

DESENVOLVIMENTO DE MODELO DE CONCENTRAÇÃO DE GÁS SULFÍDRICO EM TANQUE DE LAMAS DE ETAR

RITA VENTURA MATOS¹; FILIPA FERREIRA²; JOÃO SANTOS SILVA³; JOSÉ SALDANHA MATOS⁴

1. Eng^a do Ambiente, estudante de doutoramento, CERIS, Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa, Av. Rovisco Pais 1, 1049-001 Lisboa, Portugal, rita.matos@ist.utl.pt, +351218417370
2. Professora Auxiliar, CERIS, Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa, Av. Rovisco Pais 1, 1049-001 Lisboa, Portugal, filipamferreira@ist.utl.pt, +351218417368
3. Coordenador de Exploração, Departamento da Guia, Costa do Estoril, Águas de Lisboa e Vale do Tejo, S.A., Estrada Nacional 247, 2750-642 Cascais, Portugal, joao.s.silva@adp.pt, +351214860030
4. Professor Catedrático, CERIS, Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa, Av. Rovisco Pais 1, 1049-001 Lisboa, Portugal, jose.saldanha.matos@tecnico.ulisboa.pt, +351218417365

RESUMO

A libertação de gás sulfídrico (H_2S) em sistemas de drenagem e tratamento de águas residuais (ETAR) pode originar efeitos muito nocivos para a saúde humana, tais como a formação de odores e de atmosferas tóxicas ou letais, e também fenómenos de degradação material (incluindo a corrosão de metais e desintegração de superfícies de betão), que no limite pode levar ao colapso de sistemas. A medição direta de H_2S pode ser dispendiosa, e nas últimas décadas têm-se vindo a desenvolver modelos de simulação, deste e outros compostos voláteis, em águas residuais. Contudo, os modelos disponíveis são sobretudo aplicados a águas residuais e superfícies quiescentes, existindo menos estudos referentes à libertação de H_2S em lamas e a sistemas dinâmicos com bombagens intermitentes.

Pretende-se assim com o presente artigo apresentar um modelo simplificado de concentração de gás sulfídrico num reservatório de lamas fechado, com alternância de estados de bombagem e repouso, utilizando dados de uma das maiores ETAR existentes em Portugal, em termos de capacidade.

Realizaram-se campanhas experimentais, em época balnear e não balnear, com recolha de amostras de lamas e medição em contínuo de concentrações gasosas no reservatório, de modo a estimar as taxas de libertação de H_2S em cada período. O modelo foi desenvolvido com base em balanços de massa na fase gasosa, tendo em consideração a variabilidade do modo de operação no que se refere à bombagem de afluência e purga de lamas, e à extração de ar pelo sistema de ventilação. Os resultados obtidos permitiram concluir que durante o período de descarga de lamas, a emissão de gás é bastante superior do que durante o período de repouso das mesmas, e permitiram observar o efeito dos procedimentos de adição de reagentes durante o tratamento da fase líquida, na diminuição da concentração de H_2S em época balnear. O modelo desenvolvido permitiu simular adequadamente o comportamento do sistema e identificar oportunidades de optimização de desempenho do sistema, configurando uma ferramenta eficaz de apoio à gestão.

Palavras-chave: modelação matemática; concentração de gás sulfídrico; lamas de ETAR.

Tema: 8

1. INTRODUÇÃO

A presença de gás sulfídrico (H_2S) em sistemas de águas residuais tem efeitos nocivos, quer para a saúde humana, sob a forma de odores e atmosferas tóxicas, quer na degradação acentuada de materiais por ação da corrosão, o que no limite pode levar ao colapso dos sistemas (ASCE, 1989; Matos, 1992; Nielsen *et al.*, 2013; Jiang *et al.*, 2014). Este gás é usualmente gerado através de compostos orgânicos ou oxidados de enxofre, sob ação de microrganismos sulfato-redutores, em condições de anaerobiose, caudais reduzidos e temperaturas elevadas (ASCE, 1989; ATSDR, 2014). Das diversas espécies que podem ocorrer em simultâneo, o H_2S é a única que pode ser libertada para a atmosfera através da interface água-ar.

Existem diversas estratégias de minimização ou controlo de sulfuretos e gás sulfídrico em coletores e estações de tratamento de águas residuais (ETAR), desde a optimização do *design* de componentes, a ações mecânicas ou ações biológicas e químicas destinadas à remoção de sulfuretos, por exemplo por precipitação com sais metálicos (Matos, 1992; Nielsen, *et al.*, 2007). No entanto, a relação entre as estratégias de controlo selecionadas e a redução do gás sulfídrico é complexa, sendo muitas vezes efetuada com base em experiência empírica (ASCE, 1989, Firer *et al.*, 2008). A medição direta de emissões em componentes abertas é difícil e de elevado custo (Kim *et al.*, 2014; Pikaar *et al.*, 2014), embora em sistemas fechados essa tarefa se torne mais facilmente exequível através do uso de sondas.

Devido à sua importância na gestão do risco dos sistemas urbanos de águas residuais, nas últimas décadas tem havido um aumento de interesse no desenvolvimento de modelos de simulação matemática, que permitam prever o ciclo do enxofre e a emissão de H_2S , possibilitando a simulação de diferentes cenários, e otimização de processos por parte das entidades gestoras.

Focados em emissões em sistemas de drenagem e coletores, existem modelos mais empíricos baseados em relações com parâmetros do escoamento (Thistlethwayte, 1972; Pomeroy e Parkhurst, 1977; Matos, 1992) ou em matrizes de processos bioquímicos (Hvitved-Jacobsen, 2002, Sharma *et al.*, 2008). Existem também diversas equações que pretendem descrever a libertação de massa em componentes como descarregadores ou quedas (Corsi e Quingley, 1996). No que se refere à aplicação de ferramentas de modelação à previsão de emissões gasosas em ETAR, estas incidem sobretudo em superfícies quiescentes, ou seja, com pouca turbulência na interface água-ar, como o que acontece em tanques ou decantadores (Corsi e Card, 1991; Melcer *et al.*, 1994; Gostelow *et al.*; 2001), utilizando sobretudo uma abordagem estática, o que não permite a simulação da variação temporal dos processos, como por exemplo variações de caudal induzidas por grupos eletrobomba (Sharma *et al.*, 2008).

Para além das limitações descritas na aplicação dos modelos existentes, verifica-se que a investigação tem-se focado sobretudo no estudo dos fenómenos ao nível da fase líquida, incidindo em menor grau sobre a libertação de H_2S em operações de gestão e tratamento de lamas, ainda que identificadas como fontes de maior produção de odores em estações de tratamento (Higgins *et al.*, 2003; Suffet *et al.*, 2009; Latos *et al.*, 2011).

Pretende-se com este artigo a apresentação de resultados de emissões de H_2S em lamas, bem como do desenvolvimento de um modelo dinâmico simplificado de concentração de H_2S em superfícies fechadas, aplicado ao caso de estudo da ETAR da Guia, a maior ETAR

de Portugal, com vista à melhoria do desempenho do sistema no que se refere à minimização de odores.

2. METODOLOGIA

2.1. Breve descrição do sistema de saneamento da Costa do Estoril

O Sistema de Saneamento da Costa do Estoril, localizado a 30 km oeste de Lisboa, serve atualmente cerca de 800.000 habitantes equivalentes, numa área de cerca de 220 km², abrangendo 4 municípios (Figura 1). De forma genérica, o sistema é constituído por um intercetor geral gravítico (cerca de 25 km de extensão), emissários gravíticos afluentes ao intercetor, nove estações elevatórias, uma estação de tratamento (ETAR da Guia) e um emissário submarino, localizado junto a uma importante zona balnear. A estação de tratamento de efluentes encontra-se separada em duas localizações distintas para a fase líquida e fase sólida, unidas por duas condutas elevatórias de lamas de 4 km de extensão.

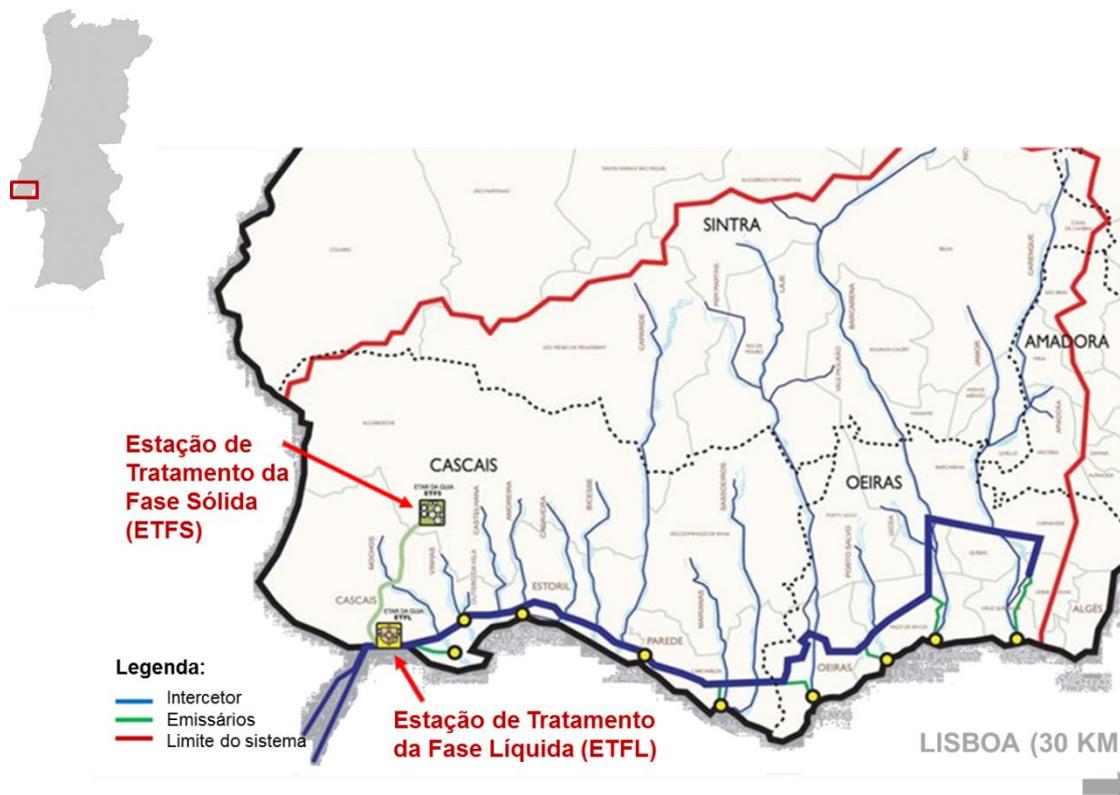


Figura 1. Representação do sistema de saneamento da Costa do Estoril

Os requisitos de descarga e modo de operação da ETAR diferem consoante a época, em função do uso do meio recetor, sendo que em época não balnear a operação consiste num tratamento preliminar, seguido de tratamento primário por decantação lamelar. Este é complementado em época balnear por uma etapa de coagulação-floculação (com adição de polidroxicloreto de alumínio, cloreto férrico e polieletrólito aniónico) e desinfecção por radiação ultravioleta.

As lamas produzidas no processo (com cerca de 1% de concentração) são encaminhadas para um poço, às quais é adicionado cloreto férrico para precipitação de sulfuretos,

previamente à sua bombagem para a Estação de Tratamento da Fase Sólida (ETFS). Aí são descarregadas em dois tanques de lamas simétricos e conduzidas para tratamento, que consiste em espessamento mecânico, digestão anaeróbia e desidratação.

A bombagem de lamas para o tanque da ETFS ocorre a cada 30 minutos, com uma duração que varia entre 7 minutos (época não balnear) e 17 minutos (época balnear), originando dois estados distintos, correspondentes a descarga turbulenta de lamas e período de repouso. A extração de ar do tanque e seu encaminhamento para tratamento é feita em contínuo, de modo a minimizar a produção de odores.

2.2. Formulação do modelo

A formulação do modelo consistiu numa abordagem de balanço de massas na fase gasosa, estimando-se para tal a emissão de $H_2S_{(g)}$ para ambas as épocas (balnear e não balnear) e para os estados de repouso de lamas e descarga turbulenta de lamas no tanque.

O balanço de massas ao H_2S no interior do tanque é dado, simplificadamente, pelas relações representadas na equação (1), nomeadamente:

$$H_2S_L = H_2S_C + H_2S_{at} + H_2S_{ar} \quad (1)$$

Em que,

H_2S_L – Massa de H_2S que se liberta das lamas acumuladas no interior do tanque, em período de repouso ou durante a descarga;

H_2S_C – Massa de H_2S que oxida e contribui para corrosão de paredes e cobertura;

H_2S_{ar} – Massa de H_2S removida continuamente do ar pelo sistema de ventilação (para desodorização);

H_2S_{at} – Massa de H_2S que se liberta do tanque para a atmosfera exterior.

Tendo em conta o elevado número horário de renovações de ar e o baixo teor de humidade no interior do tanque, considerou-se desprezável a oxidação e libertação para a atmosfera exterior, e a concentração de H_2S na fase gasosa, a cada instante i é dada pela equação geral:

$$[H_2S]_i \times V_{res} + t_{H_2S} - \left(\frac{[H_2S]_i + [H_2S]_{i+1}}{2} \right) \times Q_{ext} = [H_2S]_{i+1} \times V_{res} \quad (2)$$

Em que,

$[H_2S]$ – concentração de gás sulfídrico no interior do reservatório [$mg.m^{-3}$]

V_{res} – volume de ar no interior do reservatório [m^3]

Q_{ext} – caudal de ar extraído por ventilação [$m^3.min^{-1}$]

t_{H_2S} – libertação de gás sulfídrico para o ar [$mg.min^{-1}$ em período de descarga, $mg.m^{-2}.min^{-1}$ em período de repouso]

Considerou-se também a acumulação de gás no interior do reservatório, em caso de ausência de ventilação, até que se atinja a saturação, calculada por meio das expressões propostas por Matos (1992). O modelo foi desenvolvido em *Visual Basic for Applications* (VBA), tendo sido calibrado e validado com dados medidos no local, tendo como parâmetro de calibração a taxa de emissão de H_2S (t_{H_2S}), através do método de minimização do erro quadrado.

2.3. Trabalho de campo

Para calibração do modelo e obtenção das estimativas de emissão de H_2S no interior do tanque, foram realizadas duas campanhas de recolha de dados com 2 dias de duração, em época balnear e não balnear. Para tal recolheram-se amostras *in situ* a jusante da conduta elevatória de lamas, no interior do tanque, para determinação de pH, oxigénio dissolvido (OD), sulfuretos, temperatura, condutividade e potencial redox (ORP), e efetuaram-se medições de $H_2S_{(g)}$ em contínuo, conforme esquematizado na Figura 2. No decorrer das campanhas de amostragem, foi interrompida a adição de cloreto férrico ao poço de bombagem de lamas da ETFL, pelo menos 24h antes do início das recolhas.

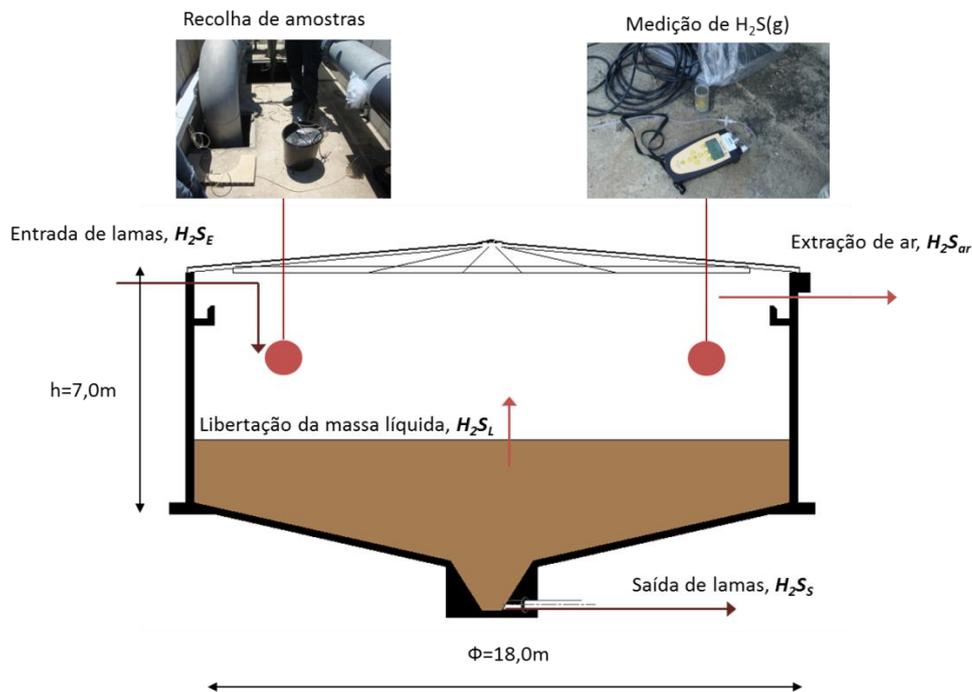


Figura 2. Esquematização do tanque de lamas da ETFS e locais de recolha de dados

3. PRINCIPAIS RESULTADOS E CONTRIBUTOS

Apresentam-se no Quadro 1 os resultados dos parâmetros medidos nas amostras de lamas recolhidas, no que se refere à sua média e desvio padrão (para $n=8$ amostras em cada época).

Os valores observados de $H_2S_{(g)}$ no interior do tanque encontram-se representados na Figura 3, bem como a sua comparação com os resultados obtidos da aplicação do modelo descrito no subcapítulo 2.2. Em época não balnear, a concentração de gás sulfídrico no interior do tanque foi bastante superior, atingindo picos próximos de 80 ppm, não ultrapassando contudo os 4 ppm em época balnear. Para ambas as épocas observaram-se aumentos sucessivos de concentração durante a descarga de lamas para o tanque, e por oposição, diminuições sucessivas de concentração aquando dos períodos de repouso das lamas, isto é, sem bombagem.

Quadro 1. Média e desvio padrão dos parâmetros medidos nas lamas (NB – época não balnear, B – época balnear)

Campanha	Temperatura (°C)	pH	ORP (mV)	Condutividade (mS/cm)	OD (mg/l)	Sulfuretos totais (mg/l)
NB 1	16.34±0.05	6.64±0.07	-182.96±11.59	0.84±0.00	1.04±0.14	11.0±0.4
NB 2	16.47±0.08	6.29±0.02	-231.09±4.68	0.91±0.01	0.40±0.16	13.0±1.2
B 1	23.21±0.29	6.59±0.04	-129.13±13.73	1.47±0.05	0.50±0.28	15.0±3.0
B 2	23.52±0.51	6.60±0.05	-137.94±10.38	1.44±0.05	0.60±0.30	13.0±5.0

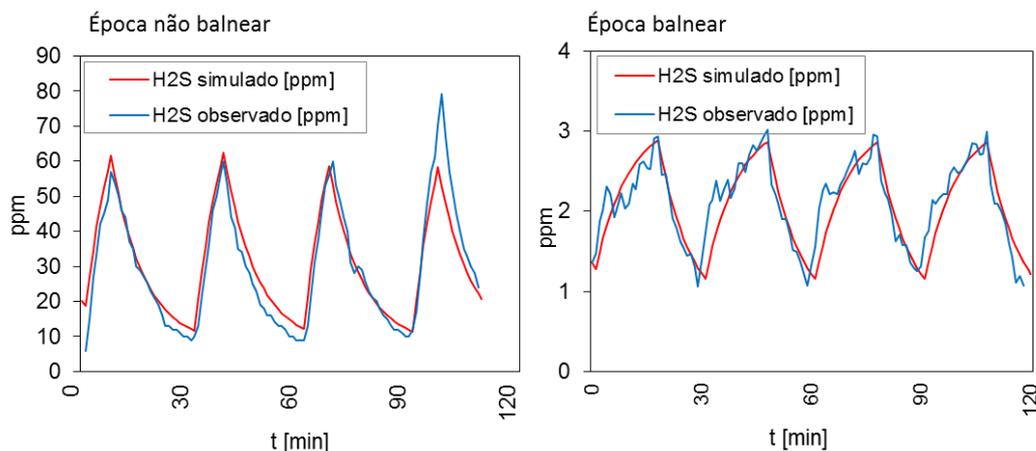


Figura 3. Comparação de resultados simulados e observados de concentração de gás sulfídrico obtida no interior do tanque de lamas da ETFS no 2º dia de trabalho de campo, em época não balnear e época balnear.

Após calibração e validação do modelo, procedeu-se à simulação de diversos cenários de operação, com vista à minimização da libertação de gás sulfídrico e conseqüente redução de produção de odores. Representam-se na Figura 4 cenários de simulação para a diminuição do tempo de bombagem de lamas (passando de 7 para 3.5 minutos) e para averiguação do efeito da variação do caudal de ar extraído, na concentração global de H₂S no interior do tanque.

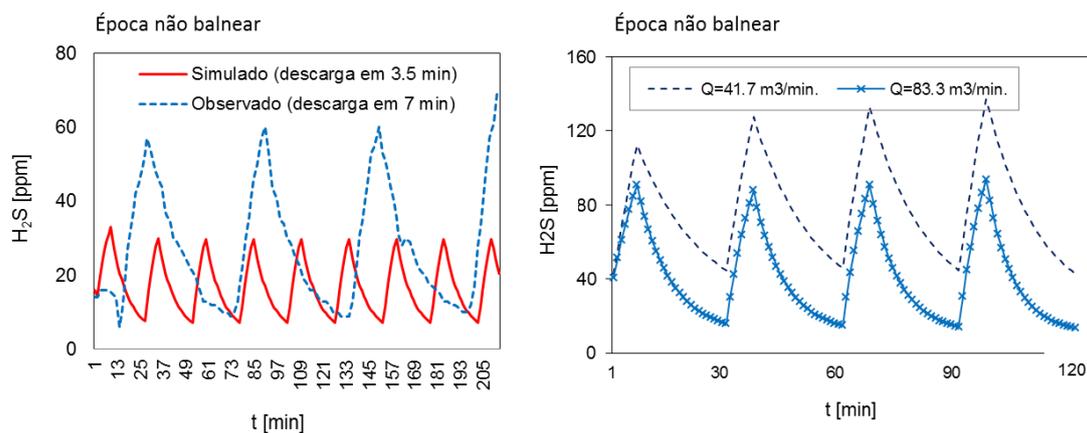


Figura 4. Simulação de cenários de redução dos períodos de bombagem de lamas (esquerda) e do efeito de redução de extração de ar (direita) em época não balnear.

4. DISCUSSÃO

No que se refere aos resultados obtidos nas campanhas de recolhas de dados no local, observou-se que as lamas apresentam condições ideais para formação de H_2S no líquido, e sua conseguinte libertação para a fase gasosa, nomeadamente teores de oxigénio dissolvido ao longo da conduta elevatória reduzidos (ou nulos), elevados teores de sulfuretos, temperatura elevada e valores negativos do potencial redox.

Contrariamente ao expectável, a concentração de H_2S no reservatório é bastante superior em época não balnear (quando as temperaturas são mais baixas). Isto deve-se muito possivelmente ao menor tempo de retenção das lamas na conduta e ao facto de que, durante a época balnear, a adição de cloreto férrico como coagulante no tratamento da fase líquida propicia a precipitação dos sulfuretos dissolvidos, deixando de estar disponíveis para originar H_2S e sua posterior libertação para a fase gasosa. Os reduzidos valores de concentração obtidos em época balnear, permitiram concluir que a adição de cloreto férrico ao poço de lamas durante esse período poderá ser bastante diminuída de futuro, ou eventualmente cessada. Observou-se igualmente que a libertação de gás foi sistematicamente superior nos períodos de descarga turbulenta de lamas, comparativamente aos períodos de repouso das mesmas.

O modelo desenvolvido permitiu simular de modo adequado a variação temporal decorrente das bombagens de lamas para o interior do tanque, sendo possível obter um conjunto de potenciais intervenções de melhoria de desempenho. Observou-se que a redução dos tempos de bombagem, e aumento da frequência do número de arranques das bombas, trará vantagens na redução da concentração do gás. De modo análogo, maiores caudais de extração de ar, resultam naturalmente na diminuição da concentração no interior do tanque, pelo que o aumento da capacidade do sistema de ventilação poderia ser vantajoso. Em caso de paragem da ventilação, é expectável que o gás sulfídrico se acumule até que se atinja a concentração de saturação no interior do tanque, o que levaria a concentrações elevadas indesejáveis. Uma vez que a maior libertação de gás sulfídrico ocorre na queda de lamas, aquando da sua descarga, a diminuição dessa libertação poderá ser conseguida igualmente pelo prolongamento da conduta elevatória, de modo a que se obtenha uma descarga afogada.

Como perspectivas de trabalho futuro, prevê-se a calibração do modelo em situação de ausência de ventilação (condições de saturação), bem como a averiguação de potenciais fugas de gás para o exterior do reservatório (em caso de ineficiente isolamento do tanque) ou potenciais efeitos de corrosão.

5. CONCLUSÕES

O trabalho desenvolvido permitiu identificar as operações de manuseamento de lamas de águas residuais como importantes fontes de odores em sistemas de águas residuais, e simular um sistema dinâmico, com variações temporais de caudal induzidas pelo funcionamento de grupos eletrobomba. Foi igualmente possível verificar o efeito acentuado da sazonalidade e do modo de operação da instalação na variação da concentração de gás sulfídrico no interior do reservatório.

O modelo desenvolvido permitiu uma boa correspondência entre os dados observados e simulados, configurando-se uma ferramenta eficaz no apoio à gestão, para a identificação de oportunidades de melhoria de desempenho do sistema, no que se refere ao controlo de H_2S na fase sólida e minimização de odores.

AGRADECIMENTOS

Os autores do estudo agradecem aos colaboradores da Águas de Lisboa e Vale do Tejo, S.A., (previamente SANEST – Saneamento da Costa do Estoril, S.A.), pela obtenção dos dados de campo que permitiram a calibração e validação dos modelos matemáticos apresentados.

REFERÊNCIAS

- ASCE (1989). *Sulfide in Wastewater Collection and Treatment Systems*. American Society of Civil Engineers. Manual no. 69.
- ATSDR. (2014). *Public Health Statement for Hydrogen Sulfide*. Tech. Rep., Agency for Toxic Substances and Disease Registry. CAS 7783-06-4. Atlanta, GA.
- Corsi, R.L., Card, T.R. (1991). Estimation of VOC emissions using the BASTE model, *Environ. Prog.*, 10(4), 290–299.
- Corsi, R. L., & Quigley, C. J. (1996). VOC Emissions from Sewer Junction Boxes and Drop Structures: Estimation Methods and Experimental Results. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 46(3), 224-233.
- D. Firer, E. Friedler, O. Lahav (2008). Control of sulfide in sewer systems by dosage of iron salts: Comparison between theoretical and experimental results, and practical implications. *Science of the Total Environment*, 392, 145-156.
- Gostelow, P., (2001). Development of an odorant emission model for sewage treatment works. *Water Science and Technology*, 44(9), 181-188.
- Higgins, M. J., Yarosz, D. P., Chen, Y. C., Murthy, S. N., Mass, N., & Cooney, J. (2003). Mechanisms of Volatile Sulfur Compound and Odor Production in Digested Biosolids. In *Proceedings of the Water Environment Federation*, 2003(1), 993-805.
- Hvitved-Jacobsen, T. (2002). *Sewer Processes – microbial and chemical process engineering of sewer networks*. 1st Edition. Boca Raton, Florida: CRC Press.
- Jiang, G., Wightman, E., Donose, B. C., Yuan, Z., Bond, P. L., & Keller, J. (2014). The role of iron in sulfide induced corrosion of sewer concrete. *Water Research*, 49(0), 166-174.
- Kim, H., Lee, H., Choi, E., Choi, I., Shin, T., Im, H., & Ahn, S. (2014). Characterization of odor emission from alternating aerobic and anoxic activated sludge systems using real-time total reduced sulfur analyzer. *Chemosphere*, 117(0), 394-401.
- Latos, M., Karageorgos, P., Kalogerakis, N., & Lazaridis, M. (2011). Dispersion of Odorous Gaseous Compounds Emitted from Wastewater Treatment Plants. *Water, Air, & Soil Pollution*, 215(1-4), 667-677.
- Matos, J. (1992). *Aerobiose e septicidade em sistemas de drenagem de águas residuais*. Dissertação de doutoramento, Instituto Superior Técnico, Lisboa.

- Melcer, H.; Bell, J.; Thompson, D.J.; Yendt, C.M.; Kemp, J.; Steel, P. (1994). Modeling volatile organic contaminants' fate in wastewater treatment plants. *J. Environ. Eng.*, 120,588-590.
- Nielsen, A. H.-J., & Vollertsen, J. (2007). Effects of Iron on Chemical Sulfide Oxidation in Wastewater from Sewer Networks. *Journal of Environmental Engineering*, 133, 655-658.
- Nielsen, A., Hvitved-Jacobsen, T., Jensen, H., & Vollertsen, J. (2013). Experimental evaluation of the stoichiometry of sulfide related concrete sewer corrosion. *Journal of Environmental Engineering*, 140 (2), 04013009.
- Pikaar, I; K. R. (2014). Reducing sewer corrosion through integrated urban water management. *Science*, 345, 812-814.
- Pomeroy, R., & Parkhurst, J. (1977). The forecasting of sulfide build-up rates in sewers. In *Progress in Water Technology, Great Britain*, 9, 621-628.
- Sharma, K. R., Yuan, Z., de Haas, D., Hamilton, G., Corrie, S., & Keller, J. (2008). Dynamics and dynamic modelling of H₂S production in sewer systems. *Water Research*, 42(11), 2527-2538.
- Suffet, I. H., Decottignies, V., Senante, E., & Bruchet, A. (2009). Sensory Assessment and Characterization of Odor Nuisance Emissions during the Composting of Wastewater Biosolids. *Water Environment Research*, 81(7), 670-679.
- Thistlethwayte, D. (1972). The control of sulphides in sewerage systems. *Sydney, Butterworths*, 1, 8-86.