ROYAUME DU MAROC

OFFICE MAROCAIN DE LA PROPRIETE INDUSTRIELLE ET COMMERCIALE
---

(19)

المملكة المغربية
المكتب المغربي للملكية الصناعية و التجارية

(12) FASCICULE DE BREVET

(11) N° de publication :
MA 34401 B1

(51) Cl. internationale :
C02F 3/00; C02F 3/30

(43) Date de publication :
03.07.2013

(21) N° Dépôt :
35612

(22) Date de Dépôt :
28.01.2013

(86) Données relatives à l'entrée en phase nationale selon le PCT :
PCT/ES2010/070513 02.02.2012

(71) Demandeur(s) :
ACCIONA AGUA S. A. U., Avda. Europa, 22 E-28108 Alcobendas Madrid (ES)

(72) Inventeur(s) :
RODRÍGUEZ LÓPEZ, Carlos ; HERNÁNDEZ ROMERO, Crístina ; LARREA URCOLA, Luís

(74) Mandataire :
SMAS INTELLECTUAL PROPERTY

(54) Titre : **SYSTÈME ET PROCÉDÉ POUR LE TRAITEMENT DES EAUX**

(57) Abrégé : L'INVENTION CONCERNE UN PROCÉDÉ ROBUSTE POUR L'ÉLIMINATION BIOLOGIQUE D'AMMONIUM, EN PARTICULIER UTILISÉ AVEC LES EAUX USÉES DU COURANT DE RETOUR D'ÉVACUATION DES BOUES DIRIGÉES VERS DES STATIONS D'ÉPURATION DES EAUX USÉES URBAINES, PAR MISE EN OEUVRE D'UNE LIGNE DE CAPTEURS D'AMMONIUM, NITRITE ET NITRATE, DANS UN SYSTÈME QUI COMPREND LES UNITÉS SUIVANTES : UN RÉSERVOIR DE RETENUE DANS LEQUEL SONT STOCKÉES LES EAUX USÉES; UN RÉSERVOIR ANOXIQUE POUR LA PRÉDÉNITRIFICATION AU MOYEN D'UNE SOURCE EXTERNE QUI CONTIENT DU CARBONE AVEC DE LA BIOMASSE, DANS LA BIOPELLICULE COMME EN SUSPENSION; UN RÉSERVOIR AÉRÉ POUR LA NITRIFICATION DANS LA BIOPELLICULE ET EN SUSPENSION ET LA RECIRCULATION VERS LE RÉSERVOIR ANOXIQUE; ET UN RÉSERVOIR DE SÉDIMENTATION POUR LA CLARIFICATION DE L'EFFLUENT ET LA RECIRCULATION DES BOUES, SI NÉCESSAIRE. LA CONCEPTION DU SYSTÈME ET LES CONTRÔLEURS SE BASENT SUR UN MODÈLE ÉTALONNÉ.

نظام وطريقة لمعالجة الماء

الملخص

يتعلق الاختراع الراهن بطريقة لإزالة حيوية قوية للأمونيوم, بشكل خاص تطبيقها لإعادة تيار ماء الصرف من نزع ماء الحمأة المهضومة في وحدات معالجة ماء الصرف المدنية, عن طريق تطبيقها على مجسات خطية للأمونيوم, النتريت والنترات في نظام مشتمل على الوحدات التالية: خزان احتجاز حيث يتم تخزين ماء الصرف؛ خزان لاأكسجيني لنزع النترتة المسبقة باستخدام مصدر خارجي محتوي على الكربون مع كتلة حيوية, سواء في صورة غشاء حيوي أو في صورة معلق, خزان مُهوَّى لعملية نترتة في صورة غشاء حيوي وفي صورة معلق وإعادة التدوير إلى الخزان اللاأكسجيني؛ خزان ترسيب لتنقية الصبيب المنصرف وإعادة تدوير الحمأة إذا كان ذلك مناسباً. ويرتكز تصميم النظام وجهاز التحكم على نموذج معايرة.

MA 34401B1

03 JUIL 2013

بسم الله الرحمن الرحيم

نظام وطريقة لمعالجة الماء

هدف الاختراع

يتعلق الاختراع بطريقة لإزالة الأمونيوم من ماء الصرف الذي يُحصل عليه من عمليات نزع الماء في وحدات معالجة ماء الصرف الصناعية المدنية.

خلفية الاختراع

تقليدياً، تتم إزالة النتروجين من ماء الصرف الناتج من المدن من خلال عمليات النترتة ونزع النترتة المسبقة الكاملة باستخدام كتلة حيوية في معلق (التفاعلين 1 و 2). وثبتت فعاليتها في وحدات معالجة ماء الصرف الصناعية وفقاً لغاليندو Galindo، حيث استُخدمت مجسات مباشرة للأمونيا والنترات في عملية معالجة الحمأة المنشَّطة، خط المعالجة الثانوية للماء (المرجع Ayesa et al, 2006).

النترتة: $NH_4^+ + 2O_2 \rightarrow NO_3^- + H_2O + 2H^+$ (التفاعل 1)

الخطوة 1 للنترتة: $NH_4^+ + 1.5O_2 \rightarrow NO_2^- + H_2O + 2H^+$ بواسطة مواد مؤكسدة للأمونيوم X_{NH} (التفاعل 1أ)

الخطوة 2 للنترتة: $NO_2^- + 0.5O_2 \rightarrow NO_3^-$ بواسطة مواد مؤكسدة للنتريت X_{NO} (التفاعل 1ب)

نزع النترتة:

$6NO_3^- + 5CH_3OH \rightarrow 3N_2 + 5CO_2 + 7H_2O + 6OH^-$ بواسطة كتلة حيوية غيريّة التغذية (X_H) (التفاعل 2)

الخطوة 1: $6NO_3^- + 2CH_3OH \rightarrow 6NO_2^- + 2CO_2 + 4H_2O$ (التفاعل 2أ)

الخطوة 2: $6NO_2^- + 3CH_3OH \rightarrow 3N_2 + 3CO_2 + 3H_2O + 6OH^-$ (التفاعل 2ب)

ولنترتة ماء الصرف العائد الغني بالأمونيوم عند درجات حرارة مرتفعة (25-35°م)، تعتبر النترتة الجزئية (تشكيل النتريت) ممكنة حالياً حيث يتم إنتاج النتريت بواسطة المواد المؤكسدة للأمونيوم (X_{NH}) (التفاعل 1أ) ومقدار قليل فقط من النترات، عن طريق إزالة المواد المؤكسدة للنتريت بالغسل (X_{NO}) (التفاعل 1ب). ولقد تم اقتراح طرق مختلفة عن طريق استخدام إما الكتلة الحيوية في معلق (براءة الاختراع الأمريكية رقم 6183642 B1، 2001 والمرجع y Hellinga et al, 1998) أو الكتلة الحيوية في مواد حاملة (براءة الاختراع البريطانية

رقم 2333522 A، 1999 والمرجع Gut et al, 2006) مبنية على ضبط زمن احتجاز المواد الصلبة (SRT)، درجة الحموضة والأكسجين المذاب (DO).

ولإزالة النتريت، تم تطوير اختراع حديث (براءة الاختراع الأمريكية رقم 6383390 B1 والمرجع Van Dongen et al, 2001) حيث يتم دمج النترتة الجزئية وتفاعل جديد K يتمثل في أكسدة لاهوائية للأمونيوم (anammox). انظر التفاعلين 3 و 4:

النترتة الجزئية:

$NH_4^+ + 0.75O_2 + HCO_3^- \rightarrow 0.5NH_4^+ 0.5NO_2^- + 1.5H_2O + CO_2^-$ يتم بواسطة X_{NH} (التفاعل 3)

Anammox:

$NH_4^+ + 1.32NO_2^- + 0.066HCO_3^- + 0.13H^+ \rightarrow \rightarrow 1.02N_2 + 0.26NO_3^- + 2.03H_2O +$ $0.066CH_2O_{0.5}N_{0.15}$ يتم بواسطة X_{AN} (التفاعل 4)

ولهذا الغرض، ينبغي إجراء النترتة الجزئية في مفاعل مهوى أول بحيث ينبغي الحصول على نسبة دقيقة من $N\text{-}NH_4^+ / N\text{-}NO_2^-$ = 1.3:1 في الصبيب المنصرف. وهذه مهمة صعبة تأخذ بعين الاعتبار التذبذبات في ماء الصرف الداخل والظروف البيئية (درجة الحرارة، درجة الحموضة، إلخ) ولقد تم اقتراح اختراعات معينة (براءة الاختراع الأمريكية رقم 7144508 B2، 2006؛ والمرجع Strous et al, 1997) لتحقيق ذلك. وبالإضافة إلى ذلك، كان معدل نمو بكتيريا anammox منخفضاً جداً وهكذا تكون الخطوة الثانوية حساسة جداً للتذبذبات في الظروف التشغيلية وبالتالي من السهل تثبيطها. وفي الحقيقة، لا يعمل إلا عدد قليل من الوحدات الصناعية في جميع أنحاء العالم ولم يتم إثبات الأداء الموثوق بوضوح حتى الآن في الوثائق.

وفي هذا السياق، تم نشر براءة اختراع جديدة (براءة الاختراع الأمريكية رقم B2 7645385، 2010) أساسها هذه الطريقة وتستخدم مفاعل SBR ذي كتلة حيوية في المعلق. وبالمثل تم مؤخراً منح براءة اختراع لطريقة خاصة بالتحكم الأوتوماتي بالنترتة الكاملة ذات كتلة حيوية في المعلق، تستخدم وحدات تحكم بدرجة الحموضة، الأكسجين المذاب وزمن احتجاز المواد الصلبة (براءة الاختراع الدولية رقم A1 2009/046415).

الكشف عن الاختراع

يزود الاختراع الراهن طريقة مبتكرة من حيث مبدأ استخدام نظام بسيط لإزالة النتروجين (النترتة الكاملة ونزع النترتة باستخدام الميثانول) وطريقة للتحكم الأوتوماتي.

وبناء على ذلك، يزود الاختراع نظاماً بسيطاً لضمان الأداء القوي والموثوق على النطاق الصناعي. وهكذا، تم اقتراح النترتة الكاملة في الخطوة الأولى وإضافة مصدر كربوني لنزع النترتة من مركبات النتريت. وبهذه الطريقة، يتم توفير 25٪ من استهلاك الأكسجين و40٪ من المصدر الكربوني بالنسبة لعملية نزع النترتة المسبقة–النترتة التقليدية.

النترتة الكاملة: $NH_4^+ + 1.5O_2 \rightarrow NO_2^- + H_2O + 2H^+$ (5)

نزع النترتة باستخدام الميثانول: $6NO_2^- + 3CH_3OH \rightarrow 3N_2 + 3CO_2 + 3H_2O + 6OH^-$ (6)

وبالنسبة لإزالة النتروجين، يستخدم الاختراع أربع وحدات فصل.

ويستخدم خزان احتجاز لتخفيف معدل التدفق المتقطع لماء الصرف الناتج من خطوة نزع الماء والذي له أنماط مختلفة للغاية من وحدة صناعية لأخرى. وبهذه الطريقة، يكون معدل التدفق لمفاعل نزع النترتة المسبقة (Qfeed) متواصلاً ويتم تنظيمه بواسطة نظام التحكم الأوتوماتي. ويعمل خزان الاحتجاز أيضاً كوحدة ترسيب من أجل إزالة المواد الصلبة العالقة.

ويضمم مفاعل لنزع النترتة المسبقة لإزالة (للحصول على غاز نتروجين) كافة مركبات النتريت معادة التدوير من مفاعل النترتة (Qrint). ويجري تفاعل نزع النترتة بشكل أساسي عن طريق إضافة مقدار من مصدر كربوني (Qc). وفي بعض الوحدات الصناعية، يحتوي ماء الصرف على مطلب أكسجين حيوي كيميائي قابل للذوبان (BOD) من وحدات أخرى في خط الحمأة ويمكن استخدامه لإجراء عملية نزع النترتة المسبقة، وبذلك يتم تقليل جرعة المصدر الكربوني. ويتيح استخدام عملية نزع النترتة المسبقة عوضاً عن عملية نزع النترتة اللاحقة إزالة BOD من الصبيب المنصرف عند تواجده، مما يؤدي إلى تثبيط مواد مؤكسدة من الأمونيوم (X_{NH}) في الغشاء الحيوي المهوى اللاحق. وتبعاً لذلك، يمكن تحقيق معدلات ثابتة لنزع النترتة.

ويقوم مفاعل النترتة بثبات بتحويل الأمونيوم فقط إلى نتريت لأنه يتم إزالة مواد مؤكسدة من النتريت (X_{NO}) بالغسل من النظام عن طريق نظام تحكم قوي ملائم. ويتيح استخدام وحدات منفصلة لنزع النترتة المسبقة (مقارنة باقتراحات أخرى) التحكم الأمثل بها. ويمكن وضع المواد المؤكسدة من الأمونيوم (X_{NH}) والكتلة الحيوية غَيْرِية التغَذِي (X_H) اللازمة لنزع النترتة في الغشاء الحيوي الخاص بالمواد الحاملة وفي المعلق.

وتتيح وحدة الترسيب الحصول على نظام مؤتمت قوي ويهدف لتوضيح التدفق الداخل للمواد الصلبة المعلقة وللحصول على حمأة مغلظة.

استخدام نظام تحكم على أساس مواد محللة مغذية (NH_4^+، NO_2^- و NO_3^-) كمقابل لطرق التحكم التي تعتمد على المجسات التقليدية (درجة الحموضة، ORP، وما إلى ذلك).

وتعمل كافة تلك الخصائص على زيادة مرونة وتعددية جوانب النظام، بحيث يمكن تكييفه لتنفيذ سيناريوهات مختلفة للغاية لخصائص ماء الصرف المذكورة في التيار المعاد لوحدات معالجة ماء الصرف المدنية كاملة النطاق.

وصف مختصر للرسوم

تدرك إدراكاً تاماً الأهداف والفوائد السابقة وغيرها للاختراع الراهن من الوصف الإضافي التالي له, بالرجوع إلى الأشكال المرافقة حيث:

الشكل 1 : يوضح رسم تخطيطي لنظام الاختراع وأجزائه.

الوصف التفصيلي

التجسيد المفضل

في تجسيد مفضل يتقلى النظام (1) وفقاً للاختراع الراهن, ماء الصرف من خطوة نزع الماء الذي يتم تخزينه ومضاعلته في خزان احتجاز (2)؛ ويكون لمعدل التدفق المتقطع من ماء الصرف من خطوة نزع الماء أنماط مختلفة كثيراً من وحدة صناعية إلى أحرى. وبهذه الطريقة, يكون معدل التدفق [Qfeed] إلى مفاعل نزع النترتة المسبقة قليلة الأكسجين (3) مستمراً ويتم ضبطه بواسطة نظام تحكم أوتوماتي (6).

وكما يوضح الشكل 1, يتم تصميم مفاعل نزع النترتة المسبقة (3) لإزالة [إلى غاز النتروجين] جميع مركبات النتريت معادة التدوير من مفاعل النترتة (4) [Qrint]. وتتم عملية نزع النترتة بشكل أولي بواسطة جرعة من مصدر كربوني [Qc]. وفي بعض الوحدات الصناعية, يحتوي ماء الصرف على مطلب أكسجين حيوي كيميائي قابل للذوبان [BOD] من وحدات أخرى في خط الحمأة ويمكن استخدامه في نزع النترتة المسبقة, وبالتالي تقليل جرعة المصدر الكربوني. ويتيح استخدام نزع النترتة المسبقة بدلاً من نزع النترتة اللاحقة إزالة BOD المنصرف عند وجوده, وبذلك يتم منع تثبيط المواد المؤكسدة للأمونيوم [X_{NH}] في الغشاء الحيوي المهوّى اللاحق. وبناء على ذلك, يمكن الحصول على معدلات نترتة ثابتة أعلى.

وينجز مفاعل النترتة (4) التحويل الثابت للأمونيوم إلى نتريت فقط لأن المواد المؤكسدة للنتريت [X_{NO}] تُزال بالغسل من النظام بصفة ثابتة بواسطة نظام تحكم قوي ملائم. ويمكن أن توجد المواد المؤكسدة للأمونيوم [X_{NH}] والكتلة الحيوية غيرية التغذّي [X_H] لنزع النترتة كلاهما في الغشاء الحيوي للمواد الحاملة وفي المعلّق.

وتسمح وحدة ترسيب (5) بنظام أوتوماتي قوي (1) وتهدف إلى تصفية الدفق الداخل من المواد الصلبة المعلقة وإلى الحصول على حمأة مغلّظة. ويوفر استخدام وحدة ترسيب (5) بدائل مختلفة للعملية.

وفي هذا التجسيد المفضل للاختراع توجد وحدة الترسيب (5) عند طرف النظام (1) ولعدم استخدام الحمأة المعاد تدويرها لمفاعل نزع النترتة المسبقة (3). وعليه، سيكون تركيز المواد الصلبة المعلقة منخفضاً نسبياً [200–500 ملغم/لتر]. وستحدث عملية نزع النترتة والنترتة، في الغشاء الحيوي للمواد الحاملة وفي المعلق على حد سواء.

وفي تجسيد آخر للحمأة يُستخدم تيار إعادة التدوير لزيادة تركيز المواد الصلبة المعلقة، ومعدلات نزع النترتة والنترتة المناظرة. ومع ذلك، تكون إزالة X_{NO} بالغسل أكثر صعوبة حيث يزداد زمن احتجاز المواد الصلبة [SRT].

وفي تجسيد آخر أيضاً للاختراع توجد وحدة الترسيب (5) بين المفاعلات (3، 4)، مع إعادة تدوير الحمأة إلى مفاعل نزع النترتة المسبقة (3). وبالتالي، يمكن أن يكون معدل نزع النترتة مرتفعاً نسبياً ويمكن ضمان حدوث النترتة بشكل أفضل. ومع ذلك، يكون دفق المواد الصلبة المعلقة الداخلة لوحدة الترسيب (5) مرتفعاً جداً بسبب معدل تدفق تيار إعادة التدوير الداخلي المرتفع، وبالتالي الحاجة إلى سطح أكبر لوحدة الترسيب.

وباتباع الرسم التخطيطي للشكل 1 يستوجب نظام التحكم (6) الاستراتيجيات التالية، مع ملاحظة أن التحكم الأوتوماتي (6) للنظام يعتمد على استخدام (NH_4^+، NO_2^- وNO_3^-) كمواد محللة مغذية على أساس مجسات موضوعة على طول النظام، والأفضل عند المفاعلات (3، 4):

- التحكم الأوتوماتي بالأكسجين المذاب في مفاعل النترتة (4): يعالج [Qair] وفقاً للاختلافات بين قيمة الأكسجين المذاب المحددة مسبقاً [نقطة تحديد الأكسجين المذاب] وقياسات الأكسجين المذاب في مفاعل النترتة (4).
- الضبط الأوتوماتي لنقطة تحديد الأكسجين المذاب: تُعدل نقطة تحديد الأكسجين المذاب بشكل أوتوماتي وفقاً لـِ:
  - قيمة لـِ $N\text{-}NH_4^+$ محددة مسبقاً [نقطة تحديد $N\text{-}NH_4^+$]، و
  - قياسات $N\text{-}NH_4^+$ و $N\text{-}NO_3^+$ في مفاعل النترتة (4).
- يُعالج Q_{feed} كدالة لقياسات الـ $N\text{-}NH_4^+$ في مفاعل النترتة (4) ونقطة تحديد الـ $N\text{-}NH_4^+$.
- التحكم الأوتوماتي بالـ $N\text{-}NO_2^-$ في مفاعل نزع النترتة المسبقة (3): يعالج Q_c [معدل تدفق الكربون الخارجي] بشكل أوتوماتي بحيث تنتج قياسات الـ $N\text{-}NO_2^-$ في مفاعل النترتة المسبقة (3) عن مستوى محدد مسبقاً للـ $N\text{-}NO_2^-$ [نقطة تحديد الـ $N\text{-}NO_2^-$ في مفاعل النترتة المسبقة (3)]

- التحكم الأوتوماتي بالـــ $N\text{-}NO_2^-$ في مفاعل النترتة (4): يعالج Q_{rint} بـــشكل أوتومـــاتي كدالة لـــ:
- قيمة محددة مسبقاً لـــ $N\text{-}NO_2^-$ [نقطة تحديـــد الـــ $N\text{-}NO_2^-$ في مفاعل النترتة (4)]، و
- قياسات الـــ $N\text{-}NO_2^-$ في مفاعل النترتـــة (4).

عناصر الحماية

1- نظام (1) لمعالجة الماء يتميز باشتماله على:
- خزان احتجاز (2) لمضاعلة معدل تدفق متقطع من ماء صرف من عملية نزع الماء،
- مفاعل نترتة (4) مهيأ لتحويل الأمونيا الموجودة في ماء الصرف القادم من خزان الاحتجاز (2) إلى مركبات نتريت،
- مفاعل نزع النترتة المسبقة (3) مهيأ لنزع مركبات النتريت المحولة بواسطة مفاعل النترتة (4)،
- وحدة ترسيب (5) لتنقية الصبيب المنصرف وتيار إعادة تدوير حمأة، و
- مجسات موضوعة في مفاعل النترتة (4) ومفاعل نزع النترتة المسبقة (3) للكشف على الأقل عن الأمونيا، مركبات النتريت ومركبات النترات.

2- النظام (1) وفقاً لعنصر الحماية 1 يتميز باشتماله بشكل إضافي على نظام تكحم أوتوماتي (6) للتحكم بمعدل التدفق القادم إلى خزان الاحتجاز (2) وضبطه.

3- النظام (1) وفقاً لعنصرالحماية (2) حيث يكون التحكم الأتوماتي بناء على مواد محللة مغذية.

4- النظام (1) وفقاً لعنصر الحماية 2 حيث يتم اختيار المواد المحللة المغذية من المجموعة المكونة من : NH_4^+، NO_2^-، NO_3^-

5- النظام (1) وفقاً لعنصر الحماية 1 حيث يتم أيضاً تهيأة خزان الاحتجاز لإزالة المواد الصلبة المعلقة من ماء الصرف عن طريق ترسيبها.

6- النظام (1) وفقاً لعنصر الحماية 1 حيث تقع وحدة الترسيب (5) عند طرف النظام (1).

7- النظام (1) وفقاً لعنصر 1 حيث تقع وحدة الترسيب (5) بين مفاعل النترتة (4) ومفاعل نزع النترتة المسبقة (3).

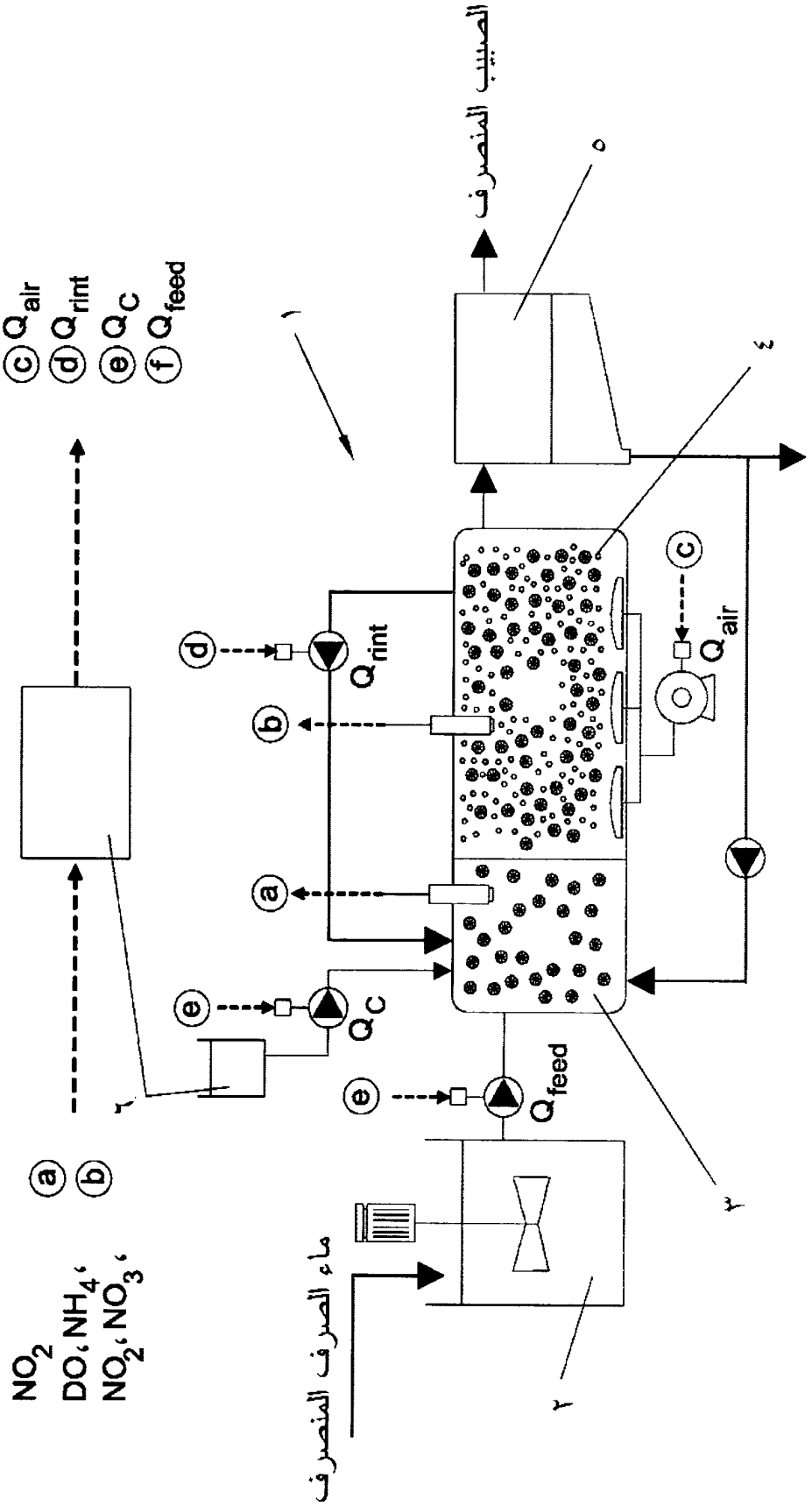
8- طريقة لمعالجة الماء المستخدم في النظام (1) الموصوف في أي من عناصر الحماية 1 إلى 7, تتميز بأنها تشتمل على الخطوات التالية:

- .تخزين ومضاءلة ماء الصرف في خزان احتجاز (2) من أجل مضاءلة ومعادلة معدل التدفق,

- تحويل الأمونيوم الموجود في ماء الصرف إلى مركبات نتريت باستخدام مواد مؤكسدة للنتريت في مفاعل النترتة (4), و

- إزالة مركبات النتريت التي تم الحصول عليها باستخدام مفاعل نزع النترتة المسبقة (3) عن طريق إعطاء مصدر محتوي على الكربون مع كتلة حيوية, سواء في صورة غشاء حيوي أو في صورة معلق.

9-.طريقة وفقاً لعنصر الحماية 8 تتميز بأنها تشتمل بشكل إضافي على التحكم بـــ وتنظيم معدل الدفق القادم إلى خزان الاحتجاز (2) باستخدام مواد محللة مغذية أساسها مجسات مرتبة على طول النظام (1).


المصيب المنصرف
٥
١
٤
ⓒ Q_{air}
ⓓ Q_{rint}
ⓔ Q_C
ⓕ Q_{feed}
ⓓ
Q_{rint}
ⓑ
ⓒ
Q_{air}
ⓐ
ⓔ
Q_C
ⓔ
Q_{feed}
٢
٣
ⓐ ⓑ
NO_2
DO، NH_4،
NO_2، NO_3،
ماء الصرف المنصرف

الشكل ١