

DISS. ETH Nr. 18134

Phosphorus recovery from source-separated urine through the precipitation of struvite

A dissertation submitted to the  
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZURICH

For the degree of  
Doctor of Technical Sciences

Presented by Mariska Ronteltap  
MSc Environmental Engineering, Wageningen University  
born 24.09.1976  
citizen of The Netherlands

accepted on the recommendation of  
Prof. Dr. Willi Gujer, examiner  
Dr. Max Maurer, co-examiner  
Prof. Dr. Bernhard Wehrli, co-examiner

2009

# Abstract

---

## Background and Objectives

Domestic wastewater is built up of several components. One of the smallest components in terms of volume is urine, making up for less than 1% of the total wastewater stream. Despite this small volume, urine is a significant contributor of nutrients: it contains 85–90% nitrogen, 50–80% phosphorus, and 80–90% potassium excreted by humans. This aspect offers the opportunity to extract the nutrients and make them available for recovery and reuse. The project Novaquatis, within which this research was carried out, took up this opportunity as its starting point. NOVAQUATIS was a transdisciplinary research project concerned with urine source separation as a new element in wastewater management. In 2008, it won the “td-net award for transdisciplinary research” from the Swiss Academies of Arts and Sciences.

## Aim of the thesis

This thesis focuses on the recovery of phosphorus from urine. It aims at providing insight into struvite precipitation as a method to sustainably remove phosphorus from urine. The main scientific contribution to wastewater treatment and phosphorus removal is threefold. First, it provides insights into the thermodynamic aspects of struvite precipitation and develops the necessary tools to conduct calculations within the complexity of the urine matrix. Second, it examines the fate of pharmaceuticals, hormones and heavy metals during struvite precipitation. Third, by assessing how process parameters affect phosphorus removal efficiency and crystal growth, it provides insights that will be of help for practical implementation.

## Methodology

With urine diversion toilets (NoMix toilets) installed on the premises of EAWAG, urine was collected and stored. This urine was used for various batch and continuous experiments on lab scale. Also artificial urine was applied. Two different programs for chemical equilibrium modelling were applied to model different set-ups, to determine speciation and to estimate several parameters within the struvite separation system.

## Thermodynamic Aspects of Struvite Precipitation

Struvite is a white crystalline powder, consisting of equimolar amounts of ammonium, magnesium and phosphate and 6 hydration molecules ( $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). It precipitates spontaneously in hydrolysed urine, which has an elevated pH of 9. Addition of magnesium causes struvite precipitation, leading to a phosphorus removal of up to 99 %. The solubility of struvite in urine was determined with laboratory experiments and thermodynamic modelling. For struvite in urine, a standard solubility product of  $10^{-13.26 \pm 0.057}$  at 25 °C and a struvite formation enthalpy of 22.6 ( $\pm 1.1$ ) kJ/mol was determined. As the ionic strength is high, special care has to be taken regarding the method to approximate the activity factor and the speciation. From our data, we identified that the Davies approximation with the two constants  $A=0.509$  and  $B=0.3$  agreed best with our laboratory results.

For practical purposes, a unique conditional solubility product  $K_s^{\text{cond}} = [\text{Mg}_{\text{aq}}] \cdot [\text{NH}_4^+ + \text{NH}_3] \cdot [\text{P}_{\text{ortho}}] = 10^{-7.57} \text{ M}^3$  was derived to calculate struvite solubility in urine at 25 °C, pH = 9.0 and ionic strength  $I = 0.4 \text{ M}$  directly from measured concentrations.

### **The fate of pharmaceuticals, hormones and heavy metals**

If struvite is to be applied as a fertiliser product in agriculture, detailed knowledge is needed on the risk of introducing micropollutants from urine into the food production stream. In order to test the uptake potential, urine was spiked with hormones and non-ionic, acidic and basic pharmaceuticals. Hormones and pharmaceuticals remain in solution for more than 98%. Compared to applying urine directly, struvite as a phosphate recovery product from human urine can significantly reduce the hazard potential of pharmaceuticals and estrogens.

Although the daily intake of heavy metals per person is limited, some metals can be measured in the urine produced at the sampling location. However, heavy metals in struvite precipitated from normal stored urine could not be detected. Thermodynamic modelling revealed low or very low equilibrium solute concentrations for cadmium, cobalt, chromium, copper, nickel and lead. Experiments confirmed cadmium, copper and lead carbonate and hydroxide precipitation upon metal addition in stored urine. Most of the metals present in urine will precipitate in the storage tank due to the hydrolysis taking place there. For all metals considered, the maximum specific metal concentrations per gram phosphate or nitrogen showed to be typically several orders of magnitudes lower in urine than in commercially available fertilisers and manure.

### **Optimisation of struvite particle size**

In order to enable the recovery of phosphorus from urine on a larger scale, this thesis investigated the effect of varying the process parameters pH, temperature, stirrer type and filtration on phosphorus removal efficiency and average crystal size. Struvite crystallisation in a continuously fed and stirred tank reactor was also tested, and was shown to be a suitable technology to remove and reuse phosphorus from fully hydrolysed urine.

Struvite formation from hydrolysed urine starts with instantaneous spontaneous nucleation. The nuclei develop into crystals. Their size stays relatively limited due to the typical high pH conditions in hydrolysed urine (between 36 and 136  $\mu\text{m}$ ). The factors pH, temperature and mixing have an effect on the degree of supersaturation and therefore are of influence on average crystal size. Minimal solubility is between pH 9 and 10, where a crystal size of 92  $\mu\text{m}$  is reached. Due to the negative effects for maximum phosphorus removal and recovery, dilution of urine with tap water should be avoided.

### **Conclusions and Outlook**

Struvite precipitation was shown to be a robust and effective method to recover phosphorus from urine, a concentrated wastewater stream. The product does not form a hazard for public health with respect to heavy metals and micropollutants. Whether we can and are allowed to reuse the phosphorus recovered as struvite in the agricultural production chain remains an issue to be further investigated.

# Zusammenfassung

---

## Einleitung

Häusliches Abwasser ist aus mehreren Einzelkomponenten zusammengesetzt. Mit einem Anteil von weniger als 1 % stellt Urin eine der kleinsten Komponenten des gesamten Abwasservolumens dar. Trotz dieses geringen Volumens trägt Urin einen bedeutenden Anteil an Nährstoffen bei. So enthält Urin 85–90% des vom Menschen ausgeschiedenen Stickstoffs, 50–80% des Phosphors und 80–90% des Kaliums. Diese Gegebenheit stellt eine gute Möglichkeit dar, um Nährstoffe aus dem Abwasserstrom zu extrahieren und sie für die Rückgewinnung und Wiederverwendung verfügbar zu machen. Diese Möglichkeit war der Ausgangspunkt des Projektes Novaquatis, innerhalb dessen diese Forschungsarbeit durchgeführt wurde. Novaquatis ist ein transdisziplinäres Forschungsprojekt, welches sich mit der Urinseparierung als neues Element der Siedlungswasserwirtschaft beschäftigt.

## Ziel der Arbeit

Der Fokus dieser Arbeit liegt auf der Rückgewinnung von Phosphor aus Urin. Zielsetzung ist die Bereitstellung von Erkenntnissen über die Ausfällung von Struvit, als eine Methode der nachhaltigen Entfernung von Phosphor aus Urin. Der wesentliche wissenschaftliche Beitrag zur Abwasserreinigung und zur Eliminierung von Phosphor kann in drei Bereiche aufgeteilt werden: Erstens werden Erkenntnisse zu thermodynamischen Aspekten der Fällung von Struvit aufgezeigt, und die notwendigen Werkzeuge zur genauen Berechnung innerhalb der komplexen Urin-Matrix entwickelt.

Zweitens werden die Rückstände von Arzneimitteln, Hormonen und Schwermetallen während der Fällung von Struvit untersucht. Drittens werden durch die Beurteilung der Einflüsse von Prozessparametern auf die Wirksamkeit der Phosphoreliminierung und des Kristallwachstums, Richtlinien für die praktische Anwendung bereitgestellt.

## Methodik

Mit Hilfe von Urin separierenden Toiletten (NoMix toilets) in den Gebäuden der EAWAG wurde Urin gesammelt und gespeichert. Dieser Urin wurde für verschiedene Batch-Versuche und kontinuierliche Versuche im Labormaßstab verwendet. Chemische Gleichgewichtmodellierungen wurden durchgeführt, um verschiedene Messanordnungen zu modellieren, Komplexbildungen zu ermitteln und um einzelne Parameter innerhalb des Struvit ausfällung abzuschätzen.

## Thermodynamische Aspekte der Fällung von Struvit

Struvit ist ein weißes kristallines Pulver, bestehend aus äquimolaren Anteilen von Ammonium, Magnesium und Phosphat, sowie 6 Anteilen an Kristallwasser ( $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). In hydrolisiertem Urin fällt es bei Anwesenheit von Ammonium und einem erhöhten pH-Wert von 9 spontan aus. Eine Zugabe von Magnesium führt zu einer Fällung von Struvit mit einer Phosphor Beseitigung von bis zu 99 %. Die Löslichkeit von Struvit in Urin wurde mittels Laborexperimenten und thermodynamischer Modellierung ermittelt. Für Struvit in Urin wurden ein Löslichkeitsprodukt von  $10^{-13.26 \pm 0.057}$  bei 25 °C und eine Bildungsenthalpie von  $22.6(\pm 1.1)$  kJ / mol ermittelt. Aufgrund der hohen Ionenstärke muss besonderes Augenmerk auf die Methodik gelegt werden, um den Aktivitätsfaktor und die Artenbildung anzunähern. Basierend auf unserer Datenlage konnten wir die Davies-Approximation

mit den zwei Konstanten  $A=0.509$  und  $B=0.3$  als beste Anpassung an unsere Laborergebnisse identifizieren.

Für die praktische Anwendung wurde ein eindeutig bedingtes Löslichkeitsprodukt  $K_s^{\text{cond}} = [\text{Mg}_{\text{aq}}] \cdot [\text{NH}_4^+ + \text{NH}_3] \cdot [\text{P}_{\text{ortho}}] = 10^{-7.57} \text{ M}^3$  direkt aus den gemessenen Konzentrationen abgeleitet, um die Löslichkeit von Struvit in Urin bei einer Temperatur von  $25^\circ\text{C}$ , einem pH-Wert von 9 und einer Ionenstärke von  $I = 0.4\text{M}$  zu berechnen.

### **Der Verbleib von Arzneimitteln, Hormonen und Schwermetallen**

Für den Fall der Wiederverwendung von Struvit als Düngemittel für die Landwirtschaft wurde das Risiko einer Zuführung von Mikroverunreinigungen aus Urin in die Nahrungskette untersucht. Urin wurde angereichert mit Hormonen und nichtionischen, sauren und basischen Arzneimitteln: Hormone und Arzneimittel verbleiben zu mehr als 98% in Lösung. Struvit als ein Produkt zur Phosphatrückgewinnung aus menschlichem Urin kann erheblich das Gefahrenpotential von Arzneimitteln und Östrogenen verringern. Obwohl die Aufnahme von Schwermetallen pro Person und Tag gering ist, können manche Metalle im Urin an der Probenentnahmestelle gemessen werden. Allerdings konnten keine Schwermetalle im Struvit produziert aus normal aufbewahrtm Urin nachgewiesen werden. Die thermodynamische Modellierung ergab geringe bis sehr geringe Lösungsgleichgewichte für Cadmium, Kobalt, Chrom, Kupfer, Nickel und Blei. Experimente bestätigten Carbonat und Hydroxid Niederschläge für Cadmium, Kupfer und Blei nach Zugabe der Metalle in aufbewahrtm Urin. Der größte Teil der im Urin vorhandenen Metalle fällt aufgrund der im Sammelbehälter stattfindenden Hydrolyse aus. Für Urin ist, im Falle aller betrachteten Metalle, die maximale spezifische Metallkonzentration pro Gramm Phosphat oder Stickstoff normalerweise mehrere Größenordnungen geringer als in handelsüblich erhältlichen Düngemitteln.

### **Prozessoptimierung**

Um die Rückgewinnung von Phosphor aus Urin im größeren Maßstab zu ermöglichen wurden in dieser Arbeit die Effekte veränderter Prozessparameter wie pH-Wert, Temperatur, Filtration und Rührertyp auf die Phosphorabtrennleistung und mittlere Kristallgröße untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass die Kristallisation von Struvit in einem Ausschwemmreaktor eine geeignete Technologie darstellt, um Phosphor aus vollständig hydrolysiertem Urin zu entfernen und wiederzuverwenden.

Generell ist die Struvitkristallisation spontan und unmittelbar. Die Kristallisationskeime entwickeln sich zu relativ homogenen und kleinen Kristallen ( $36 - 136\mu\text{m}$ ), was vor allem auf die hohen pH-Werte in hydrolysiertem Urin zurückzuführen ist. Faktoren, die die mittlere Kristallgröße beeinflussen sind vor allem diejenigen, die einen Effekt auf den Übersättigungsgrad von Struvit haben. Minimale Löslichkeit wurde zwischen pH 9 und 10 festgestellt, wo eine Partikelgröße von  $92\mu\text{m}$  gefunden wurde. Die Verdünnung von Urin mit Trinkwasser soll unbedingt vermieden werden, da diese damit die maximale Phosphorrückgewinnung verringern würde.

### **Schlussfolgerungen**

Es konnte gezeigt werden, dass die Fällung mit Struvit eine robuste und effektive Methode darstellt, um Phosphor aus einem konzentrierten Abwasserstrom zurückzugewinnen. Ob der als Struvit zurückgewonnenene Phosphor in der landwirtschaftlichen Produktionskette wiederverwendet werden kann und darf, bleibt eine Frage weiterer Untersuchungen.