'estruvita potàssica – La precipitació d'estruvita potàssica ha d'estar precedida per una fase d'eliminació del nitrogen, ja que l'amoni té un efecte negatiu en la formació d'estruvita potàssica. En aquesta tesi s'ha demostrat que el procés PNA és adequat per a l'eliminació del nitrogen del centrat. Reactors a escala laboratori i planta pilot varen eliminar fins a un 85% d'amoni, la qual cosa va permetre la formació d'estruvita potàssica. En la co-precipitació d'estruvita amònica es va recuperar un producte multi-nutrient que contenia N, P i K. A banda, el consum de bicarbonat per la biomassa autotròfica va reduir l'alcalinitat en un 90%, la qual cosa supera amb escreix la capacitat d'*stripping* del CO₂ per aeració. Així, el procés PNA previ a la precipitació d'estruvita pot reduir dràsticament la dosi d'òxid de calci necessària per a controlar el pH. Malgrat que el potassi normalment és un factor de creixement limitant en ecosistemes terrestres, no contribueix a l'eutrofització i, per tant, a diferència del fòsfor i el nitrogen, no està regulat ni a nivell europeu ni nacional. De resultes, el destí del potassi en depuradores no està ben documentat. En la tesi també es va dur a terme una campanya de mostreig de la línia de fangs d'una planta Bio-P amb l'objectiu de fer un *mapping* del flux de nutrients, especialment de potassi, i determinar on és millor d'implementar processos de recuperació. Els resultats indiquen que els tres macronutrients segueixen rutes diferents dintre de la planta. El potassi és un ió petit i es lixiviat amb facilitat; el nitrogen pot agafar formes diverses, incloent estats gasosos; i el fòsfor en forma de fosfat té baixa solubilitat en aigua. Sara Johansson ha estimat que un 80% de la càrrega diària d'entrada de potassi abandona la planta en l'efluent, mentre que un 85% del fòsfor d'entrada acaba en la fracció de fangs i surt de la planta a través dels biosòlids. Pel que fa al nitrogen, un 80% s'elimina en la fase biològica en forma de nitrogen gas. Finalment, es va realitzar un balanç de masses dels sòlids per calcular el flux de centrat de 198 m³ d⁻¹ (<1% del fluxe d'entrada de la planta) i un fluxe diari de 49 P-PO₄³⁻, 241 N-NH₄⁺ i 85 kg K⁺.

Actualment el procés PNA s'implementa amb èxit com una alternativa d'eliminació de nitrogen del centrat eficient des del punt de vista econòmic, energètic i de petjada de carboni. Aquesta tesi doctoral vol ampliar la perspectiva sobre les possibilitats del procés PNA en depuradores. Així, la naturalesa autotròfica del procés en fangs fa que l'*stripping* biològic del CO₂ tingui una eficiència alta, mentre que les propietats fisicoquímiques del fang granular indueixen la cristallització biològica. Per tant, l'eliminació autotròfica del nitrogen pot comportar estalvis d'energia i productes químics a la vegada que produir compostos rics en nutrients que poden ser retornats al sòl com a fertilitzant. No es pot negar, doncs, que el procés PNA pot contribuir a convertir les depuradores en biorefineries en el marc de l'economia circular. A més, aquesta tesi també vol ampliar la discussió sobre la recuperació de nutrients més enllà del fòsfor i el nitrogen, i fer créixer la consciència sobre la dependència de la importació de minerals per fabricar fertilitzants i contribuir a un sistema de producció i consum d'aliments molt més sostenible. La tesi s'ha desenvolupat al grup de recerca LEQUIA de la UdG i a les instal·lacions de l'empresa Aquafin (Bèlgica) en el marc de la xarxa europea de doctorats industrials Marie Skłodowska Curie "[TreatRec](#)" (Horizon 2020, GA 642904). Així, va ser dirigida pels **Drs Jesús Colprim** (UdG), **Maël Rusalleda** (actualment a l'empresa Createch360) i **Bart Saerens** (Aquafin). La defensa, que és pública, tindrà lloc el Dilluns 29 d'abril a la Facultat de Ciències de la UdG.

Resumen

Cada año se aplican millones de toneladas de fertilizantes minerales en suelos agrícolas. Sin embargo, a pesar de las grandes pérdidas entre “el campo y el plato”, el agua residual municipal aún es un concentrado de los nutrientes consumidos por la sociedad y a la vez una fuente de nutrientes para el medio acuático receptor. Hasta la fecha, las depuradoras convencionales se han centrado en eliminar los nutrientes para evitar su impacto nocivo sobre el medio ambiente. La creciente concienciación sobre la naturaleza finita de la materia prima para fabricar fertilizantes está favoreciendo la sustitución de la eliminación por la recuperación. En la última década se han implantado dos tecnologías para el tratamiento del licor resultante del fango digerido de depuradoras, el “centrado”: la precipitación de fósforo en forma de estruvita y la nitrificación parcial anammox (PNA) como alternativa eficiente energéticamente para eliminar nitrógeno. No obstante, nadie ha explorado el acoplamiento de ambas. La tesis doctoral de [Sara Johansson](#) titulada “**Taking advantage of autotrophic nitrogen removal: Potassium and phosphorus recovery from municipal wastewater**”, investiga las dos rutas para aprovechar la PNA autotrófica para recuperar productos ricos en nutrientes.

Ruta 1: Precipitación inducida biológicamente en los gránulos PNA – Contrariamente a la precipitación química de estruvita, inducida por adición de una fuente de magnesio y controlando el pH con *stripping* de CO₂ por aireación a través de la adición de una base, este proceso es inducido por gradientes de pH y de sustrato creados por las propiedades fisicoquímicas de la biomasa. La investigadora cultivó gránulos con un alto contenido de materia inorgánica en un reactor PNA a escala laboratorio con centrado y lo caracterizó químicamente. El análisis espectroscópico determinó que los gránulos tenían un contenido del 36% de P₂O₅, similar al de la roca de fosfato y un ratio de Ca/P cercano al de la hidroxiapatita. La hidroxiapatita cristalina se confirmó por difracción de rayos X. La espectrometría determinó que el contenido en metales pesados cumple con los límites de la Unión Europea para fertilizantes y con los requisitos de la industria del fósforo. Además, debido al alto contenido de materia inorgánica de los gránulos cultivados, su eliminación no interfiere ni con las demandas de PNA del fango para la inoculación ni con la bioactividad del reactor; y el cultivo es favorecido por la decantación gravitacional. Puesto que el mineral se forma sin adición de productos químicos, esta ruta es una alternativa innovadora de recuperación de fósforo de agua residual.

Ruta 2: Recuperación de potasio y fósforo en forma de estruvita potásica – La precipitación de estruvita potásica debe ir precedida de una fase de eliminación del nitrógeno, ya que el amonio tiene un efecto negativo en la formación de estruvita potásica. En esta tesis se ha demostrado que el proceso PNA es adecuado para la eliminación del nitrógeno del centrado. Reactores a escala laboratorio y planta piloto eliminaron hasta un 85% de amonio, permitiendo la formación de estruvita potásica. En la co-precipitación de estruvita amónica se recuperó un producto multinutriente con N, P y K. El consumo de bicarbonato para la biomasa autotrófica redujo la alcalinidad en un 90%, superando con creces la capacidad de *stripping* del CO₂ por aireación. Así, el proceso PNA previo a la precipitación de estruvita puede reducir drásticamente la dosis de álcali necesaria para controlar el pH. A pesar de que el potasio normalmente es un factor de crecimiento limitante en ecosistemas terrestres, no contribuye a la eutrofización y, por lo tanto, a diferencia del P y del N, no está regulado ni a nivel europeo ni nacional. Por ello el destino del potasio en depuradoras no está bien documentado. En la tesis también se llevó a cabo una campaña de muestreo de la línea de fangos de una planta Bio-P para hacer un *mapping* del flujo de nutrientes, especialmente de potasio, y determinar dónde es mejor implementar procesos de recuperación. Los resultados indican que los tres macronutrientes siguen rutas distintas dentro de la planta. El K es un catión pequeño y se lixivia con facilidad; el N adopta formas diferentes, incluyendo estados gaseosos; y el P tiene baja solubilidad en agua. Sara Johansson ha estimado que un 80% de la carga diaria de entrada de K abandona la planta en el efluente, mientras que un 85% del P de entrada acaba en la fracción de fangos y abandona la planta a través de los biosólidos. En cuanto al N, un 80% se elimina en la fase biológica en forma de nitrógeno gas. Finalmente, se realizó un balance de masas de los sólidos para calcular el flujo de centrado de 198 m³ d⁻¹ (<1% del flujo de entrada de la planta) y un flujo diario de 49 P-PO₄³⁻, 241 N-NH₄⁺ i 85 kg K⁺.

Actualmente el proceso PNA se implementa con éxito como una alternativa de eliminación del nitrógeno del centrado eficiente desde un punto de vista económico, energético y de huella de carbono. Esta tesis doctoral quiere ampliar la perspectiva sobre las posibilidades del proceso PNA en depuradoras. Así, la naturaleza autotrófica del proceso en fangos incrementa la eficiencia del *stripping* del CO₂, mientras que las propiedades fisicoquímicas del fango granular inducen la cristalización biológica. Por lo tanto, la eliminación autotrófica del nitrógeno puede comportar ahorros de energía y productos químicos a la vez que producir compuestos ricos en nutrientes que pueden ser retornados al suelo como fertilizante. No se puede negar, pues, que el proceso PNA puede contribuir a convertir las depuradoras en biorefinerías en el marco de la economía circular. La tesis también persigue ampliar la discusión sobre la recuperación de nutrientes más allá del fósforo y del nitrógeno, y hacer crecer la concienciación sobre la dependencia de la importación de minerales para fabricar fertilizantes y contribuir a un sistema de producción y de consumo de alimentos mucho más sostenible. La tesis se ha desarrollado en el grupo de investigación LEQUIA de la UdG y en las instalaciones de la empresa Aquafin (Bélgica) en el marco de la red europea de doctorados industriales Marie Skłodowska Curie “[TreatRec](#)” (Horizon 2020, GA 642904). Así, ha sido dirigida por los Drs **Jesús Colprim** (UdG), **Maël Ruscaleda** (actualmente en la empresa Createch360) y **Bart Saerens** (Aquafin). La defensa, que es pública, tendrá lugar el lunes 29 de abril en la Facultad de Ciencias de la UdG.