



ASSOCIAÇÃO PORTUGUESA DOS RECURSOS HÍDRICOS



**ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE
ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL**

I SIMPÓSIO LUSO-BRASILEIRO DE
ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL

SISTEMAS DE TRATAMENTO DE DESPEJOS INDUSTRIAIS

TRATAMENTO FÍSICO-QUÍMICO DE DESPEJOS DE REFINARIAS

C.Russo, Ph.D., Prof. Adjunto, COPPE e EQ/UFRJ*

C.C.Brandão, M.Sc., Engenheira, Secretaria Especial do Meio Ambiente**

* Cx. Postal 68502, Rio de Janeiro - Brasil

**Cx. Postal 152980, Brasília/DF - Brasil

RESUMO

O trabalho analisa os resultados obtidos pela utilização do processo de flotação por ar dissolvido, com pressurização do reciclo precedido de coagulação-floculação, na remoção de óleos e graxas contidos no efluente do separador APT de uma refinaria de petróleo. Procurou-se avaliar tanto a eficiência do processo de tratamento físico-químico quanto a efetividade do procedimento experimental adotado.

Para a simulação do processo e estudo das variáveis de operação e projeto, foram realizados testes em batelada que permitiram a determinação da dosagem ótima do agente coagulante (sulfato de alumínio) bem como a variação das condições de pressão de saturação 30 psi ($2 \cdot 10^5$ Pa) a 60 psi ($4 \cdot 10^5$ Pa) e razão de reciclo (0,50, 0,75 e 1,00).

INTRODUÇÃO

No tratamento das águas residuais oleosas de refinarias de petróleo, a operação básica se constitui numa decantação simples levada a efeito em bacias de grande volume denominadas de separadores API, que removem as partículas de óleo com diâmetros superiores a 150 μ . O efluente do separador API deve, portanto, conter partículas de óleo com diâmetros inferiores a 150 μ constituindo-se assim num sistema coloidal particularmente estável e de difícil separação.

Uma técnica adequada à remoção das partículas da fase dispersa do sistema coloidal é relacionada à coagulação/floculação que, através a adição de eletrólitos apropriados, promove a desestabilização do sistema coloidal e a consequente formação de flocos.

No caso em que os flocos formados são muito frágeis como é o caso daqueles obtidos no presente trabalho, a remoção dos flocos se faz por flotação a ar dissolvido (FAD). Na FAD, a formação de bolhas de ar de pequeno diâmetro se dá pelo método da flotação pressurizada, na qual o ar sob pressão é dissolvido no líquido e as bolhas de ar são liberadas no seio do líquido quando a pressão do sistema é bruscamente reduzida à pressão atmosférica.

O presente trabalho tem por objetivo avaliar a eficiência do processo de flotação a ar dissolvido, com pressurização do reciclo, precedido de coagulação/floculação pelo sulfato de alumínio na remoção de óleos e graxas contidos no efluente do separador água-óleo tipo API de uma refinaria de petróleo situada na região do Grande Rio que processa cerca de 10.000 barris de petróleo por dia.

ATIVIDADES EXPERIMENTAIS

Como todo despejo de origem industrial, as características físicas e químicas do despejo utilizado no presente trabalho são particularmente dependentes das condições de operação das diversas unidades de processamento da refinaria. Dessa forma, faz-se conveniente que o dimensionamento dos sistemas de tratamento desse despejo seja baseado em estudos preliminares executados em escala de bancada ou, preferentemente, em escala piloto simulando-se dest'arte as diversas etapas do tratamento, quais sejam, coagulação/floculação seguidas de flotação por ar dissolvido que, segundo VRABLIK(1) e LUTHY(2) parece ser a mais adequada.

O agente coagulante selecionado foi o sulfato de alumínio (alumem) em vista do seu custo relativamente baixo e também por ter apresentado, em comparação com outros agentes coagulantes, um desempenho satisfatório no tratamento de despejo semelhante (3).

Para a simulação do processo de tratamento e avaliação das variáveis de projeto e de operação foram realizados testes em batelada que, além da determinação da dosagem ótima do agente coagulante utilizando o teste de jarros convencional ("jar test"), permitiram a variação da pressão de saturação do reciclo, realizadas a 30 psi e a 60 psi, e a variação da razão de reciclo, realizadas a 0,50, 0,75 e 1,00.

Após alguns ensaios foi verificada que a formação de "bons" flocos ocorria no pH natural do despejo bruto, que variou na faixa de 8 a 12, de forma que nos ensaios subseqüentes a etapa de determinação do pH ótimo foi suprimida.

Foram feitas 37 coletas de amostras do despejo e 71 ensaios de coagulação/floculação seguidos de flotação. Devido às constantes variações da qualidade do despejo e mesmo devido à própria complexidade de sua composição química

optou-se pela utilização de parâmetros globais expressos através os seguintes parâmetros: demanda química de oxigênio (DQO), teor de óleos e graxas (OG), teor esse que dá uma medida direta da quantidade de hidrocarbonetos presentes, fazendo-se ainda o acompanhamento das condições de temperatura e do pH do despejo.

A avaliação da eficiência global do processo de tratamento foi feita pela utilização desses parâmetros medidos no despejo bruto e no despejo tratado, ou seja, aquele submetido à sequência completa de tratamento (coagulação, floculação e flotação).

A aparelhagem utilizada, que é descrita detalhadamente no trabalho de BRAN DÃO (4), era constituída de um aparelho de teste de jarros que, por ser convencional, não é descrito aqui. Através desses testes é possível obter estimativas do volume da câmara de mistura rápida, onde ocorre a coagulação, e do volume da câmara de mistura lenta, onde ocorre a floculação.

Para a etapa de clarificação por FAD a aparelhagem era constituída por uma câmara de saturação de ar provida de um manômetro com escala na faixa de 0 a 100 psi (0 a $6,7 * 10^5$ Pa), uma célula de flotação feita de uma proveta graduada de 2,8 l, tubos flexíveis e diversas válvulas incluindo uma válvula de ação rápida. O ar comprimido usado na câmara de saturação de ar foi previamente filtrado de modo a remover a umidade e principalmente todo o óleo que nele pudesse estar contido visto ter sido proveniente de um compressor.

Um dos principais problemas encontrados no procedimento experimental foi a manutenção da integridade dos flocos. Após inúmeras tentativas, foi adotado o seguinte procedimento: uma vez determinada a dosagem ótima do agente coagulante em amostras de 300 ml de despejos bruto, tomava-se um volume ainda maior de despejo, volume esse determinado em função da razão de reciclo desejada, que era então submetido à coagulação e floculação num reservatório provido de saída lateral. A suspensão contida nesse reservatório era então imediatamente transferida para a célula de flotação. Na medida do possível essa operação era sincronizada com a operação de saturação de ar no reciclo de modo que ambas fossem concluídas simultaneamente.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os ensaios experimentais, realizados em laboratório cuja temperatura oscilou na faixa de $28 \pm 2^\circ\text{C}$, permitiram a obtenção de dados relativos à dosagem ótima de coagulante bem como valores da DQO e OG tanto para o despejo bruto quanto para o despejo tratado.

Entende-se por dosagem ótima, a quantidade mínima de coagulante capaz de promover a formação de bons flocos. A avaliação da qualidade dos flocos formados era feita visualmente e levava em conta a quantidade de flocos e tamanho dos mesmos.

Devido à pequena amplitude da faixa de valores de DQO e OG das amostras coletadas, não foi possível estabelecer uma relação quantitativa entre a dosagem de coagulante e o valor desses parâmetros no despejo bruto. Assim, temos praticamente um mesmo valor da dosagem de coagulante para diferentes valores de DQO e OG bem como dosagens diferentes de coagulante para valores praticamente idênticos desses parâmetros.

Em vista do exposto podemos esperar que a dosagem ótima de coagulante não seja função apenas da quantidade de óleo contido no despejo mas também da forma

como esse óleo se encontra presente no despejo, ou seja, livre, emulsionado ou em solução e, particularmente, da composição química do despejo. Por outro lado, a qualidade do despejo caracterizada pela sua composição química, está associada a outros fatores, como por exemplo, tipo de óleo cru processado bem como as condições de operação das diversas unidades de processamento da planta industrial.

Como utilizamos parâmetros globais para avaliar a qualidade do despejo, no caso a DQO, cujo valor é consequência da presença de diferentes concentrações de diferentes constituintes, é praticamente impossível avaliar influência da qualidade do despejo na determinação da dosagem ótima de coagulante. Foram realizados testes adicionais, sumarizados na tabela (1), para avaliar o efeito do aumento da dosagem de coagulante em relação à dosagem ótima.

Despejo Bruto			Dose (mg/l)	DQO		OG	
pH	DQO	OG	Al ₂ (SO ₄) ₃	Residual (mg/l)	% Removida	Residual (mg/l)	% Removida
9,1	370	21	25*	310	16	17	19
			50	290	22	10	52
			75	300	19	15	29
9,3	380	9	38*	310	18	14	--
			75	280	26	14	--
			112	280	26	16	--
9,2	320	43	25*	290	9	33	23
			50	280	12	28	35

*Dosagem ótima determinada no Teste de Jarros

Tabela 1 - Efeito da dosagem de coagulante

Esses resultados indicam que inicialmente a remoção tanto de DQO quanto de OG aumenta com o aumento da dosagem de coagulante. À medida que a concentração de coagulante torna-se mais elevada ainda observa-se uma redução da eficiência de remoção. Comportamento análogo foi observado por LUTHY et al. (2) e STEINER (6).

LUTHY et al (2) que também utilizou como despejo o efluente de um separador API de uma refinaria, apresenta curvas de turbidez e de óleo residual em função da concentração de alumínio para duas concentrações distintas de óleo no despejo bruto.

As curvas relativas à turbidez mostram que as dosagens de coagulante requeridas para se obter uma turbidez mínima em ambas concentrações de óleo eram bastante próximas, 20 mg/l e 30 mg/l respectivamente, indicando assim que essa dosagem era praticamente independente da concentração de óleo contido no despejo. A curva de OG por ele obtida corrobora a hipótese de que a remoção de OG aumenta com o aumento da dosagem de coagulante até um dado valor, a partir do qual a concentração residual de OG no despejo tratado permanece constante ou em alguns casos começa a aumentar indicando assim uma redução da eficiência de remoção. LUTHY explica esse comportamento pelo fato de que o excesso de coagulante pode

ocluir as partículas de óleo diminuindo assim a taxa de floculação e com isso reduzindo a eficiência de remoção do óleo emulsionado.

Em todos os ensaios realizados verificou-se a redução do teor de OG que variou na faixa de 7 a 73% conforme ilustrado na tabela 2.

Essa variação é explicada não só pela variação dos parâmetros de operação durante os testes realizados—pressão de saturação, razão de reciclo e concentração de OG no despejo bruto mas também devido às deficiências do procedimento experimental que serão discutidos posteriormente. Podemos verificar que as maiores percentagens de remoção de OG foram observadas operando-se com a maior razão de reciclo utilizada, ou seja, volume de reciclo igual ao volume do despejo contido na célula de flotação. Pode-se notar também que nessas condições foram observadas as maiores discrepâncias nos valores da remoção de OG, utilizando-se amostras com concentração de OG praticamente iguais.

A Fig (1.a) e (1.b) apresentam as curvas de concentração de OG no despejo bruto, traçadas a partir dos dados apresentados na Tabela 2. As curvas para razão de reciclo igual a 1,0 não são apresentadas por terem apresentado um coeficiente de correlação muito baixo em virtude da acentuada discrepância dos dados experimentais.

Analisando as curvas obtidas para as demais razões de reciclo utilizadas, para ambos os valores de pressão de saturação, podemos verificar que as curvas obtidas com a razão de reciclo de 0,75 apresentam uma tendência para obtenção de menores valores de óleos e graxas residuais à medida que crescem os valores de óleos e graxas no despejo bruto, ao passo que para menores concentrações de óleos e graxas no despejo bruto as curvas obtidas à razão de reciclo de 0,50 apresentam uma remoção de óleos e graxas ligeiramente maior, porém pouco significativa em termos dos valores experimentais e o erro experimental inerente aos mesmos. Uma eficiência de remoção independente da razão de reciclo utilizada pode ser esperada quando se trabalha com baixas concentrações de material em suspensão (soluções diluídas) uma vez que a quantidade de ar presente no líquido saturado usualmente excede a quantidade de ar requerido para a flotação (5). Por outro lado, suspensões mais concentradas necessitam de maiores quantidades de gás sendo desprendidas na câmara de flotação, de modo a que se estabeleça um bom contato bloco-bolha e uma razão ar/sólido adequada. O aumento da quantidade de gás pode ser obtida tanto através da utilização de maiores razões de reciclo como também pelo aumento da pressão de saturação. Vale destacar que a aparelhagem usada não dispunha de instrumentos capazes de medir a quantidade de ar efetivamente dissolvida no reciclo.

Esta ausência de controle pode ter levado a diferentes quantidades de ar dissolvido no reciclo para uma mesma condição de trabalho, o que compromete a reprodutibilidade do ensaio experimental.

Em relação à remoção de OG vale frisar que cerca de 70% das amostras coletadas apresentavam concentrações inferiores a 30 mg/l, valores estes muito abaixo dos apresentados na literatura para despejo da mesma natureza. Este fato pode ter prejudicado o desempenho do processo, uma vez que pode haver uma quantidade residual de óleo que não seja passível de remoção por flotação (óleo em solução). Em seu trabalho LUTHY (2) apresenta remoções de óleo emulsionado da ordem de 98,6% e remoções de óleo dissolvido praticamente zero.

Igualmente, a redução da DQO foi observada em todos os testes realizados. Entretanto, se compararmos, a partir da tabela 2 o percentual de remoção de OG e DQO verificamos que mesmo nos ensaios em que a remoção de OG foi da ordem de

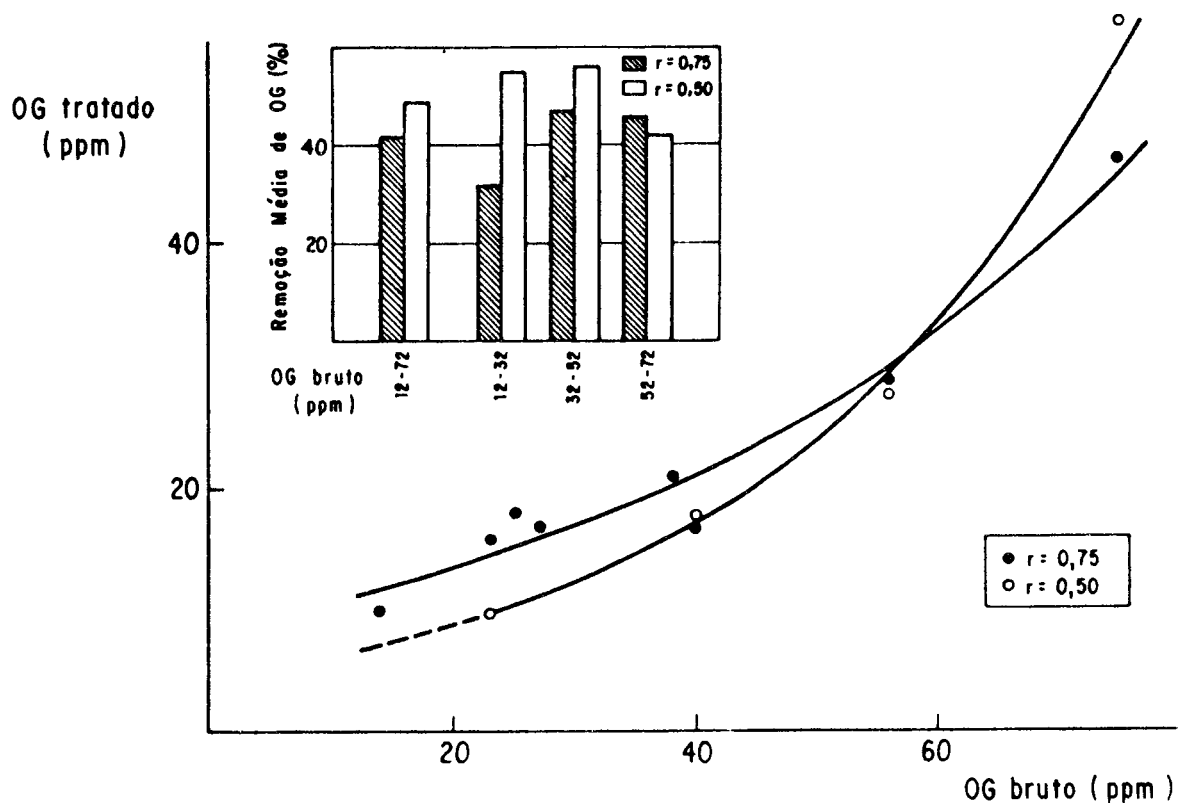


Figura 1-a - OG tratado versus OG bruto (60 psi)

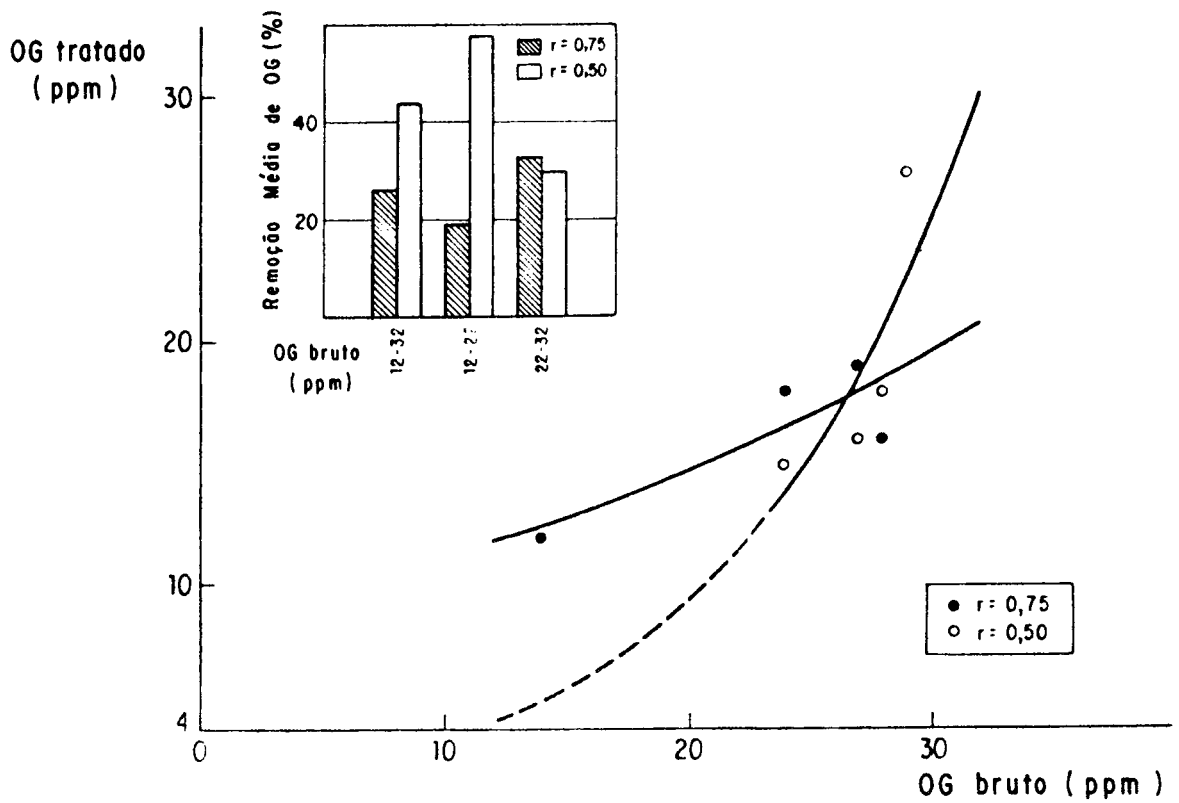


Figura 1-b - OG tratado versus OG bruto (30 psi)

Parâmetros razão reciclo	P _{sat} = 30 psi						P _{sat} = 60 psi					
	OC			COD			OC			COD		
	bruto (ppm)	trat. (ppm)	remov. (%)	bruto (ppm)	trat. (ppm)	remov. (%)	bruto (ppm)	trat. (ppm)	remov. (%)	bruto (ppm)	trat. (ppm)	remov. (%)
1,00	25	18	28	380	370	3	22	6	73	---	---	---
	26	10	62	190	170	10	23	17	26	350	320	9
	27	16	41	390	330	15	24	10	58	300	270	10
	30	27	10	350	320	9	27	18	33	390	340	13
	33	9	73	240	210	12	30	23	23	350	310	11
	43	33	23	320	290	9	33	7	79	240	200	17
0,75	14	12	14	230	220	4	14	10	29	230	190	17
	24	18	25	320	280	12	23	16	30	170	130	24
	27	19	30	320	260	19	27	17	37	390	270	16
	28	16	43	350	310	11	40	17	58	320	270	16
	29*	26	10	450	410	9	56	29	37	340	290	15
	--	--	--	470	430	8	75	47	37	560	540	4
0,50	24	15	38	320	280	12	23	10	57	170	130	24
	27	16	41	320	270	16	40	18	55	320	250	22
	28	18	36	350	310	11	56	28	50	340	300	12
	29	27	7	450	420	7	75	58	32	560	510	9
	--	--	--	470	430	8	--	--	--	--	240	11

Tabela 2 - Eficiência de remoção da DQO e OG em função da pressão de saturação e razão de reciclo.

70 a 80%, a remoção da DQO não ultrapassava 25% corroborando a hipótese de que uma fração da DQO no despejo bruto é constituída de óleo emulsionado e praticamente só esta fração é removida pelo processo de tratamento utilizado.

O fato de que apenas uma fração da DQO é devida à quantidade de óleo emulsionado presente no despejo bruto pode explicar, também, a ocorrência de valores diferentes de DQO para valores muito próximos de óleo e graxas.

As curvas de remoção de DQO em função da DQO do despejo bruto, mostradas nas figuras (2.a) e (2.b) foram obtidas também a partir da tabela 2. Todas essas curvas apresentam um comportamento assintótico em relação ao aumento da DQO no despejo bruto. Dessas curvas verifica-se que para o valor da pressão de saturação de 30 psi a curva obtida com razão de reciclo de 0,75 apresenta uma tendência para obtenção de maiores percentagens de remoção com o aumento da DQO no despejo bruto, se comparada com a curva de razão de reciclo 0,50. Este comportamento é similar ao observado para remoção de óleos e graxas e já foi discutido anteriormente. Nos testes realizados com pressão de saturação de 60 psi a percentagem de remoção de DQO é maior para razão de reciclo de 0,75 do que para 0,50 em toda a faixa de valores estudados.

Os resultados obtidos tanto para OG quanto para DQO apresentaram de um modo geral uma grande discrepância, mais evidente quando utilizada a razão de reciclo 1, não permitindo estabelecer-se a condição mais adequada para o tratamento do despejo em questão.

Essas discrepâncias podem ser atribuídas a fatores de ordem experimental entre os quais merecem destaque:

. Excesso de turbulência na coluna de flotação devido à formação de bolhas muito grandes no seio da solução causadas principalmente pela localização da válvula redutora de pressão, que por estar colocada na saída do vaso de saturação, obrigava o reciclo saturado e já despressurizado a percorrer o tubo que alimentava a câmara de flotação e este trajeto, relativamente longo, favorecia a coalescência das micro-bolhas. Para sanar tal falha deve-se colocar o elemento redutor de pressão na entrada da câmara de flotação, devendo também ser estudado o desenho mais eficiente deste redutor.

. A maneira como era feita a alimentação da câmara de flotação, tanto pode influenciar na reprodutibilidade do experimento, como também contribuir para baixa eficiência de remoção observado nos resultados obtidos. Como já descrito anteriormente, uma vez alimentada a câmara de flotação com a solução floculenta, procedia-se a alimentação com reciclo proveniente do vaso de saturação. Seguindo este procedimento a alimentação do reciclo é, portanto, feita com o flotador já parcialmente preenchido, de modo que a flotação tem seu início sem que haja uma mistura homogênea reciclo-solução floculenta, e com uma razão de reciclo variável. Isto provavelmente prejudica o contato floco-bolha.

Na rotina experimental utilizada por WOOD e DICK (6) este procedimento foi modificado, e a alimentação do reciclo e da solução na câmara de flotação é feita simultaneamente e mantendo a razão de reciclo desejada durante toda a operação. Esta aparelhagem experimental dispõe ainda de medição da vazão de ar. Esses autores apresentam dados comparativos entre o procedimento convencional (3) e (6) e o por eles utilizado, obtendo taxas de ascensão mais altas e interface mais definida para o método proposto por eles.

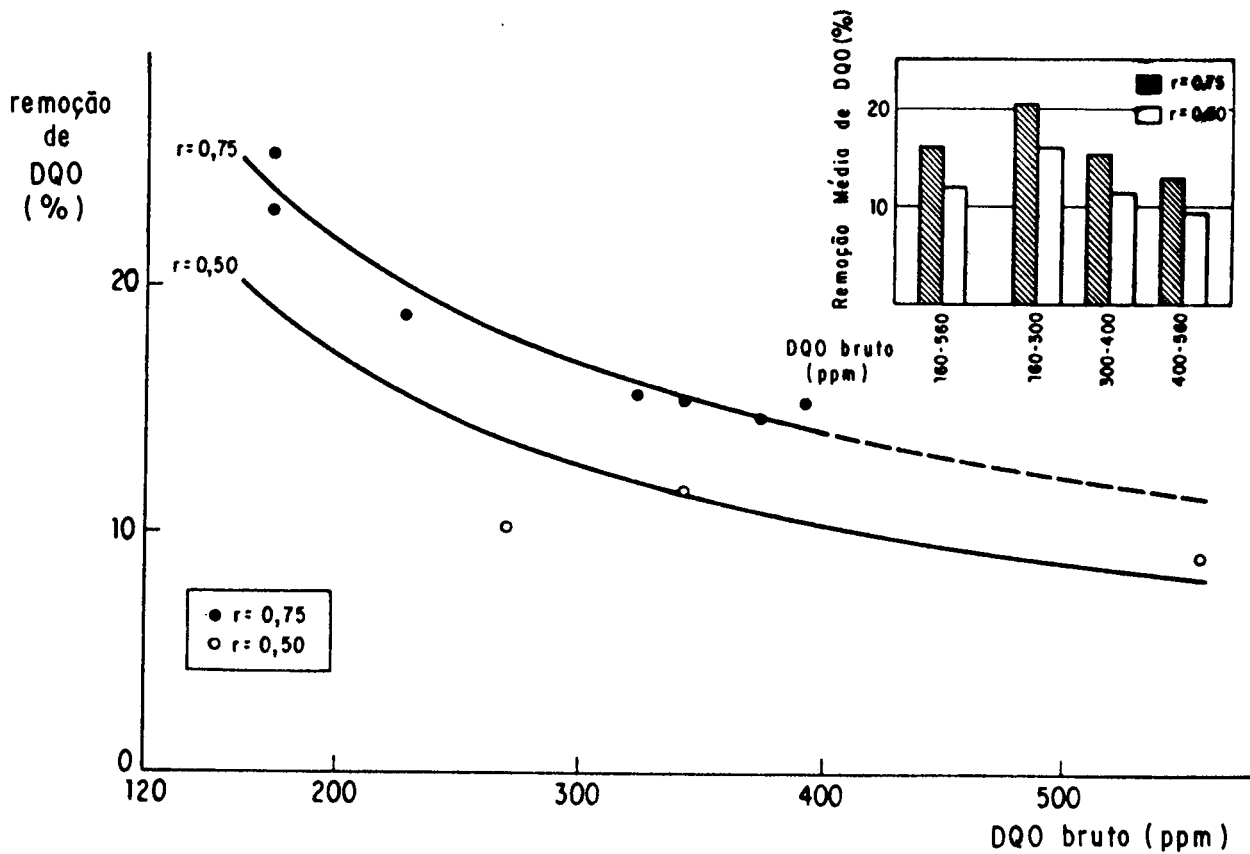


Figura 2 - a - Remoção de DQO versus DQO brutto (60 psi)

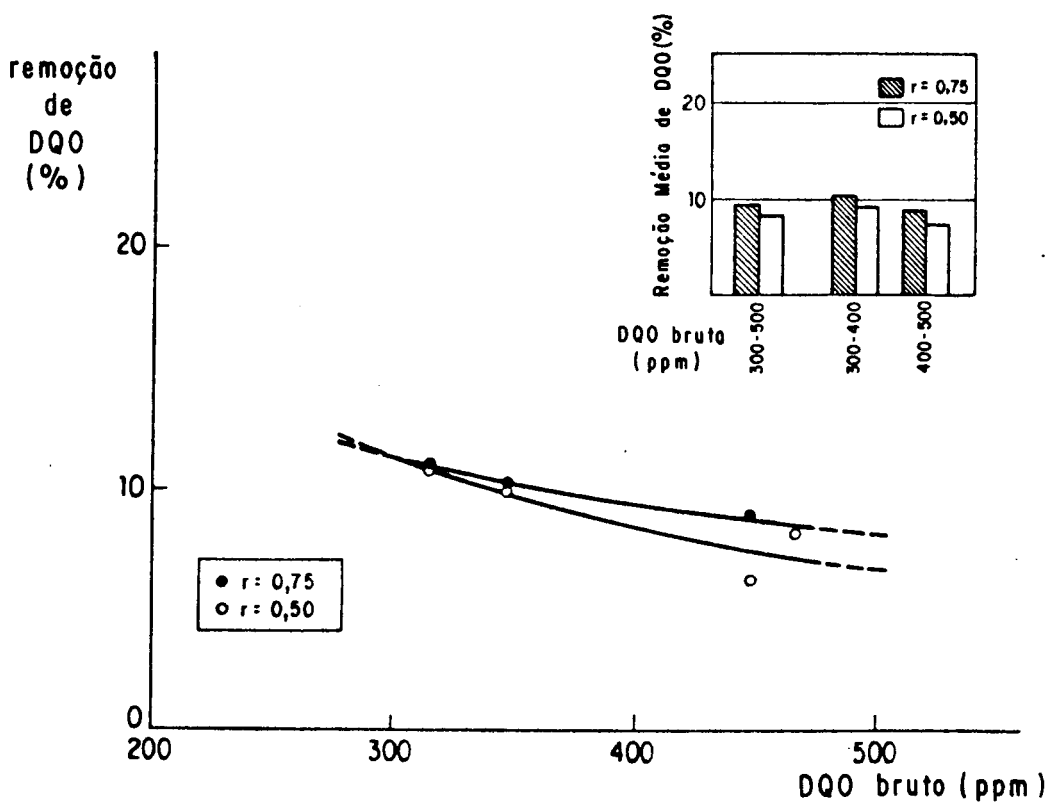


Figura 2 - b - Remoção de DQO versus DQO brutto (30 psi)

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos permitiram, em caráter preliminar, chegar às seguintes conclusões:

. O despejo utilizado é passível de tratamento adequado através a FAD com pressurização do reciclo após ter sido tratado com agente coagulante.

. A porcentagem de remoção da DQO é, no entanto, sensivelmente menor que a remoção do teor de OG indicando a presença de material solúvel no despejo bruto.

. As etapas de coagulação e floculação podem ser executadas satisfatoriamente utilizando alúmen dentro da faixa de pH natural do despejo bruto.

. O aumento da dosagem do agente coagulante aumenta até um valor limite a partir do qual esta eficiência tende a se reduzir.

. Para as pressões de saturação utilizadas (30 e 60 psi) e na faixa de valores de DQO e OG estudadas, podemos concluir que não há diferença apreciável na eficiência de remoção do óleo emulsionado para as razões de reciclo 0,50 e 0,75 sendo que esta última tende a apresentar maiores eficiências de remoção para maiores valores da faixa de OG e DQO.

. De uma forma geral, a aparelhagem utilizada nos ensaios experimentais demonstrou ser adequada para o estudo proposto, tendo, porém, demonstrado alguns aspectos deficientes. Em trabalho de um dos autores (4) são discutidos detalhadamente as propostas de alteração da aparelhagem e do procedimento experimental de forma a eliminar essas deficiências.

. As amostras coletadas apresentavam baixos valores dos parâmetros analisados e uma faixa de variação relativamente estreita limitando, desta forma, a obtenção de resultados conclusivos sobre o desempenho da aparelhagem e do procedimento experimental na obtenção de dados de projeto e operação de unidades de tratamento de maior porte.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. VRABLIK, E.R., "Fundamental Principles of Dissolved Air Flotation of Industrial Wastes", Proceedings 14 th Industrial Waste Conference, Purdue University, pp. 743-779, (1959).
2. LUTHY, R.G., SELLECK, R.E. e GALLOWAY, T.R., "Removal of Emulsified Oil with Organic Coagulants and Dissolved Air Flotation", Journal of Water Pollution Control Federation, Vol. 50, nº 2, pp.331-346, (1978).
3. ANDRADE, H.L.B., Uma Contribuição ao Estudo do Processo de Clarificação-Flotação Aplicado a Efluentes de Refinarias, COPPE/UFRJ, Tese de M.Sc., 128 p., Rio de Janeiro, (1981).
4. BRANDÃO, C.C.S., Tratamento Físico-Químico de Despejos Oleosos, COPPE/UFRJ, Tese de M.Sc., 82p., Rio de Janeiro, (1984).
5. STEINER, J.L. BENNETT, G.F., MOHLER, E.F. e CLERE, L.T., "Air Flotation Treatment of Refinery Waste Water", Chemical Engineering Progress, Vol.74, nº 12, pp.39-45 (1978).
6. WOOD, R.F. e DICK, R.I., "Factors Influencing Batch Flotation Tests", Vol., 45, nº 2, pp.304-315 (1973).

