

República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI 0616133-2 A2**

(22) Data de Depósito: 20/09/2006
(43) Data da Publicação: 26/12/2012
(RPI 2190)



(51) *Int.Cl.:*
C02F 3/12
C02F 3/30
C02F 3/00

(54) **Título:** MÉTODO PARA O TRATAMENTO DE ÁGUA DE DESPEJO CONTENDO AMÔNIO

(30) **Prioridade Unionista:** 20/09/2005 AT A 1550/2005

(73) **Titular(es):** UNIVERSITÄT INNSBRUCK INSTITUT FÜR UMWELTECHNIK

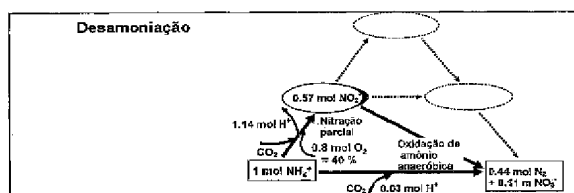
(72) **Inventor(es):** BERNHARD WETT

(74) **Procurador(es):** Momsen, Leonardos & CIA.

(86) **Pedido Internacional:** PCT AT2006000384 de 20/09/2006

(87) **Publicação Internacional:** WO 2007/033393 de 29/03/2007

(57) **Resumo:** MÉTODO PARA O TRATAMENTO DE ÁGUA DE DESPEJO CONTENDO AMÔNIO. A invenção refere-se a um método para tratar água de despejo contendo amônio por meio de um sistema de lama único em um reator SBR, em que amônio é convertido em nitrito em uma primeira reação e amônio e nitrito são convertidos em nitrogênio molecular em uma segunda reação realizada em paralelo, com a concentração de oxigênio no reator sendo mantida em um nível baixo. Um método robusto é alcançado pelo fato de que o valor de pH do sistema é controlado e mantido em um valor alvo por aeração intermitente controlada, com a faixa de flutuação do valor de pH sendo até 0,05 no máximo, e preferivelmente 0,02 no máximo, e a concentração de O_2 sendo mantida entre 0,2 e 0,4 mg/l, e preferivelmente entre 0,25 e 0,35 mg/l.



“MÉTODO PARA O TRATAMENTO DE ÁGUA DE DESPEJO CONTENDO AMÔNIO”

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

5 A presente invenção refere-se a um método para tratar água de rejeito contendo amônio por meio de um sistema de lama único em um reator SBR, em que amônio é convertido em nitrito em uma primeira reação, e amônio e nitrito são convertidos em nitrogênio molecular em uma segunda reação realizada em paralelo, com na concentração de oxigênio no reator sendo mantida em um nível baixo.

10 Em instalações de molde convencionais, amônio é convertido em nitrogênio pela execução de duas etapas de oxidação, em que nitrogênio é primeiramente convertido em nitrito e subseqüentemente em nitrato (nitração), onde nitratos gerados são reduzidos em um processo de redução em duas etapas primeiramente em nitrito e subseqüentemente em nitrogênio
15 molecular (desnitração). Dependendo do método empregado, nitração e desnitração podem ser realizadas no mesmo reator, uma após a outra, ou nelas podem ser realizadas em diferentes reatores.

É sabido que, ao invés de nitração e desnitração completas, é preferível, do ponto de vista de efetividade de energia, se usar um processo
20 em que o nitrito inicialmente gerado não é também oxidado para nitrato, mas é diretamente reduzido para nitrogênio. Nitração e desnitração, assim, ocorrem alternativamente ou simultaneamente. A dificuldade neste metabolismo de nitrogênio eficiente em energia fica em uma supressão estável da segunda etapa de oxidação de nitrito para nitrato. Sob condições
25 prevalentes em instalações de molde para o tratamento de água de despejo "normal", i.e., água de despejo comum ou industrial, microorganismos oxidantes de nitrito mostram maior crescimento e maiores taxas de reação do que microorganismos oxidantes de amônio. Por esta razão, nitrito vai ocorrer como um produto intermediário. Altas temperaturas, altas concentrações de

amônia e baixas concentrações de oxigênio são, contudo, fatores que influenciam a prevalência da primeira etapa de oxidação sobre a segunda. Tais métodos, e também o método da presente invenção, são, portanto, principalmente adequados para o tratamento biológico de água de rejeito com

5 alto teor de amônio, tal como água de processo, filtração de aterro ou adubo líquido de fazendas de porcos. Água de rejeito deste tipo tem alta concentração de amônio e geralmente ocorre em temperaturas relativamente altas.

Na EP 0 826 639 A, um método é descrito que amplamente

10 evita a segunda etapa de oxidação. Em um quimiostato, isto é, um reator sem retenção de lama, a idade da lama é ajustada de tal forma que microorganismos oxidantes de amônio ainda possam se desenvolver enquanto que microorganismos oxidantes de nitrito são eliminados.

Por outra modificação, o processo descrito acima pode ser

15 melhorado para ser ainda mais eficiente em energia. Parte do amônio é oxidado para nitrito e a parte restante é convertida em nitrogênio usando o nitrito gerado. Na literatura, este processo é conhecido como um processo anammox.

Da Patente U.S. 6.383.390, um método é conhecido que usa

20 este caminho de reação eficiente em energia. A nitratação parcial é realizada em um primeiro reator e subsequente a conversão em nitrogênio por microorganismos anammox é realizada em um segundo reator.

Da WO 00/05176, é também sabido que ambas as reações ocorrem simultaneamente em um ou no mesmo reator.

25 É uma característica comum de todos os métodos conhecidos que nenhuma implementação em escala industrial confiável tenha sido documentada ainda. A razão para isto reside no fato de que os microorganismos que oxidam amônio anaerobicamente (ou reduzem nitrito auto-troficamente) são irreversivelmente inibidos por concentrações de nitrito

relativamente baixas. Devido à taxa de crescimento extremamente baixa destes microorganismos, mesmo flutuações relativamente pequenas nas condições de reação podem causar distúrbios graves do processo. A diminuição do teor de oxigênio não vai resolver estes problemas.

5 É fornecido pela presente invenção que o valor do pH do sistema é controlado e mantido em um valor alvo por aeração intermitente controlada, a faixa de flutuação do valor de pH fica no máximo em 0,05, e, preferivelmente, 0,02 no máximo, e a concentração de O_2 sendo mantida entre 0,2 e 0,4 mg/l, e preferivelmente entre 0,25 e 0,35 mg/l.

10 É sabido que o valor de pH pode ser influenciado por aeração, i.e., que o valor do pH pode ser controlado tornando-se a aeração dependente do valor do pH. A EP 0 872 451 A descreve isto, por exemplo, para um processo diferente do processo da presente invenção.

Essencial para a presente invenção é a verificação de que o
15 valor de pH deve ser controlado dentro de uma faixa muito estreita, e que, ao mesmo tempo, a concentração de oxigênio deve ser mantida em um nível baixo e bem definido, e que é além disso necessário que a aeração seja intermitente. Isto vai fazer com que a formação de nitrito domine a redução de nitrito durante o intervalo de aeração, enquanto que a redução de nitrito
20 predomina durante a pausa da aeração. Como uma liberação de íons H^+ (fig. C) acompanha a formação de nitrito e a ligação de íons H^+ ocorre com a redução de nitrito, a concentração de nitrito máxima no reator pode ser determinada pelo ajuste do intervalo de controle de pH. Pela escolha de um baixo valor limitante para oxigênio durante a redução de nitrito simultânea
25 com intervalo de aeração é possível, e o acionamento e desligamento muito freqüentes da aeração são evitados.

Surpreendentemente, foi verificado que, sob as condições descritas acima, um processo estável pode ser alcançado, em que degradações devidas à inibição de oxidantes de amônio anaeróbicos por nitrito são

amplamente evitadas. O sistema é robusto sob flutuações do teor de amônio da água de despejo que entra. Como mencionado acima, o método é realizado como um processo de etapa única, i.e., um sistema de lama único em uma instalação SBR. Em comparação com métodos de nitrificação / desnitrificação convencionais, a quantidade de oxigênio requerido para converter amônio em nitrogênio pode ser reduzida estequiometricamente em 60%. A quantidade requerida de carbono orgânico pode ainda ser reduzida em quase 90%.

É particularmente vantajoso se a fase de reação for seguida por uma fase de remoção de amônia, na qual o valor de pH é diminuído. Durante a fase de reação, a concentração de amônia deve ser tão alta quanto possível, i.e., uma alta concentração de amônio deve estar presente em um valor de pH relativamente alto de cerca de 7,3. Este vai inibir a oxidação de nitrito. Por outro lado, a concentração de amônio no fluxo externo de água de despejo tratada deve ser tão baixa quando possível. Isto pode ser alcançado pela diminuição do valor de pH em uma fase de remoção de amônia subsequente, em que um valor de pH diminuído por 0,1 a 0,3 é ajustada. A alcalinidade disponível vai assim ser usada para nitrificação. A duração da fase de remoção de amônia pode perfazer até cerca de 5 a 25% da duração da fase de reação.

Alternativamente, uma fase de remoção de amônia pode seguir a fase de reação, na qual aeração de bolha é fornecida sem mudar o intervalo de controle de pH. Desta forma, a remoção de CO₂ é intensificada, por meio do que a alcalinidade disponível é também empregada para nitrificação.

Taxas de reação especialmente altas podem ser alcançadas pela ajuste do valor alvo do valor de pH, dependendo da eficiência de transferência de oxigênio (OTE), dentro de uma faixa definida pela equação:

$$\text{pHs} = 7,55 - 3 * \text{OTE} / 100 \pm 0,05$$

A eficiência de transferência de oxigênio (OTE) é aqui dada como uma percentagem. Seu valor é, por exemplo, dependente da geometria do reator usado; para reatores rasos, ela é tipicamente cerca de 10%. Neste

caso, a fórmula acima dá um valor alto ótimo para o valor de pH de 7,25 com uma faixa de flutuação de 0,1, i.e., um intervalo de 7,2 a 7,3. Para reatores maiores, OTE pode ser cerca de 20%. Neste caso, o valor de pH computado de 6,95 vai preferivelmente ser ajustado somente durante a fase de remoção de amônia.

Como a espumação tem apresentado um problema no tratamento de água de despejo altamente concentrada, foi verificado ser vantajoso para a presente invenção se alimentar uma quantidade constante de água de rejeito que entra acima do nível de água e distribuí-la em uma grande área, desta forma reduzindo a espuma já formada. Para este fim, dispositivos de salpicamento e distribuição da água através dos bocais de entrada e pás defletoras podem ser usados.

Para se obter uma população estável de oxidantes de amônio anaeróbicos de crescimento vagaroso, uma idade de lama de pelo menos 30 dias deve ser objetivada. A retenção de lama suficiente deve ser garantida pelo uso de paredes imersas, barreiras de dobramento, drenos de água clara próximos à superfície, ou membranas. Ao mesmo tempo, a substância seca de lama não deve ficar muito alta (não acima de 10 g de substância seca / l) para evitar uma queda significativa na eficiência de entrada de oxigênio. Isto significa que a quantidade de lama em excesso removida (ou tempo de endurecimento de lama em um SBR sem remoção de lama em excesso) deve ser escolhida de tal forma que uma idade de lama máxima de 35 dias seja realizada.

A presente invenção vai agora ser explicada em mais detalhes no contexto dos desenhos em anexo.

As Fig. 1a, 1b, 1c são diagramas que exibem equilíbrio de massa de diversos sistemas de purificação;

A Fig. 2 é um diagrama que explica a eficiência do método de acordo com a presente invenção;

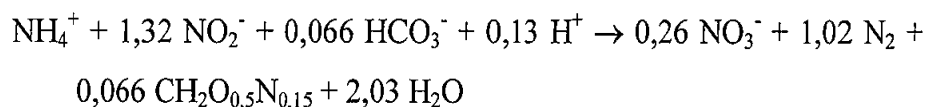
A Fig. 3 é um diagrama de operação que explica a sequência de processo;

A Fig. 4 é um diagrama que explica a influência de aeração de bolha.

5 A Fig. 1a mostra um processo de nitrificação / desnitrificação convencional, em que, como descrito acima, amônio é primeiramente oxidado para nitrito e subsequente para nitrato, que é reduzido em uma primeira etapa de redução para nitrito e em uma segunda etapa de redução para nitrogênio. Pode ser visto que, por mol de amônio processado, 1,9 moles de
10 oxigênio e uma quantidade considerável de carbono orgânico são requeridos.

A Fig. 1b mostra um método no qual a formação de nitrato é suprimida, limitando, assim, a quantidade requerida de oxigênio para 1,4 moles de oxigênio por mol de amônio. Além disso, a quantidade requerida de carbono é menor que no método da fig. 1a.

15 A Fig. 1c mostra a reação na qual o método da presente invenção é baseado. Neste método somente nitrificação parcial é realizada em paralelo com redução autotrófica do nitrito formado. A quantidade requerida de oxigênio é diminuída para cerca de 0,8 mol de oxigênio por mol de amônio. O processo é sumariamente descrito pela seguinte equação de reação,
20 com reações laterais inevitáveis incluídas:



De acordo com esta equação de reação, a oxidação de amônio autotrófica anaeróbica com nitrito requer uma oxidação autotrófica aeróbica precedente de pelo menos 57% de amônio total, de forma a removê-lo. A dificuldade encontrada no desenvolvimento do presente sistema fica na
25 transição de um sistema de nitrificação / desnitrificação, i.e., de um sistema que essencialmente precisa de carbono orgânico como um aditivo e trabalha com biomassa heterotrófica, a um sistema com biomassa autotrófica de

crescimento vagaroso. Durante o desenvolvimento do sistema, uma transição de várias etapas da escala de laboratório para a escala industrial foi realizada. Começando com 4 litros de inóculo de uma instalação piloto, um reator de 300 litros foi inoculado. O tamanho do reator foi então aumentado em etapas de uma ou duas ordens de grandeza até um tamanho final de 500 m³. Em cada etapa, o enriquecimento da biomassa foi um processo altamente sensível, até que um processo robusto seja alcançado após o alcance de uma massa crítica, que então foi usada como inóculo para o reator seguinte.

A Fig. 2 mostra um diagrama no qual a quantidade de amônio convertido por dia (em kg de nitrogênio por dia) é plotada com o tempo. Ao mesmo tempo, a energia específica entrada em kW.h por kg de nitrogênio é mostrada.

O diagrama mostra que em um primeiro período de tempo entre 11 de Novembro de 2003 e 15 de maio de 2004, i.e., em um período anterior à inoculação do sistema, a quantidade de amônio convertido por dia foi entre 200 kg e 300 kg de nitrogênio na maioria dos dias. A entrada de energia específica neste período com nitrificação / desnitrificação (fig. 1b) foi 2,2 kWh/kg de nitrogênio na média. No lado direito do diagrama, os valores medidos após a inoculação são plotados para o período de tempo entre 16 de julho de 2004 e 18 de janeiro de 2005. Como pode ser observado, a conversão de amônio após os baixos valores iniciais mais uma vez aumentou para 250 kg de nitrogênio por dia. No mesmo período, a entrada de energia caiu de valores iniciais altos até um valor final de 0,79 kWh/kg de nitrogênio. A entrada de energia, assim, diminuiu para quase um terço do valor inicial.

A Fig. 3 mostra um diagrama no qual os parâmetros operacionais diversos são plotados durante um período de tempo de 24 horas. Começando no fundo há primeiro o valor de pH, então a entrada de água de processo em l/s, depois o volume armazenado de água de processo em m³, acima daquele nível de enchimento no reator em mm, e finalmente a

concentração de oxigênio em mg/l. A sequência de processo é subdividida em 3 ciclos de SBR de 8 horas cada. Durante a fase de aeração de 6 horas há uma entrada de água de processo constante com um aumento contínuo no nível de água. Os intervalos de aeração individuais ocorrem dentro de um intervalo de pH de 0,01 entre os valores alvo inferior e superior. Flutuações reais do valor de pH são levemente maiores devido a uma resposta lenta. Após a fase de aeração, a lama decanta e a água clara é drenada até um valor de água inicial.

A Fig. 4 mostra as influências exercidas na concentração de amônio e bicarbonato no reator, quando uma aeração de bolha fina é comutada para aeração de bolha grossa no final da fase de reação. Isto leva à remoção de CO₂ intensificada, com volume de ar e intervalo de controle de pH (aqui 7,25 a 7,26) permanecendo inalterados, e a ligação de ácido concomitante é usada para nitrificação.

O método da presente invenção vai permitir o tratamento de água de rejeito de alta concentração de amônio com uma entrada extremamente baixa de recursos, enquanto se assegura uma operação estável e robusta.

REIVINDICAÇÕES

1. Método para o tratamento de água de despejo contendo amônio por meio de um sistema de lama único em um reator de SBR, em que amônio é convertido em nitrito em uma primeira reação e amônio e nitrito são convertidos em nitrogênio molecular em uma segunda reação realizada em paralelo, com concentração de oxigênio no reator sendo mantida em um nível baixo, caracterizado pelo fato de que o valor de pH do sistema é controlado para assumir um valor alvo por aeração intermitente controlada, com a faixa de flutuação do valor de pH sendo 0,05 no máximo, e preferivelmente 0,02 no máximo, e a concentração de O₂ sendo mantida dentro de uma faixa de 0,2 a 0,4 mg/l, e preferivelmente entre 0,25 e 0,35 mg/l.

2. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a fase de reação é seguida por uma fase de remoção de amônia, em que o valor de pH é diminuído.

3. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a fase de reação é seguida por uma fase de remoção de amônia, em que aeração de bolha grossa é realizada.

4. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de que o valor alvo do valor de pH, dependendo da eficiência de transferência de oxigênio (OTE), fica dentro de uma faixa definida pela equação:

$$\text{pHs} = 7,55 - 3 * \text{OTE} / 100 \pm 0,05$$

5. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que uma quantidade constante de água de despejo que entra é alimentada acima do nível de água durante a fase de aeração e é distribuída em uma área tão grande quanto possível.

6. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que a idade da lama é ajustada em um valor de pelo menos 20 dias e no máximo 35 dias.

14
m

Fig.1a: Nitração / Desnitração

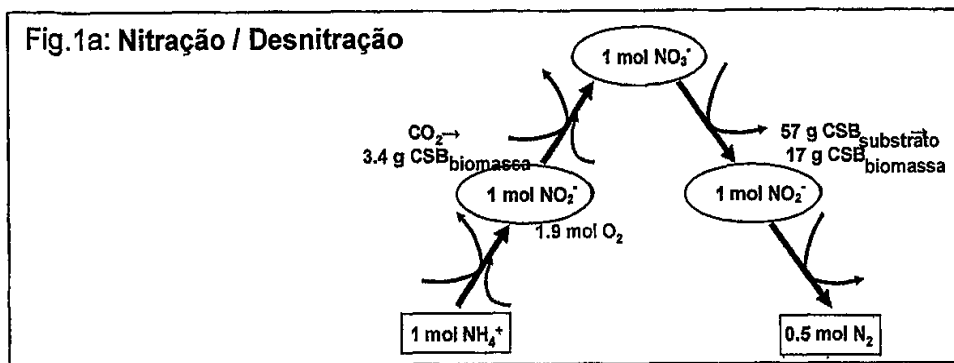


Fig.1b: Nitração / Desnitração

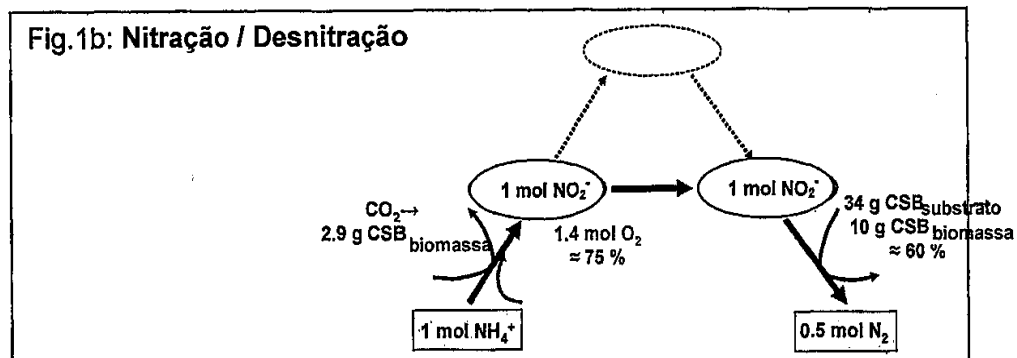
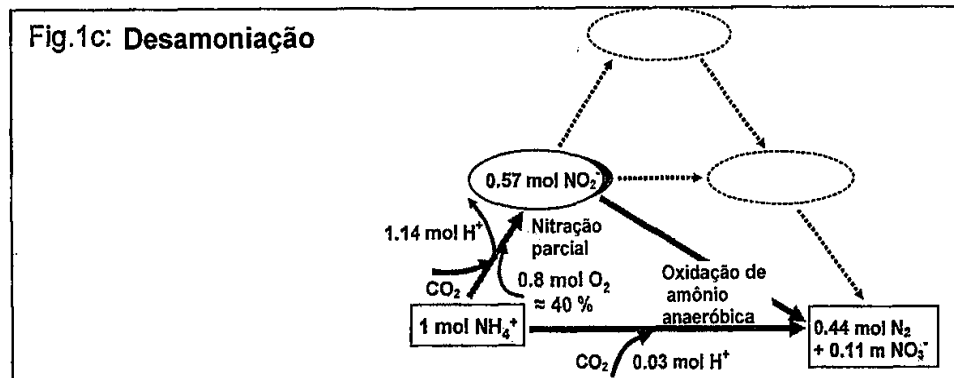


Fig.1c: Desamoniação



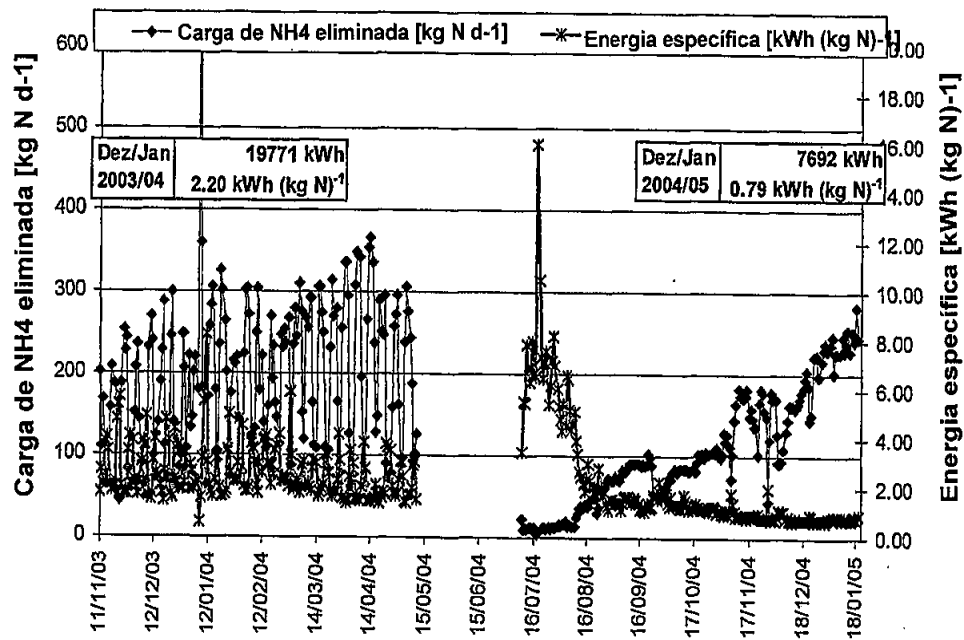


Fig.2

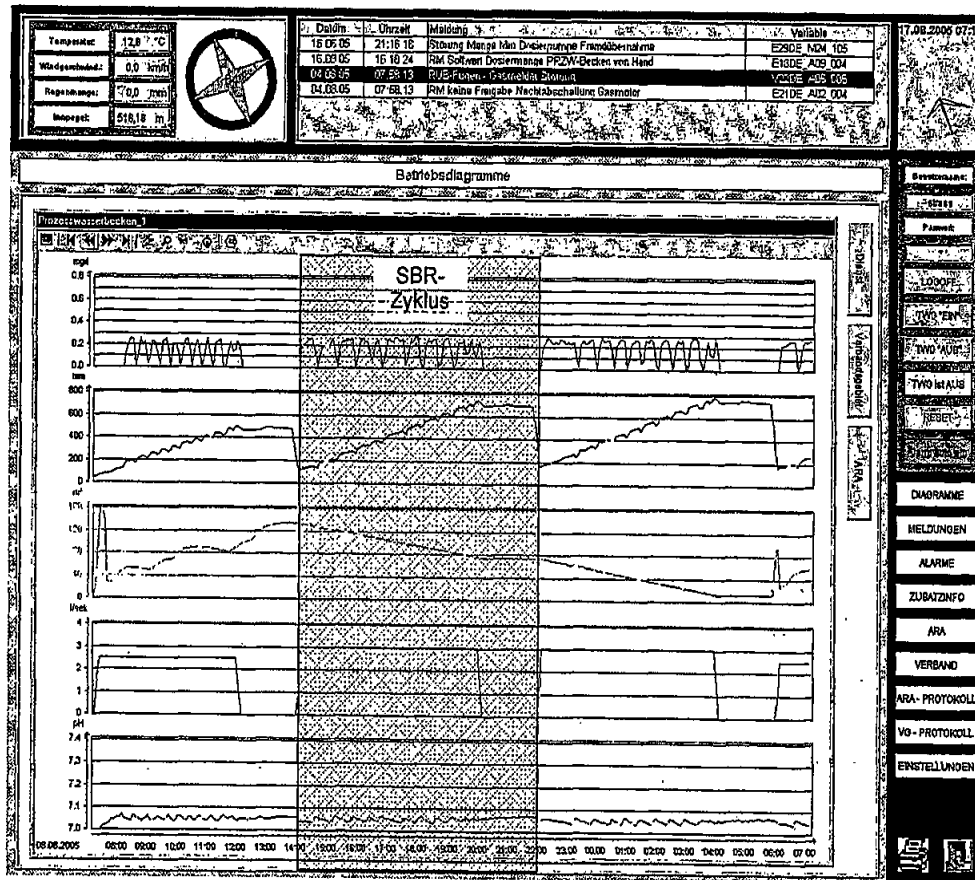


Fig.3

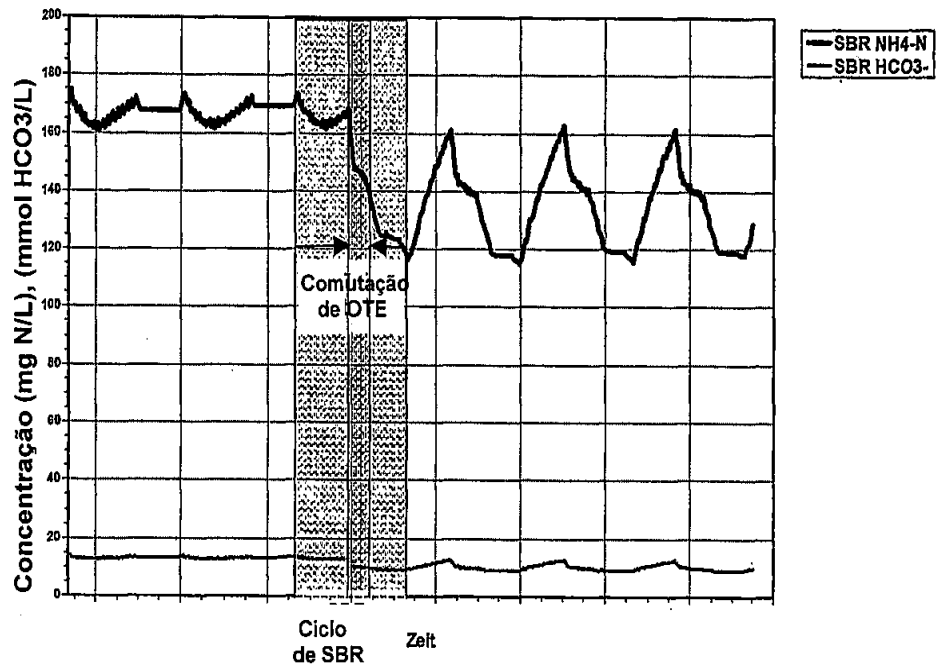
16
m

Fig.4

RESUMO

“MÉTODO PARA O TRATAMENTO DE ÁGUA DE DESPEJO CONTENDO AMÔNIO”

A invenção refere-se a um método para tratar água de despejo contendo amônio por meio de um sistema de lama único em um reator SBR, em que amônio é convertido em nitrito em uma primeira reação e amônio e nitrito são convertidos em nitrogênio molecular em uma segunda reação realizada em paralelo, com a concentração de oxigênio no reator sendo mantida em um nível baixo. Um método robusto é alcançado pelo fato de que o valor de pH do sistema é controlado e mantido em um valor alvo por aeração intermitente controlada, com a faixa de flutuação do valor de pH sendo até 0,05 no máximo, e preferivelmente 0,02 no máximo, e a concentração de O₂ sendo mantida entre 0,2 e 0,4 mg/l, e preferivelmente entre 0,25 e 0,35 mg/l.