



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2010 00358**

(22) Data de depozit: **23.04.2010**

(41) Data publicării cererii:
28.10.2011 BOPI nr. **10/2011**

(71) Solicitant:
• **S.C. PETROTEL - LUKOIL S.A.**,
STR. MIHAI BRAVU NR. 235, PLOIEȘTI,
PH, RO

(72) Inventatori:
• **DUMITRU CONSTANTIN**, STR. VĂLENI
NR.43A, PLOIEȘTI, PH, RO;
• **DANULESCU DAN**, BD. BUCUREȘTI
NR.27, BL.7, AP.5, PLOIEȘTI, PH, RO;
• **OPREA FLORIN**, STR. MALU ROȘU
NR. 79 A, BL. 106C, SC.B, AP. 34,

PLOIEȘTI, PH, RO;
• **NICOLAE MARILENA**,
COMUNA TÂRGUȘORU NOU NR.39,
PLOIEȘTI, PH, RO;
• **FENDU ELENA-MIRELA**, STR.VORNICEI
NR.4, AP.2, PLOIEȘTI, PH, RO;
• **PÂNTEA OCTAV**, BD. REPUBLICII
NR.145, BL.37C, AP.15, PLOIEȘTI, PH, RO;
• **DUMITRU MARIANA BEATRICE**,
STR. VĂLENI NR.43A, PLOIEȘTI, PH, RO;
• **DUNKA MIHAELA ZOIA**, STR. GH.DOJA
NR.15, BL.35C, AP.19, PLOIEȘTI, PH, RO

(54) **PROCEDEU ȘI INSTALAȚIE PENTRU TRATAREA ȘI
ELIMINAREA SOLUȚIILOR CAUSTICE UZATE REZULTATE
DIN INSTALAȚIILE DE DESULFURAREA A FRAȚIILOR DE
GAZE PETROLIERE LICHEFIATE ȘI A FRAȚIILOR DE
BENZINĂ**

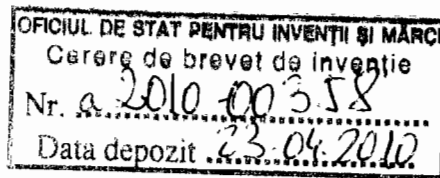
(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu și la o instalație pentru tratarea și eliminarea soluțiilor de NaOH uzate, rezultate din instalațiile de desulfurare a fracțiilor de gaze petroliere lichefiate. Procedeu conform invenției constă din diluarea într-un raport în volume de 0,0001 : 1...0,0004: 1, cu ape reziduale din rafinărie, neutralizare cu acid sulfuric 10...98% și/sau soluție apoasă rezultată la neutralizarea adâncă a soluțiilor uzate de KOH, până la pH de 6,5...8,5, urmată de evacuarea

efluentului rezultat. Instalația conform invenției este constituită din două module distincte, unul pentru diluarea cu ape reziduale, în care soluția uzată este pompată cu o pompă dozatoare, și unul pentru neutralizarea amestecului.

Revendicări: 4
Figuri: 4





PROCEDEU ȘI INSTALAȚIE PENTRU TRATAREA ȘI ELIMINAREA SOLUȚIILOR CAUSTICE UZATE REZULTATE DIN INSTALAȚIILE DE DESULFURAREA A FRAȚIILOR DE GAZE PETROLIERE LICHEFIATE ȘI A FRAȚIILOR DE BENZINĂ

Prezenta invenție se referă la un procedeu și o instalație pentru tratarea și eliminarea soluțiilor caustice uzate rezultate din instalațiile de desulfurare a fracțiilor de gaze petroliere lichefiate și a fracțiilor de benzină., respectiv (MEROX de gaze petroliere lichefiate [1] și EXOMER [2]).

În toate rafinăriile moderne sunt prezente instalații de desulfurare a efluenților care au drept scop eliminarea compușilor cu sulf prezenți în produsele intermediare sau finale ale rafinăriei. Aceste instalații generează soluții caustice uzate, relativ diluate de sodă/hidroxid de sodiu (NaOH) sau de hidroxid de potasiu (KOH). Soluțiile caustice uzate conțin între 5 și 12% masă NaOH sau KOH și cantități semnificative de compuși organici care includ sulfuri, mercaptide și alți compuși organici cu sulf, acizi naftenici sub formă de naftenati, acizi crezilici sub formă de crezolați, alături de o mare varietate de compuși organici sau anorganici. De asemenea pot fi prezente cantități variabile de hidrocarburi care constituie o fază distinctă față de soluția caustică. Toate aceste soluții sunt considerate drept reziduuri atâta vreme cât nu sunt preluate de alte ramuri industriale în vederea prelucrării. Este evidentă cerința, generată de potențialul coroziv, toxic și de poluare, de a procesa aceste reziduuri de o manieră care să nu afecteze mediul.

Rafinăriile și uzinele petrochimice trebuie să facă față unui strict control al tuturor efluenților lichizi sau gazoși care pot cauza poluarea aerului sau a apei. Industria de rafinării are o experiență istorică în utilizarea soluțiilor caustice pentru tratarea impurităților acide prezente în produse (hidrogen

sulfurat, mercaptani și acizi organici). Chiar și acum soluțiile caustice reprezintă agenți primari pentru aceste procesări deoarece sunt sigure, economice și eficiente, fiind în același timp acceptabile din punct de vedere al protecției mediului. Tratate în mod corespunzător aceste soluții nu reprezintă un pericol pentru mediu. O soluție adoptată de mai multe rafinării din SUA și din alte țări este aceea de a livra altor unități chimice. Această variantă, atâta vreme cât soluțiile sunt prelucrate de respectivii beneficiari, nu reprezintă un obiect al reglementărilor de mediu [3].

Motivul pentru care tratamentul cu soluții de hidroxizi este utilizat și în prezent îl reprezintă costurile mici față de hidrotratate (cheltuieli de investiție de 10 – 12,5 ori mai mici și cheltuieli de operare de 5 – 22 ori mai mici).

La momentul actual gazele de rafinărie, gazele de rafinărie lichefiate și benzina ușoară, care conțin H_2S , RSH , COS sau acizi crezilici care sunt ușor absorbite sau extrase cu soluții caustice [4 ... 11] .

Dintre procesele de tratare existente s-au detașat procedeul MEROX pentru tratarea gazelor și a gazelor lichefiate [1] și tratarea cu soluție EXOMER a benzinei de cracare catalitică [2].

Avantajele tratării caustice sunt:

- economicitatea: este legată de costul $NaOH$ a cărui creștere a fost întotdeauna sub rata inflației [3];
- siguranța: manipularea soluțiilor caustice, deși agresive, este mai ușoară decât a multor altor chimicale;
- eficacitatea și controlabilitatea: soluțiile sunt eficiente, ușor de preparat, de pompat și cu reglare corespunzătoare a debitului. De asemenea, faptul că soluțiile nu sunt solubile în hidrocarburi permite o separare ușoară a celor două faze care au densități diferite;

- managementul soluțiilor uzate este simplificat de decizia celor mai multe companii de a trata și elimina corespunzător aceste soluții uzate în dauna reutilizării acestora.

Este extrem de important ca fiecare proces tehnologic și, ulterior, procesul de eliminare a reziduurilor să fie corect evaluat. Astfel, pot constitui surse de eșec:

- erorile făcute în proiectarea proceselor conduc la costuri mărite și riscuri de mediu;
- amestecarea mai multor tipuri de sode uzate;
- proiectare neadecvată a rezervoarelor de depozitare (de cele mai multe ori subdimensionate);
- tratarea mai multor tipuri de sode uzate într-o singură instalație, proiectată adesea numai pentru tratarea unui singur tip;
- controlul neadecvat al pH-ului la neutralizare.

Există numeroase soluții alternative pentru tratarea în vederea eliminării a acestor soluții uzate. Compoziția tipică a unei astfel de sode de la tratarea gazelor lichefiate [1] este dată în tabelul 1.

Compoziții cu potențial poluant ridicat sunt sulfura și mercaptidele de sodiu. Aceștia determină un consum chimic și biologic de oxigen (COD și BOD) ridicat care cauzează probleme în stațiile de epurare a apelor reziduale și produc gaze mirositoare și periculoase la neutralizare.

Tabelul 1 Caracteristicile unor sode uzate sulfidice tipice

NaOH liber, % masă	2 ... 10
Na ₂ S, NaHS ca S, % masă	0.5 ... 4
Mercaptide ca S, % masă	0.1 ... 4

Carbonați ca CO ₃ , % masă	0 ... 4
pH	13 ... 14
Na total, %	4 ... 10
Amoniac	urme

Variantele de valorificare sunt:

- soluțiile uzate pot fi vândute industriilor de celuloză și hârtie precum și companiilor miniere. Deși sunt considerate valoroase, pentru transportul acestora de către companii intermediare se percep taxe între 0.2 și 0.6 US\$/gal. Dacă destinațiile sunt îndepărtate este mai avantajos să se trateze aceste reziduuri pe propria platformă;
- utilizarea de către instalația DA sau trimiterea către striparea apelor acide. Acestea sunt variante total neadecvate pentru că se alterează specificațiile proceselor respective de o manieră inacceptabilă.

Soluțiile crezilice produse la tratarea benzinei de cracare catalitică [2] vin în general din două procedee:

- extracție și oxidare cu soluții puternic caustice;
- oxidare cu soluții caustice slabe.

Soluțiile reziduale din primul caz sunt vândute la prețuri corecte și atractive care acoperă adesea costurile de transport. Ele conțin cel puțin 10% masă (adesea până la 15%) compuși fenolici. Prin tratare se recuperează compuși fenolici valoroși. În cel de al doilea caz conținutul de compuși fenolici este sub 5% masă, ceea ce îi face improprie recuperării acestora. Compușii fenolici trebuie evacuați cu grijă având în vedere specificațiile de la intrarea în treapta biologică de tratare a apelor reziduale.

În tabelul 2 se prezintă compoziții tipice pentru cele două tipuri de soluții crezilice.

Tabelul 2 Caracteristicile unor sode uzate crezilice tipice

	Soluții caustice puternice	Soluții caustice diluate
KOH (la pH 7), % masă	10 ... 15	1 ... 4
H ₂ S ca S, % masă	0 ... 1	0 ... 0.2
Mercaptide ca S, % masă	0 ... 4	0 ... 0.5
Acizi crezilici, % masă	10 ... 25	2 ... 5
Carbonați ca CO ₃ , % masă	0 ... 0.5	0 ... 0.1
pH	12 ... 14	12 ... 14

În acest moment există o multitudine de soluții și variante de rezolvare a acestei probleme. Multe dintre ele sunt patentate și constituie proprietatea unor companii; este evident că adoptarea unei asemenea soluții este costisitoare și de multe ori nu poate fi suportată de către utilizatori.

În general, soluțiile existente se pot califica astfel:

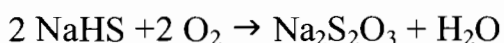
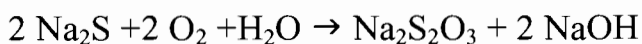
- oxidare parțială umedă a sulfurii de sodiu la tiosulfat de sodiu;
- oxidare totală umedă a sulfurii de sodiu la tiosulfat de sodiu;
- neutralizare adâncă până la un pH redus pentru eliminarea H₂S și a mercaptanilor;
- incinerare;
- oxidare chimică;
- reutilizare în alte zone ale uzinei, de exemplu la tratarea benzinei; în acest caz rezultă o sodă cu valoare ridicată datorită creșterii conținutului de acizi crezilici;
- utilizarea la instalația DA sau la striparea apelor acide;

- trimiterea soluțiilor în exterior fie pentru tratare fie pentru utilizare de către alți producători din domeniul industriei chimice.

Cele mai cunoscute variante de tratare sunt:

UOP propune Sulfide Oxidation Process for Treating Spent Caustic [12]:

Reacțiile care au loc cadrul procesului UOP sunt:



Reacțiile de mai sus au loc în prezența unui catalizator proprietatea UOP care determină condiții și o viteză de reacție acceptabile dar neprecizate de către furnizor.

PRETREATTM – Technology este o soluție propusă de Shaw Stone & Webster [13] și care constă în următoarele etape:

- tratament preliminar;
- oxidare umedă cu aer în masă (Bulk Wet Air Oxidation);
- oxidare chimică avansată;
- tratament final.

La fel ca și în cazul precedent nu există informații de detaliu asupra condițiilor de realizare și asupra costurilor.

US Filter ZIMPRO (Siemens Group) propune un proces de tratare prezentat în [14]. Este un proces tipic de oxidare umedă în masă.

Și în acest caz datele sunt puține; o performanță declarată prezintă interes: reducerea cu 80% a COD, ceea ce este remarcabil. În aceeași lucrare se prezintă schema globală a unui proces de tratare a tuturor fluxurilor de sodă uzată, caracterizat prin aceea că, surprinzător față de alte recomandări, tratează în același flux sode uzate de diferite proveniențe.

Privitor la acest procedeu, și în mod sigur și la altele asemănătoare dar pentru care nu există date, facem precizarea că temperaturile și presiunile

utilizate sunt destul de ridicate și ne uzuale. Astfel, temperatura este cuprinsă între 150 și 320°C iar presiunea între 10 și 220 bar. Debitul utilizat este relativ mare de 1 până la 50 m³/h.

Helleur [15], US Patent 4079585, propune un proces și echipamente pentru îndepărtarea și recuperarea constituenților din reziduuri industriale care constă în evaporarea și concentrarea constituenților ca urmare a contactului în regim turbulent între fluxul lichid și gaze fierbinți produse prin combustie într-un scrubber.

Young [16], US Patent 4016028, propune un evaporator cu combustie în imersiune ca primă etapă într-un proces de concentrare a constituenților dintr-un flux de ape reziduale.

Ohkawa [17], US Patent 3966594, consideră procesul de combustie în imersiune ca fiind insuficient și ca atare propune tratarea cu un solvent insolubil în apă.

Anderson [18], US Patent 5244576, propune evaporator cu combustie în imersiune, CO₂-ul din gazele de combustie fiind sechestrat în hidroxid de calciu, separat ulterior.

Connally [19], US Patent 3985609, completează procesul de combustie în imersiune cu adăugarea unui lichid/solvent de extracție.

Diesel [20], US Patent 5342482, utilizează gazele rezultate la descompunerea anaerobă a depozitelor de gunoi menajer ca gaze pentru combustie.

Diesel [21], US Patent 7214290, injectează gaze de combustie fierbinți în soluția de sodă uzată pentru a o concentra și converti hidroxidul la carbonat.

Merichem [22] propune un proces de neutralizare adâncă a NaOH cu acid sulfuric urmată de o stripare cu gaze combustibile sau azot și în final de o nouă neutralizare cu NaOH.

Dezavantajele acestor procese sunt:

- investiții substanțiale în echipamente care lucrează la presiuni și temperaturi ridicate;
- consumuri specifice mari de chimicale și utilități;
- unele soluții presupun utilizarea unor solvenți ceea ce necesită gospodării separate pentru aceștia și creșterea costurilor de prelucrare;
- utilizarea aerului pentru oxidare prezintă pericol de explozie dacă sunt prezente hidrocarburi în soluțiile caustice uzate;
- rezultă fluxuri de gaze bogate în compuși cu sulf care trebuie recirculate în instalațiile specializate din rafinărie, ceea ce presupune costuri suplimentare;

Problema pe care o rezolvă invenția constă în stabilirea unui procedeu de tratare a soluțiilor caustice uzate în vederea eliminării acestora prin stația de epurare a rafinăriei respective.

Procedeul de tratare a soluției caustice uzată de NaOH de la instalațiile MEROX constă în aceea că soluția uzată este diluată cu apele reziduale din rafinărie într-o proporție cuprinsă între 0,00001:1 și 0,004:1 volum soluție caustică uzată: volum apă reziduală urmată de neutralizare cu acid sulfuric de concentrație 10 ... 98% masă până la un pH cuprins în domeniul 6,5 ... 8,5, efluentul rezultat fiind evacuat prin stația de epurare, acidul sulfuric putând fi înlocuit total sau parțial cu soluția apoasă rezultată la neutralizarea adâncă a soluțiilor uzate de KOH de la instalația EXOMER în proporții care să permită încadrarea finală a pH-ului apelor reziduale amestecate cu cele două tipuri de soluții reziduale neutralizate în domeniul 6,5 ... 8,5.

Procedeul de tratare a soluției caustice de KOH de la instalațiile EXOMER constă în aceea că soluția uzată este neutralizată în sistem discontinuu cu soluție de acid sulfuric de concentrație 5 ... 10% volum până la

un pH cuprins în domeniul 2,0 ... 2,5, prin neutralizarea obținându-se două faze care se separă gravitațional, faza apoasă (cu densitate mai mare) fiind evacuată fie direct în apele reziduale din rafinărie într-o proporție cuprinsă între 0,00002:1 și 0,001:1 volum fază apoasă:volum ape uzate, fie în apele reziduale care conțin soluția apoasă rezultată la diluarea soluțiilor uzate de sodă de la instalația MEROX în proporții care să permită încadrarea finală a pH-ului apelor reziduale amestecate cu cele două tipuri de soluții reziduale neutralizate în domeniul 6,5 ... 8,5, faza organică (cu densitate mai mică) formată din acizi crezilici (crezoli) putând fi introdusă fie în țițeiul de alimentare a rafinăriei, fie în materia primă a instalației de cracare catalitică, fie în materia primă a instalației de cocsare (în toate cazurile în proporții care să nu depășească 50 ppm) sau putând fi valorificată ca atare prin vânzare la diverși utilizatori.

Instalația de tratare și eliminare a soluțiilor caustice uzate de la instalația MEROX constă în două module distincte, unul pentru diluarea cu apele reziduale într-o proporție cuprinsă între 0,0001:1 și 0,004:1 volum soluție caustică uzată:volum apă reziduală, soluția uzată fiind pompată cu o pompă dozatoare, și altul pentru neutralizarea amestecului format fie cu soluție de acid sulfuric de concentrație 10 ... 98% masă pompată cu o pompă dozatoare, fie cu soluția apoasă rezultată la neutralizarea adâncă a soluțiilor uzate de KOH de la instalația EXOMER pompată cu o pompă dozatoare, fie cu acid sulfuric și cu soluția apoasă rezultată la neutralizarea adâncă a soluțiilor uzate de KOH de la instalația EXOMER în proporții care să permită încadrarea finală a pH-ului apelor reziduale amestecate cu cele două tipuri de soluții reziduale neutralizate în domeniul 6,5 ... 8,5.

Instalația de tratare și eliminare a soluției caustice de KOH de la instalațiile EXOMER constă dintr-un vas de tratare/neutralizare cu funcționare discontinuă în care soluția uzată este neutralizată cu soluție de acid sulfuric de

concentrație 5 ... 10% volum pompată cu o pompă dozatoare până la un pH cuprins în domeniul 2,0 ... 2,5, după neutralizare cele două faze, care se separă gravitațional, fiind evacuate succesiv, faza apoasă (cu densitate mai mare) fiind evacuată cu o pompă dozatoare fie direct în apele reziduale din rafinărie într-o proporție cuprinsă între 0,00002:1 și 0,0003:1 volum fază apoasă:volum ape uzate, fie în apele reziduale care conțin soluția apoasă rezultată la diluarea soluțiilor uzate de sodă de la instalația MEROX în proporții care să permită încadrarea finală a pH-ului apelor reziduale amestecate cu cele două tipuri de soluții reziduale neutralizate în domeniul 6,5 ... 8,5, faza organică (cu densitate mai mică) formată din acizi crezilici (crezoli) fiind pompată din vas și trimisă fie în țițeiul de alimentare a rafinăriei, fie în materia primă a instalației de cracare catalitică, fie în materia primă a instalației de cocsare întârziată în proporții care să nu depășească 50 ppm sau putând fi trimisă la depozitare pentru valorificare externă prin vânzare, procesele de neutralizare, decantare și pompare desfășurându-se sub pernă de azot.

Procedeeul și instalația conforme invenției prezintă următoarele avantaje:

- permite evacuarea soluțiilor caustice uzate din instalațiile MEROX și EXOMER, fie separat, fie simultan, în apele reziduale ale rafinăriei în așa fel încât toți poluanții sunt evacuați fără a influența de o manieră decisivă funcționarea stației de epurare;
- se evită neutralizarea adâncă care ar conduce la degajarea din soluție a hidrogenului sulfurat și a mercaptanilor, mutând astfel poluarea din apă în aer;
- neutralizarea soluției caustice uzate din instalația MEROX se face până la o valoare a pH-ului care să nu permită decât neutralizarea excesului de NaOH, compușii cu sulf rămânând în soluție și urmând a fi transformați în stația de epurare; diluarea soluțiilor caustice cu apele

reziduale în proporțiile stabilite asigură eliminarea lor prin procesele din instalația de epurare a apelor reziduale fără a depăși specificațiile impuse procesului de epurare;

- valorile impuse pH-ului după neutralizare sunt în domeniul optim în care funcționează treapta de epurare biologică;
- neutralizarea soluției caustice uzate de la instalația EXOMER se face până la o valoare a pH-ului astfel încât să se separe net cele două faze, faza apoasă care cuprinde compușii solubili în apă și faza organică care cuprinde acizii crezilici (crezoli); evacuarea soluției apoase în apele reziduale se face în proporțiile recomandate astfel încât să se asigure eliminarea lor prin procesele din instalația de epurare a apelor reziduale fără a depăși specificațiile impuse procesului de epurare;
- acizii crezilici separați pot valorificați în exterior;
- evacuarea simultană a soluțiilor provenite de la cele două instalații după neutralizare conduce la micșorarea consumului specific de acid sulfuric;
- consumul de acid sulfuric este redus;
- investiția este redusă;
- instalația propusă permite automatizarea care conduce la costuri reduse de operare;
- conferă o mare flexibilitate operării sistemului în vederea eliminării în condiții optime a celor două tipuri de soluții caustice uzate.

Se dă mai jos un exemplu de realizare a invenției în legătură cu figurile 1 ... 3 care reprezintă schemele tehnologice ale următoarelor module:

- modulul 1 (figura 1) schema tehnologică a instalației pentru diluarea și pomparea soluțiilor caustice uzate de la instalația MEROX;



- modulul 2 (figura 2) schema tehnologică a instalației pentru neutralizarea soluțiilor caustice uzate de la instalația EXOMER și decantarea fazelor rezultate;
- modulul 3 (figura 3) schema tehnologică a instalației pentru pomparea fazelor decantate la neutralizarea soluțiilor caustice uzate de la instalația EXOMER;
- modulul 4 (figura 4) schema tehnologică a instalației pentru corectarea pH-ului fluxului rezultat prin amestecarea apelor reziduale din rafinărie cu soluția caustică uzată din instalația MEROX și cu faza apoasă rezultată la neutralizarea adâncă a soluției caustice uzate de la instalația EXOMER.

Primul modul, prezentat în figura 2, este dedicat diluării și pompării soluțiilor caustice uzate de la instalația MEROX. Soluțiile caustice uzate sunt pompate cu o pompă dozatoare cu debitul reglat de un regulator de debit care să asigure diluția în apele reziduale. Amestecul ape reziduale – soluție caustică uzată se scurge prin canalizare spre stația de epurare.

Cel de al doilea modul, prezentat în Figura 2, este dedicat neutralizării și decantării soluțiilor caustice uzate de la instalația EXOMER. Tratarea se face în sistem discontinuu, în vasul de tratare aducându-se soluția uzată. În vas se introduce cantitatea de apă sau de condens corespunzătoare neutralizării cu o soluție 10% de acid sulfuric. Se adaugă acid sulfuric în cantitatea necesară realizării neutralizării la un pH final de 2,0 ... 2, 5. Toate operațiile se desfășoară sub pernă de azot. După o decantare de cel mult o oră fazele separate pot fi evacuate (Modulul 3 din Figura 3). Faza apoasă se trimite în canalizare cu o pompă dozatoare reglată cu un regulator de debit, realizându-se diluția impusă. Faza organică este evacuată într-un rezervor intermediar de unde poate fi trimisă spre diverse utilizări.

Modulul 4 este prezentat în figura 4. Apele reziduale de la treapta mecanică a stației de epurare care pot să conțină atât soluțiile diluate de la instalația MEROX cât și faza organică de la neutralizarea adâncă a soluțiilor uzate de la instalația EXOMER sunt amestecate cu acid sulfuric al cărui debit este reglat în funcție de pH-ul din floclator.

REVENDICĂRI

1. Procedeu de tratare a soluției caustice uzate de NaOH de la instalațiile MEROX caracterizat prin aceea că soluția uzată este diluată cu apele reziduale din rafinărie într-o proporție cuprinsă între 0,0001:1 și 0,004:1 volum soluție caustică uzată:volum apă reziduală urmată de neutralizare cu acid sulfuric de concentrație 10 ... 98% masă până la un pH cuprins în domeniul 6,5 ... 8,5, efluentul rezultat fiind evacuat prin stația de epurare, acidul sulfuric putând fi înlocuit total sau parțial cu soluția apoasă rezultată la neutralizarea adâncă a soluțiilor uzate de KOH de la instalația EXOMER în proporții care să permită încadrarea finală a pH-ului apelor reziduale amestecate cu cele două tipuri de soluții reziduale neutralizate în domeniul 6,5 ... 8,5.

2. Procedeu de tratare a soluției caustice de KOH de la instalațiile EXOMER caracterizat prin aceea că soluția uzată este neutralizată în sistem discontinuu cu soluție de acid sulfuric de concentrație 5 ... 10% volum până la un pH cuprins în domeniul 2,0 ... 2,5, prin neutralizarea obținându-se două faze care se separă gravitațional, faza apoasă, cu densitate mai mare, fiind evacuată fie direct în apele reziduale din rafinărie într-o proporție cuprinsă între 0,00002:1 și 0,0003:1 volum fază apoasă:volum ape uzate, fie în apele reziduale care conțin soluția apoasă rezultată la diluarea soluțiilor uzate de sodă de la instalația MEROX în proporții care să permită încadrarea finală a pH-ului apelor reziduale amestecate cu cele două tipuri de soluții reziduale neutralizate în domeniul 6,5 ... 8,5, iar faza organică, cu densitate mai mică, formată din acizi crezilici (crezoli) putând fi introdusă fie în țigăiul de alimentare a rafinării, fie în materia primă a instalației de cracare catalitică, fie în materia primă a instalației de cocsare întârziată în proporții care să nu depășească 50 ppm sau putând fi valorificată ca atare prin vânzare la diverși utilizatori.

3. Instalație de tratare și eliminare a soluțiilor caustice uzate de la instalația MEROX conform cu revendicarea 1, caracterizată prin aceea că pentru tratarea și eliminarea soluțiilor caustice uzate din instalația MEROX este constituită din două module distincte, unul pentru diluarea cu apele reziduale într-o proporție cuprinsă între 0,0001:1 și 0,004:1 volum soluție caustică uzată:volum apă reziduală, soluția uzată fiind pompată cu o pompă dozatoare, și altul pentru neutralizarea amestecului format fie cu soluție de acid sulfuric de concentrație 10 ... 98% masă pompată cu o pompă dozatoare, fie cu soluția apoasă rezultată la neutralizarea adâncă a soluțiilor uzate de KOH de la instalația EXOMER pompată cu o pompă dozatoare, fie cu soluție de acid sulfuric și cu soluția apoasă rezultată la neutralizarea adâncă a soluțiilor uzate de KOH de la instalația EXOMER în proporții care să permită încadrarea finală a pH-ului apelor reziduale amestecate cu cele două tipuri de soluții reziduale neutralizate în domeniul 6,5 ... 8,5.

4. Instalație de tratare și eliminare a soluției caustice de KOH de la instalațiile EXOMER conform cu revendicarea 2, caracterizată prin aceea că pentru tratarea și eliminarea soluțiilor caustice uzate din instalația EXOMER este constituită dintr-un vas de tratare/neutralizare cu funcționare discontinuă în care soluția uzată este neutralizată cu soluție de acid sulfuric de concentrație 5 ... 10% volum pompată cu o pompă dozatoare până la un pH cuprins în domeniul 2,0 ... 2,5, după neutralizarea cele două faze care se separă gravitațional fiind evacuate succesiv, faza apoasă, cu densitate mai mare, fiind evacuată cu o pompă dozatoare fie direct în apele reziduale din rafinărie într-o proporție cuprinsă între 0,00002:1 și 0,0003:1 volum fază apoasă:volum ape uzate, fie în apele reziduale care conțin soluția apoasă rezultată la diluarea soluțiilor uzate de sodă de la instalația MEROX în proporții care să permită încadrarea finală a pH-ului apelor reziduale amestecate cu cele două tipuri de

soluții reziduale neutralizate în domeniul 6,5 ... 8,5, iar faza organică, cu densitate mai mică, formată din acizi crezilici (crezoli) fiind pompată din vas și trimisă fie în țițeiul de alimentare a rafinăriei, fie în materia primă a instalației de cracare catalitică, fie în materia primă a instalației de cocsare întârziată în proporții care să nu depășească 50 ppm sau putând fi trimisă la depozitare pentru valorificare externă prin vânzare, procesele de neutralizare, decantare și pompare desfășurându-se sub pernă de azot.

Rezervor
soda uzata
MEROX

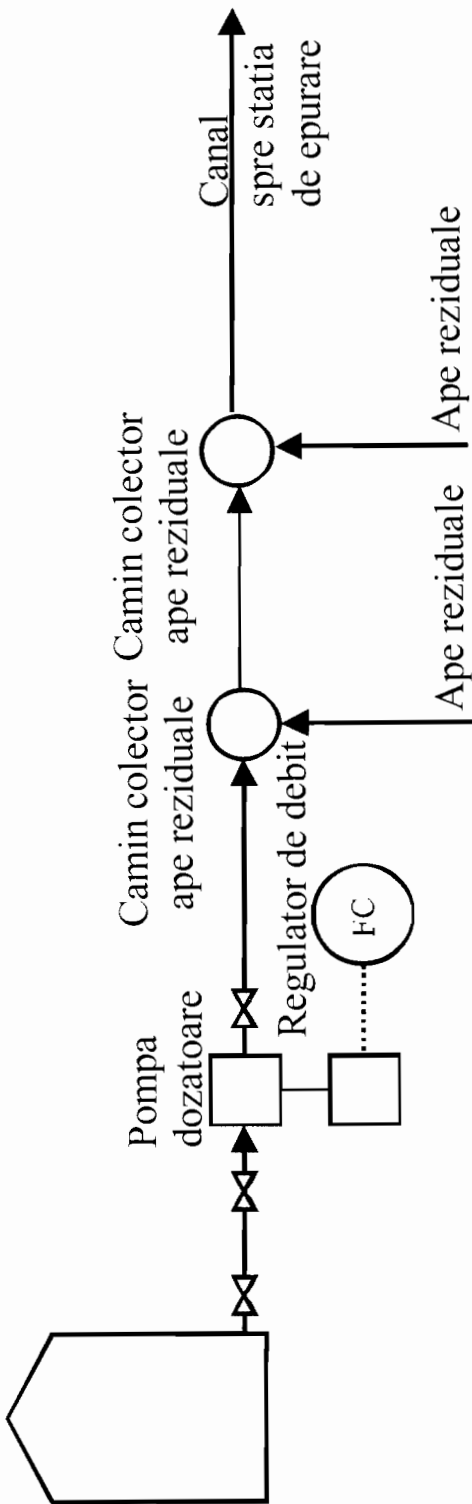


Figura 1 Schema tehnologică a instalației pentru diluarea și pomparea soluțiilor caustice uzate de la instalația MEROX

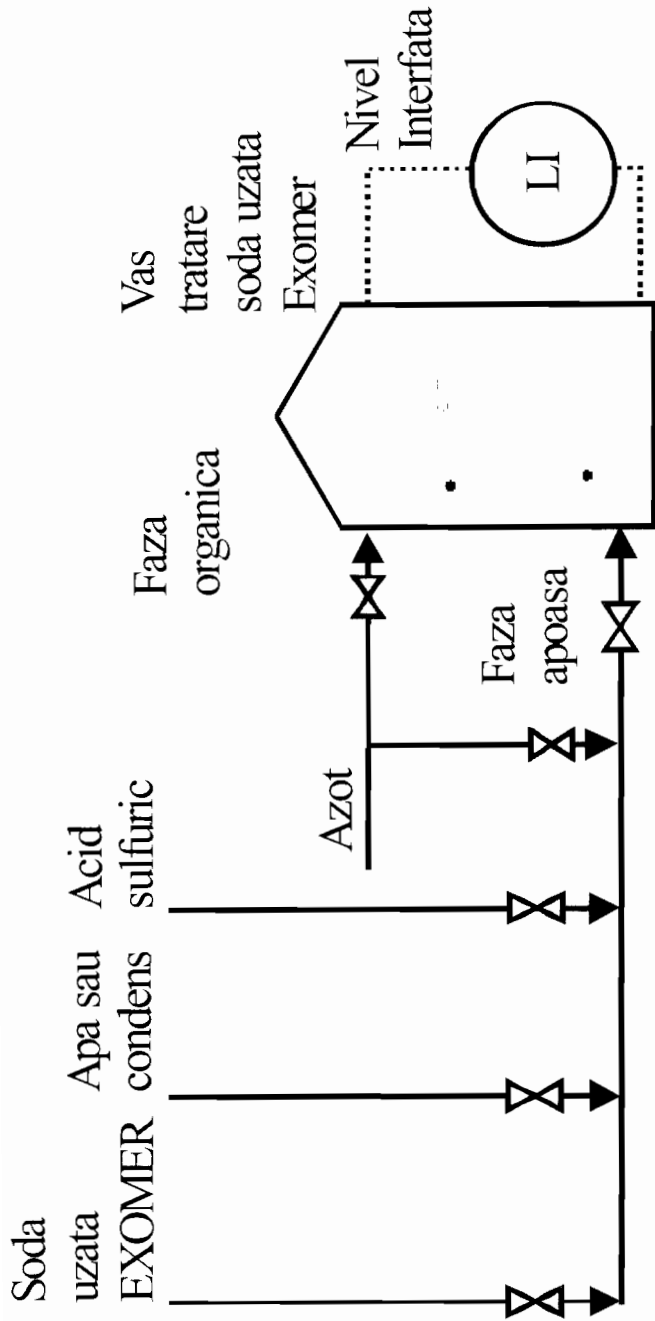


Figura 2 Schema tehnologică a instalației pentru neutralizarea soluțiilor caustice uzate de la instalația EXOMER și decantarea fazelor rezultate

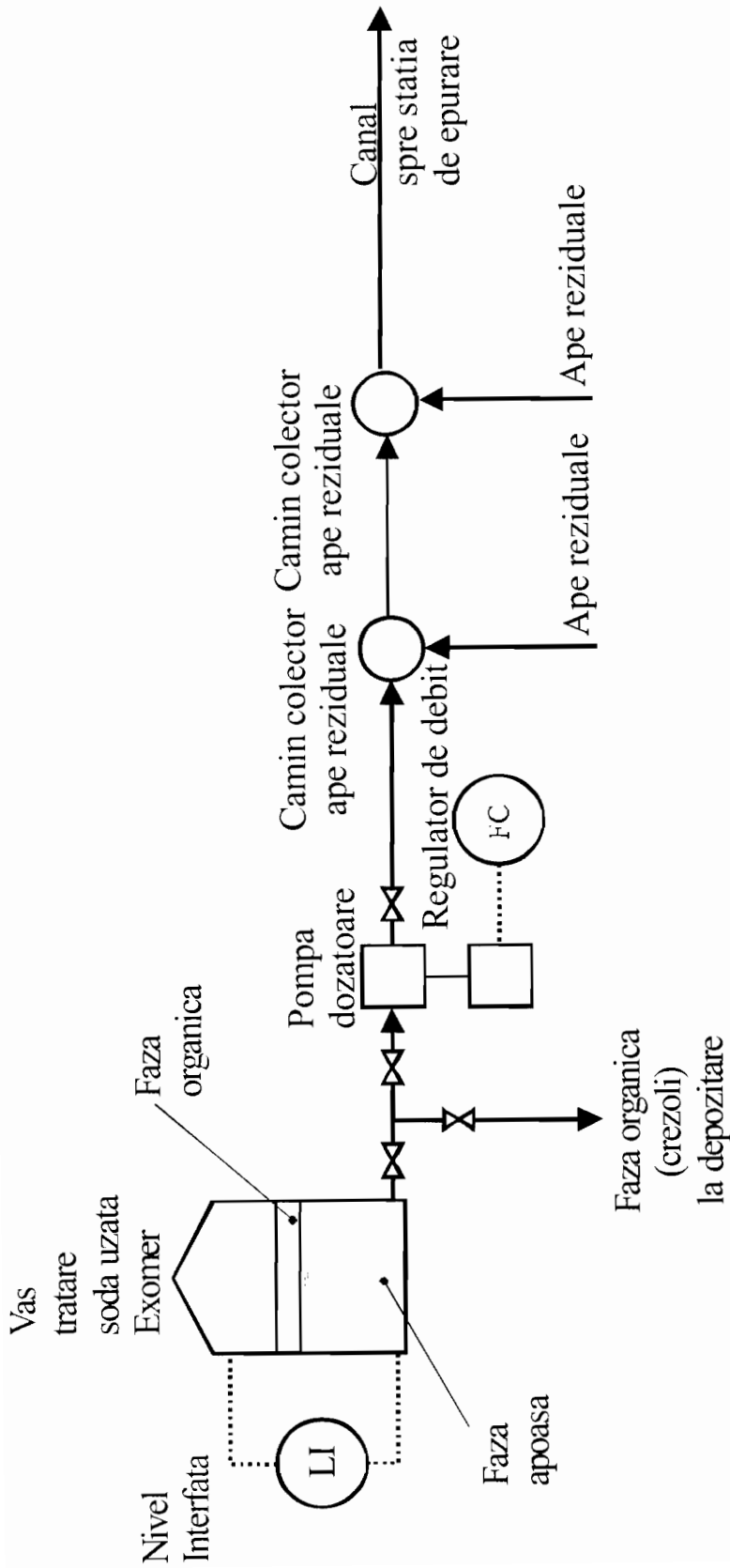


Figura 3 Schema tehnologică a instalației pentru pomparea fazelor decantate la neutralizarea soluțiilor caustice uzate de la instalația EXOMER

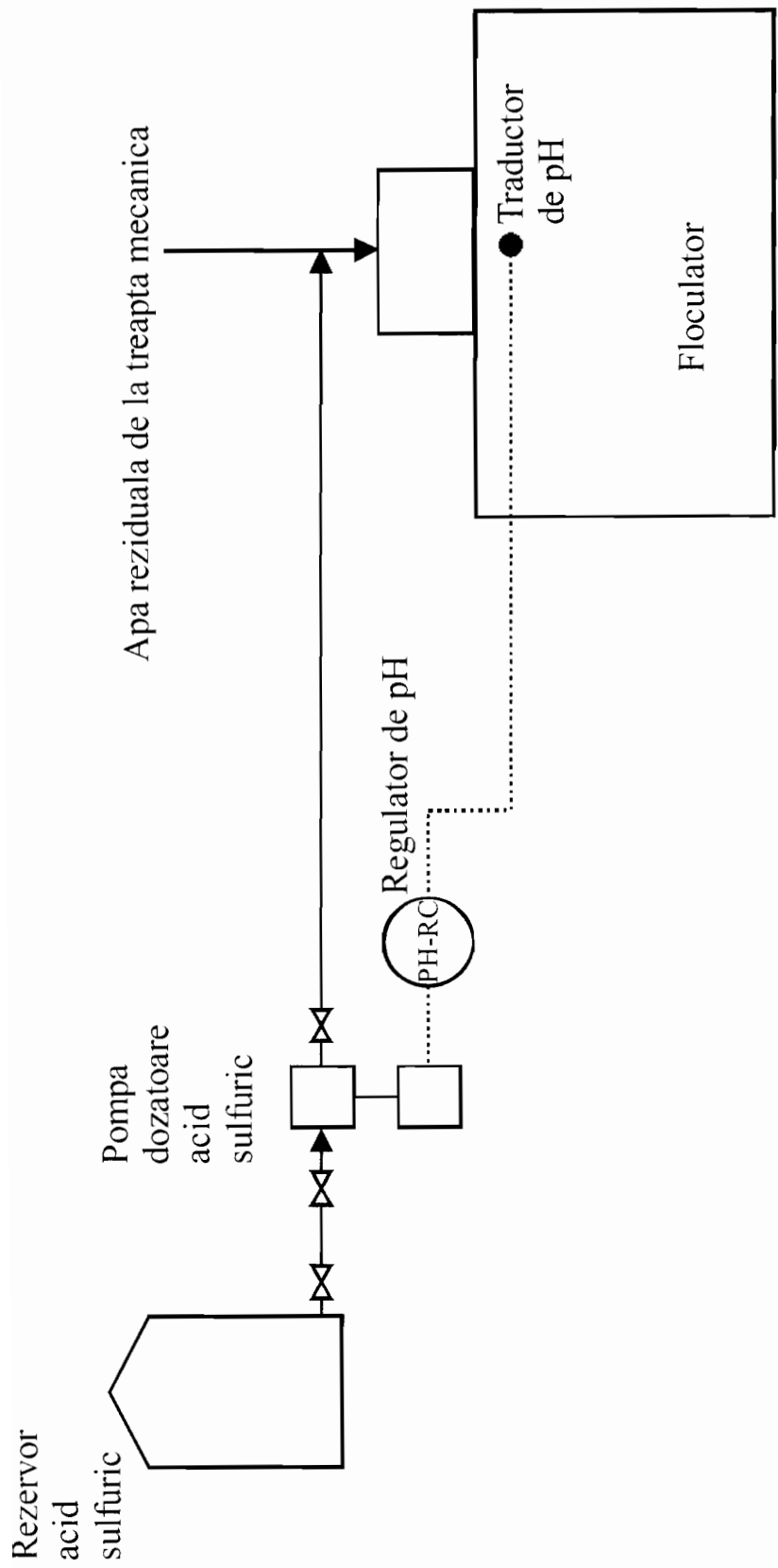


Figura 4 Schema tehnologică a instalației pentru corectarea pH-ului fluxului rezultat prin amestecarea apelor reziduale din rafinările cu soluția caustică uzată din instalația MEROX și cu apoasă rezultată la neutralizarea adâncă a soluției caustice uzate de la instalația EXOMER