



(11) **RO 123295 B1**

(51) Int.Cl.
C02F 1/58 (2006.01),
B08B 3/04 (2006.01),
B01D 17/02 (2006.01)

(12) **BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. cerere: **a 2008 00307**

(22) Data de depozit: **18.04.2008**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30.06.2011** BOPI nr. **6/2011**

(41) Data publicării cererii:
30.04.2009 BOPI nr. **4/2009**

(73) Titular:
• **ACTIV AQUA S.R.L., ȘOS.ALEXANDRIEI
NR.112, BRAGADIRU, IF, RO**

(72) Inventatori:
• **DUMITRU MARIAN, STR.SLT.POPA NR.9,
BL.17A, SC.1, AP.1, SECTOR 5,
BUCUREȘTI, B, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
RU 2280070 C1

(54) **PROCEDEU DE EPURARE A APELOR UZATE INFESTATE
CU HIDROCARBURI**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu pentru epurarea apelor uzate infestate cu hidrocarburi, utilizând un detergent care conține tripolifosfat de sodiu, un alchil al acidului benzulfonic, hidroxid de sodiu, eteri ai alcoolilor grași C12...C15, xilensulfonat de sodiu și butilglicol, și constă în aceea că detergentul se diluează cu apă la un raport volumetric cuprins între 1:3...1:50, de preferință la un raport de 1:3, se amestecă soluția

apoasă de detergent astfel obținută cu apele uzate care au un conținut de hidrocarburi de 1...600 mg/l, în raport volumetric de 1:100, și se mențin în contact timp de 24...48 h, în cazul aplicării *in situ*, respectiv, 0,5...96 h, în cazul aplicării *ex situ*.

Revendicări: 2



RO 123295 B1

1 Invenția se referă la un procedeu pentru epurarea apelor uzate infestate cu
2 hidrocarburi, *in situ* sau *ex situ*. Procedeu poate fi aplicat în instalațiile de preepurare/
3 separatoare, astfel încât prin aplicarea sa este posibilă deversarea ulterioară a apelor tratate,
4 direct în canalizare. De asemenea, procedeu se utilizează pentru vidanjarea/spălarea
5 canalizărilor și separatoarelor din industria petrolieră, navală, alimentară, carmangerii și a
6 terenurilor petroliere.

7 Din cererea internațională **WO 2008132768 A1**, se cunoaște un procedeu pentru
8 decontaminarea matricelor apoase conținând poluanți organici, cum ar fi BTEX (acronim al
9 benzenului, toluenului, etilbenzenului și xilenului), compuși organici halogenați, MTBE (metil
10 terț-butil eter), hidrocarburi și uleiuri minerale, acest procedeu cuprinzând în general
11 introducerea solventului pentru hidrocarbură, capabil să dizolve poluanții conținuți de apă,
12 în matricea apoasă supusă tratării, agitarea amestecului conținând matricea apoasă și
13 solventul pentru hidrocarbură, separarea fazei de hidrocarbură conținând poluanții din faza
14 apoasă purificată. Solventul pentru hidrocarbură indicat are un interval al densității cuprins
15 între 0,5 și 2,0 g/cm³, un interval de solubilitate de la 0 la 1000 mg/l și un interval pentru
16 temperatura de fierbere, cuprins între 40 și 300°C. În particular, solventul indicat este selectat
17 din grupul constând din n-decan, 1-decenă, 1-octadecenă, 1-hexadecenă sau amestecuri
18 ale acestora. Această metodă permite extragerea unei largi palete de contaminanți organici
19 din matricele apoase prin intermediul unui singur proces și utilizând un solvent sau un
20 amestec de solvenți.

21 De asemenea, se mai cunoaște un procedeu (**WO 02/36714 A2** - Procedeu pentru
22 îndepărtarea poluanților de tip hidrocarburi din obiecte) pentru îndepărtarea poluanților de
23 hidrocarburi din obiecte, reprezentând un echipament pentru spălarea, curățarea și
24 degresarea suprafețelor de hidrocarburi lichide, incluzând petrol și produse petroliere, uleiuri
25 vegetale și animale, și grăsimi. Acest procedeu poate fi utilizat în diverse ramuri industriale
26 și ramuri ale economiei, pentru curățarea tancurilor, rezervoarelor, părților și ansamblelor
27 mașinilor. Procedeu indicat cuprinde mijloace de curățare alimentate cu lichid, mijloacele
28 menționate constând în pompe și un sistem de valve și conducte, schimbătoare de căldură
29 și o unitate pentru spălarea poluanților de hidrocarbură care se prezintă sub forma unei
30 instalații de spălare. Dispozitivul inventiv se caracterizează prin aceea că lichidul de curățare
31 se bazează pe o sare de sodiu modificată a acidului poliacrilic. Dispozitivul indicat cuprinde
32 de asemenea un rezervor pentru prepararea lichidului de curățare și corectarea concentrației
33 componentilor și pregătirea elementelor pentru etapa a treia, de separare a lichidului de
34 curățare indicat. Parametrii geometrici ai instalației de spălare și elementele de procesare
35 sunt alese corespunzător proprietăților chimice și fizice ale lichidului de curățare.

36 Brevetul **RU 2280070** se referă la o compoziție pentru curățarea suprafețelor
37 metalice, în scopul îndepărtării unor produse de tipul grăsimi, emulsii, produse petroliere.
38 Aceasta conține produsul reacției dintre izononilfenol, trietanolamină și hidroxid de sodiu,
39 metasilicat de sodiu, bicromat de sodiu, polielectrolit, săruri ale acidului benzoic și
40 tripolifosfat de sodiu, care se află în proporție de 20...24,9%. Din descriere rezultă că
41 aceasta este aplicată pe suprafețele care urmează să fie curățate, la temperatura de
42 50...60°C, sub forma unei soluții apoase având concentrația de 2%, timp de 2...12 h.

43 Problema tehnică pe care o rezolvă procedeu conform invenției este eliminarea *in*
44 *situ/ex situ* a hidrocarburilor din instalațiile de epurare/separatoare, astfel încât apele tratate
45 rezultate în urma aplicării procedeu să poată fi deversate ulterior, direct în canalizare.

46 Procedeu conform invenției rezolvă această problemă tehnică prin aceea că un
47 detergent care conține tripolifosfat de sodiu, un alchil al acidului benzensulfonic, hidroxid de
sodiu, eteri ai alcoolilor grași C12...C15, xilensulfonat de sodiu și butilglicol se diluează cu

RO 123295 B1

apă la un raport volumetric cuprins între 1:3 și 1:50, de preferință la un raport de 1:3, se amestecă soluția apoasă de detergent astfel obținută cu apele uzate care au un conținut de hidrocarburi de 1...600 mg/l, în raport volumetric de 1:100 și se mențin în contact, timp de 24...48 h, în cazul aplicării <i>in situ</i> , respectiv 0,5 până la 96 h, în cazul aplicării <i>ex situ</i> .	1
În cazul în care conținutul de hidrocarburi al apei supuse tratării este mai mare de 600 mg/l, se repetă procedeul până la eliminarea completă a compușilor hidrocarbonați.	3
Avantajele procedurii propus de această invenție sunt următoarele:	5
- utilizează un complex organic hidrosolubil care este netoxic, necorosiv și nu atacă suprafețele;	7
- eliminarea emisiilor de gaze incinerate în mediu, ceea ce duce la protejarea mediului înconjurător;	9
- eliminarea transportului deșeurilor periculoase pe drumurile publice, fiind știut faptul că este recomandat ca situațiile de acest fel să se rezolve în apropierea locului unde sunt depozitate sau să se folosească drumul cel mai scurt până la destinație, pentru evitarea poluării mediului și afectarea sănătății populației;	11
- simplificarea procedurilor actuale de neutralizare a hidrocarburilor din instalații de preepurare/separatoare;	13
- reducerea timpului de lucru;	15
- eliminarea contractelor cu terți;	17
- economiile rezultate prin diminuarea costurilor legate de colectarea, transportul și procesarea în unitățile specializate în eliminarea reziduurilor petroliere (acestea ajungând la un preț de aproximativ 3 ori mai mic).	19
Procedeul conform invenției utilizează un complex organic hidrosolubil astfel încât permite deversarea ulterioară a apelor tratate direct în canalizare, deoarece, după trecerea timpului de reacție, apa nu conține produs petrolier peste limitele reglementate, produsul petrolier fiind transformat în alte substanțe organice biodegradabile.	21
Detergentul folosit este un detergent comercializat sub denumirea de Super 100 și este produs de firma Temmentec AG din Elveția. Acesta prezintă următoarele caracteristici:	23
- compoziție:	25
Tripolifosfat de sodiu	
Acid linear alchil benzen sulfonic	27
Hidroxid de sodiu	
Pareth 25-9	31
Xilen sulfonat de sodiu	
Butilglicol	33
CI 19965	
CI 42051	35
- compoziție de parfumare	
- proprietăți fizico-chimice:	37
Aspect: conform ST, lichid verde transparent	
Miros: slab, caracteristic	39
pH-ul produsului la 20°C: 9,5-10	
Densitate relativă la la 20°C: 1,052-1,058 g/cm ³	41
Nu se aplică produsul folosit în cadrul procedurii conform invenției în stare concentrată, deoarece acesta se activează numai în prezența apei. Detergentul Super 100 se diluează cu apă la un raport volumetric cuprins între 1:3 și 1:50, de preferință la un raport de 1:3. Diluția detergentului se pregătește înainte de utilizarea pentru îndepărtarea compușilor hidrocarbonați.	43
	45
	47

RO 123295 B1

1 Detergentul Super 100 diluat în proporții stabilite în funcție de încărcătura apei se
2 amestecă cu conținutul bazinului în care se află apa supusă epurării, în proporțiile adecvate
3 conținutului în hidrocarburi a apei, și se lasă amestecul să reacționeze o perioadă stabilită
4 în funcție de următorii parametri: diluția aleasă pentru detergent, încărcătura apei care se
5 tratează cu detergentul și raportul volumetric apă/soluția de detergent folosită.

6 În cazul în care conținutul de hidrocarburi al apei supuse tratării este mai mare de
7 600 mg/l, se repetă procedeul până la eliminarea completă a compușilor hidrocarbonați.

8 După trecerea timpului de reacție, apa nu conține produs petrolier peste limitele
9 reglementate prin legislația în domeniu, produsul petrolier fiind transformat în alte substanțe
10 organice biodegradabile. Cu alte cuvinte, după trecerea timpului de reacție, apa supusă
11 tratării nu conține produs petrolier peste limitele reglementate, produsul petrolier fiind
12 transformat în alte substanțe organice biodegradabile.

13 Conform fișei tehnice a produsului SUPER 100, acesta este netoxic, necorosiv și nu
14 atacă suprafețele. Pentru activarea soluției, se recomandă utilizarea soluției de detergent în
15 amestec cu apa, în raport de 1:3...1:10, pentru spălări cu grad mare de dificultate și 1:10-
16 1:30-1:50 pentru spălări manuale sau spălări cu abur sau utilaje cu spălare hidraulică.

17 În cazul în care conținutul de produs petrolier este mai mare de 600 mg/l și nu se
18 reușește epurarea de la prima aplicare a substanței, se repetă operațiunea cu Super 100 în
19 aceeași concentrație de 1:30 (la o cantitate de 0,33 l de detergent concentrat se adaugă
20 9,67 l apă, rezultând 10 l de detergent cu concentrația 1:30), câte 10 l pentru fiecare m³ de
21 apă, până la epurarea completă.

22 Alegerea unei compoziții având o mare afinitate pentru compușii hidrocarbonați și a
23 unei diluții optime a acestora pentru îndepărtarea și neutralizarea hidrocarburilor permite
24 apelor tratate să poată fi deversate direct în canalizare.

25 În cele ce urmează, sunt prezentate rezultatele testărilor efectuate pe probe de ape
26 sintetice, artificial încărcate cu hidrocarburi, evidențiindu-se faptul că după tratare, acestea
27 devin deșeuri nepericuloase, putând fi deversate direct în mediu.

28 **Exemplul 1. Tratarea in situ**

29 Se apreciază volumul separatorului de produs petrolier în m³.

30 Se adaugă soluție de detergent Super 100 în concentrație de 1:30 (la o cantitate de
31 0,33 l de detergent concentrat se adaugă 9,67 l de apă, rezultând 10 l de detergent cu
32 concentrația 1:30), câte 10 l pentru fiecare m³ de bazin ce urmează a fi tratat.

33 Detergentul Super 100 este produs de firma Temmentec AG din Elveția și prezintă
34 următoarele caracteristici:

35 - compoziție:

36 Tripolifosfat de sodiu

37 Acid liniar alchil benzen sulfonic

38 Hidroxid de sodiu

39 Pareth 25-9

40 Xilen sulfonat de sodiu

41 Butilglicol

42 CI 19965

43 CI 42051

44 - compoziție de parfumare

45 - proprietăți fizico-chimice:

46 Aspect: conform ST, lichid verde transparent

47 Miros: slab, caracteristic

pH-ul produsului la 20°C: 9,5-10

RO 123295 B1

Densitate relativă la 20°C: 1,052-1,058 g/cm³.

Se amestecă conținutul bazinului și se lasă produsul să reacționeze o perioadă de 24 până la 48 h.

După trecerea timpului de reacție, apa nu conține produs petrolier peste limitele reglementate, produsul petrolier fiind transformat în alte substanțe organice biodegradabile.

Nu se aplică produsul în stare concentrată deoarece acesta se activează numai în prezența apei.

Concentrația detergentului se pregătește înainte de utilizare în separator.

Testările efectuate pe ape uzate au condus la rezultatele pe care le prezentăm în tabelele de mai jos.

Apele uzate supuse testării au fost recoltate de beneficiar dintr-un separator de produse petroliere. Apele uzate conțineau concentrații ridicate de produse petroliere, aceste ape fiind recoltate din compartimentul separatorului de produse petroliere în care sunt reținute acestea. În urma caracterizării inițiale a apei uzate au rezultat următoarele valori ale principalelor indicatori de calitate ai apelor uzate (tabelul 1):

Tabelul 1

Indicatori determinați	Metoda de analiză utilizată	UM	Proba apă benzinărie
pH	ISO 10523-97	unități pH	7,42
Materii în suspensie 105°C	STAS 6953-8r	mg/l	657
CCO-Cr	ISO 6060-96	mg/l	1984
CBO5	SR EN 1899-2/02	mg/l	807,50
Azot total	SRISO 100048/2001	mg/l	14,24
Fosfor total	SR EN ISO 6878/2005	mg/l	4,35
Substanțe extractibile cu solvenți organici	SR 7587-96	mg/l	1210
Detergenți sintetici anioni activi biodegradabili	SREN 903/2003	mg/l	0,43

Se evidențiază faptul că apele uzate nu pot fi evacuate în canalizare fără o tratare prealabilă.

Pentru tratarea acestora s-a utilizat produsul S 100 în concentrație de 1:30, adăugându-se 5 ml din această soluție, după care s-a efectuat analiza de laborator la 2 și 24 h de la adăugarea produsului.

S-au obținut următoarele valori ale indicatorilor de calitate determinați (tabelul 2):

Tabelul 2

Indicatori determinați	Metoda de analiză utilizată	UM	Proba apă benzinărie, tratată cu S100, analizată după 2 h	Proba apă benzinărie, tratată cu S100, analizată după 24 h	Valori maxim admisibile conform NTPA002/2005
pH	ISO 10523-97	unități pH	8,12	8,2	6,5-8,5
Materii în suspensie 105°C	STAS 6953-81	mg/l	297	223	350
CCO-Cr	ISO 6060 -96	mg/l	398	442	500

RO 123295 B1

Tabelul 2 (continuare)

Indicatori determinați	Metoda de analiză utilizată	UM	Proba apă benzinărie, tratată cu S100, analizată după 2 h	Proba apă benzinărie, tratată cu S100, analizată după 24 h	Valori maxim admisibile conform NTPA002/2005
CBO5	SREN 1899-2/02	mg/l	215	224	300
Azot total	SRISO 100048/2001	mg/l	13,24	13,9	-
Fosfor total	SR EN ISO 6878/2005	mg/l	6,85	6,4	5
Substanțe extractibile cu solvenți organici	SR 7587-96	mg/l	<20	<20	30
Detergenți sintetici anioni activi biodegradabili	SREN 903/2003	mg/l	0,81	0,56	25

Se observă că apele uzate preluate de la benzinărie tratate cu produsul S 100 se încadrează în limitele maxim admisibile prin NTPA 002/2005.

În urma testărilor efectuate pe ape sintetice, s-au obținut rezultatele pe care vi le prezentăm în tabelele de mai jos.

În vederea evidențierii efectului tratării pe care îl are detergentul S 100 asupra produsului petrolier (benzină, motorină), s-au constituit probe de ape sintetice din apă de robinet, la care s-au adăugat 1 sau 5 g benzină.

Calitatea apei sintetice obținută este prezentată în tabelul 3.

Tabelul 3

Indicatori determinați	Metoda de analiză utilizată	UM	Apă cu concentrație de 1 g/l benzină	Apă cu concentrație de 5 g/l benzină
pH	ISO 10523-97	unități pH	6,00	5,9
Materii în suspensie 105°C	STAS 6953-81	mg/l	<10	<10
CCO-Cr	ISO 6060-96	mg/l	336	1524
CBO5	SREN1899-2/02	mg/l	78,50	450
Azot total	SRISO 100048/2001	mg/l	<3	<3
Fosfor total	SR EN ISO 6878/2005	mg/l	<0,02	<0,02
Substanțe extractibile cu solvenți organici	SR 7587-96	mg/l	500	4200
Detergenți sintetici anioni activi biodegradabili	SR EN 903/2003	mg/l	<0,1	<0,1

Pentru tratarea apei sintetice cu conținut de 1 g/l benzină, s-a utilizat detergentul S 100 în concentrație de 1:30, adăugându-se 10 ml din această soluție la litrul de apă sintetică, după care s-a efectuat analiza de laborator a apei după 2 și 24 h de la adăugarea detergentului.

RO 123295 B1

S-au obținut următoarele valori ale indicatorilor de calitate determinați (tabelul 4):

1

Tabelul 4

3

Indicatori determinați	Metoda de analiză utilizată	UM	Proba apă cu conținut de 1 g/l benzină, tratată cu S100, analizată după 2 h	Proba apă cu conținut de 5 g/l benzină, tratată cu S100, analizată după 24 h	Valori maxim admisibile, conform NTPA002/200f
pH	ISO 10523-97	unități pH	64	6,5	6,5-8,5
Materii în suspensie 105°C	STAS 6953-81	mg/l	<10	<10	350
CCO-Cr	ISO 6060-96	mg/l	243	230	500
CBO5	SREN1899-2/02	mg/l	68	70	300
Azot total	SRISO 100048/ 2001	mg/l	<3	<3	-
Fosfor total	SR EN ISO 6878/2005	mg/l	<0,02	<0,02	5
Substanțe extractibile cu solvenți organici	SR 7587-96	mg/l	<20>	<20	30
Detergenți sintetici anioni activi biodegradabili	SR EN 903/ 2003	mg/l	0,21	15	25

5

7

9

11

13

15

17

19

21

23

25

Pentru tratarea apei sintetice cu conținut de 5 g/l benzină, s-a utilizat produsul S 100 în concentrație de 1:30, adăugându-se aceeași concentrație de 10 ml din această soluție la litrul de apă sintetică, după care s-a efectuat analiza de laborator a apei după 2 și 24 h de la adăugarea produsului. S-au obținut următoarele valori ale indicatorilor de calitate determinați (tabelul 5):

27

29

31

Tabelul 5

Indicatori determinați	Metoda de analiză utilizată	UM	Proba apă cu conținut de 1 g/l benzină, tratată cu S100, analizată după 2 h	Proba apă cu conținut de 5 g/l benzină, tratată cu S100, analizată după 24 h	Valori maxim admisibile, conform NTPA002/20
pH	ISO 10523-97	unități pH	632	64	6,5-8,5
Materii în suspensie 105°C	STAS 6953-8 1	mg/l	<10	<10	350
CCO-Cr	ISO 6060-96	mg/l	842	518	500
CBO5	SREN1899-	mg/l	208	192	300
Azot total	SRISO 100048/2001	mg/l	<3	<3	-
Fosfor total	SR EN ISO 6878/2005	mg/l	<0,02	<0,02	5

33

35

37

39

41

43

45

47

Tabelul 5 (continuare)

Indicatori determinați	Metoda de analiză utilizată	UM	Proba apă cu conținut de 1 g/l benzină, tratată cu S100, analizată după 2 h	Proba apă cu conținut de 5 g/l benzină, tratată cu S100, analizată după 24 h	Valori maxim admisibile, conform NTPA002/20
Substanțe extractibile cu solvenți organici	SR 7587-96	mg/l	120	<20	30
Detergenți sintetici anioni activi biodegradabili	SREN 903/2003	mg/l	0,21	0,15	25

Întrucât nu s-a înregistrat înscrierea în limitele maxim admisibile la indicatorul substanțe organice (exprimate sub formă de CCO-Cr), s-a prelungit testarea, lăsându-se proba în stare anaerobă 48 și 72 h, după care s-a constatat scăderea CCO-Cr la valori de 220 mg/l la 48 h și 144 mg/l la 72 h de la aplicarea tratamentului cu S 100.

Exemplul 2. Tratarea ex situ

Se vidanjează conținutul bazinului (amestecul de produs petrolier cu apă).

Se tratează amestecul în afara unității, prin adăugarea soluției de detergent Super 100 în concentrație de 1: 30 (la o cantitate de 0,33 l de detergent concentrat se adaugă 9,67 l de apă, rezultând 10 l de detergent cu concentrația 1:30), câte 10 l pentru fiecare m³.

În funcție de concentrația acestuia, se lasă să reacționeze produsul cu reziduul colectat, maximum 48 h, după care poate fi evacuat în canalizarea orășenească.

Tratarea se poate efectua și în vidanță dacă concentrația produsului petrolier este mică, respectiv sub 1 g/l, când evacuarea apei la canalizare se poate face și după 2 h.

În cazul în care reziduul conține produs petrolier în concentrații mari, se recomandă tratarea acestuia într-un bazin de preepurare la care să se poată asigura un timp de reacție mai mare de 48 h și/sau repetarea procedurii până la eliminarea/neutralizarea reziduului.

După trecerea timpului de reacție, apa nu conține produs petrolier peste limitele reglementate, produsul petrolier fiind transformat în alte substanțe organice biodegradabile.

RO 123295 B1

Revendicări

1. Procedeu pentru epurarea apelor uzate infestate cu hidrocarburi utilizând un detergent care conține tripolifosfat de sodiu, un alchil al acidului benzensulfonic, hidroxid de sodiu, eteri ai alcoolilor grași C12...C15, xilensulfonat de sodiu și butilglicol, **caracterizat prin aceea că** detergentul se diluează cu apă la un raport volumetric cuprins între 1:3 și 1:50, de preferință la un raport de 1:3, se amestecă soluția apoasă de detergent astfel obținută cu apele uzate care au un conținut de hidrocarburi de 1...600 mg/l, în raport volumetric de 1:100 și se mențin în contact, timp de 24...48 h, în cazul aplicării *in situ*, respectiv 0,5 până la 96 h, în cazul aplicării *ex situ*. 1 3 5 7 9
2. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, în cazul în care conținutul de hidrocarburi al apei supuse tratării este mai mare de 600 mg/l, se repetă procedeul până la eliminarea completă a compușilor hidrocarbonați. 11 13



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci