



(12)

## BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2012 00052**

(22) Data de depozit: **23/01/2012**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **29/11/2016** BOPI nr. **11/2016**

(41) Data publicării cererii:  
**30/09/2013** BOPI nr. **9/2013**

(73) Titular:  
• **OLTCHIM S.A., STR.UZINEI NR.1,  
RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO**

(72) Inventatori:  
• **OPREA FLORIN, STR.MALU ROȘU  
NR.79 A, BL.106 C, SC.B, AP.34, PLOIEȘTI,  
PH, RO;**  
• **FENDU ELENA MIRELA, STR. VORNICEI  
NR. 4, PARTER, AP. 2, PLOIEȘTI, PH, RO;**  
• **NICOLAE MARILENA, BD.BUCUREȘTI  
NR.39, BL.C3, AP.224, PLOIEȘTI, PH, RO;**

• **ROIBU CONSTANTIN,  
STR.TUDOR VLADIMIRESCU NR.22, BL.3,  
SC.A, AP.6, RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO;**  
• **MIHĂESCU DANIEL,  
STR. SOLD. EROU NICOLAE ARHIP NR. 1,  
BL. 100, SC. B, AP. 29, RÂMNICU VÂLCEA,  
VL, RO;**  
• **MINEA SILVIAN, SAT SMEURA,  
COMUNA MOSOAI, AG, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:  
**WO 2009/035642 A1; US 2004/0245188 A1**

(54) **PROCEDEU ȘI INSTALAȚIE DE TRATARE A SOLUȚIILOR  
CAUSTICE UZATE, REZULTATE DIN INSTALAȚIILE DE  
DESULFURARE A GAZELOR DE PIROLIZĂ**



1 Prezentă invenție se referă la un procedeu pentru tratarea și eliminarea soluțiilor  
caustice uzate, rezultate din instalația de desulfurare a gazelor de pe platformele de piroliză.

3 În toate complexele de piroliză există instalații (coloane) de desulfurare a gazelor  
rezultate din procesul de piroliză a hidrocarburilor. Aceste instalații generează soluții caustice  
5 uzate, relativ diluate de sodă/hidroxid de sodiu (NaOH), care conțin 0,5...6% sulfură de  
sodiu, 1...5% carbonat de sodiu, 1...4% hidroxid de sodiu, 0...0,2% mercaptani, 50...200 ppm  
7 hidrocarburi dizolvate, din care 20...100 ppm benzen [Ellis C. E., ș. a., "**Wet Air Oxidation  
of Ethylene Plant Spent caustic**", American Institute of Chemical Engineers, Sixth  
9 Annual Ethylene Producers Meeting, Atlanta, April 17<sup>th</sup>/21<sup>st</sup>, 1994], dar și hidrocarburi  
nedizolvate, datorită unor operații cu probleme. Toate aceste soluții sunt considerate drept  
11 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  
13 aceste reziduuri de o manieră care să nu afecteze mediul.

Sunt mai multe argumente care determină utilizarea acestor soluții caustice.

15 Motivul pentru care acest tratament (respectiv, cel cu soluții de hidroxizi) este utilizat  
și în prezent îl reprezintă costurile mici față de hidrotratare (cheltuieli de investiție de  
17 10...12,5 ori mai mici și cheltuieli de operare de 5...22 ori mai mici) [Strățulă C., "**Purificarea  
gazelor**", Editura Științifică și Enciclopedică, 1984; Meyers R. A., "**Handbook of  
19 Petroleum Refining Processes**", McGraw/Hill, 2003; Bradley H. B., "**Petroleum  
Engineering Handbook**", Society of Petroleum Engineers, 1992; Suciuc G. C., "**Ingineria  
21 prelucrării hidrocarburilor**", Editura Tehnică, 1983; Refining Processing, Hydrocarbon  
Processing, 2006]. Rafinările și uzinele petrochimice trebuie să facă față unui strict control  
23 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  
25 acide prezente în produse (hidrogen sulfurat, mercaptani și acizi organici). Chiar și acum  
soluțiile caustice reprezintă agenți primari pentru aceste procesări, deoarece sunt sigure,  
27 economice și eficiente, fiind în același timp acceptabile din punct de vedere al protecției  
mediului. Tratamente în mod corespunzător, aceste soluții nu reprezintă un pericol pentru mediu.  
29 O soluție adoptată de mai multe rafinării din SUA și din alte țări este aceea de a le livra altor  
unități chimice. Această variantă, atâta vreme cât soluțiile sunt prelucrate de respectivii  
31 beneficiari, nu reprezintă un obiect al reglementărilor de mediu [Suarez F. J., "**Pluses and  
Minuses of Caustic Treating**", Hydrocarbon Processing, October 1996; Profile  
33 Petroleum Refining Report, Office of Enforcement and Compliance Assurance U. S.  
Environmental Protection Agency, 1995].

35 Avantajele tratării caustice sunt:

37 - economicitatea: este legată de costul NaOH a cărui creștere a fost întotdeauna sub  
rata inflației [Gary J. H., Handwerk, G. E., "**Petroleum Refining Technology and  
Economics**", Marcel Dekker, Inc., 2001];

39 - siguranța: manipularea soluțiilor caustice, deși agresive, este mai ușoară decât a  
multor altor chimicale;

41 - 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  
43 în hidrocarburi permite o separare ușoară a celor două faze care au densități diferite;

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

Există numeroase soluții alternative pentru tratarea în vederea eliminării a acestor  
47 soluții uzate. Compoziția tipică a unei astfel de sode de la tratarea gazelor de piroliză [Ellis  
C. E., ș. a., "**Wet Air Oxidation of Ethylene Plant Spent caustic**", American Institute of  
49 Chemical Engineers, Sixth Annual Ethylene Producers Meeting, Atlanta, April 17<sup>th</sup>/21<sup>st</sup>,  
1994] este dată în tabel.

# RO 128824 B1

## Caracteristicile unei sode uzate sulfidice tipice

NaHS, % masă	0,5...6	1
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1...5	3
NaOH	1...4	
NaSR	0...0,2	5
Hidrocarburi dizolvate, ppm	50...200	
Benzen dizolvat, ppm	20 ... 100	7

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

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 de distilare atmosferică, sau trimiterea către striparea apelor acide. Acestea sunt variante total neadecvate în anumite situații, pentru că se alterează specificațiile proceselor respective de o manieră inacceptabilă.

În acest moment există o multitudine de soluții și variante de rezolvare a acestei probleme. Multe dintre ele sunt brevetate 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 H<sub>2</sub>S 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 de distilare atmosferică 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 prezentate în UOP, UOP Sulfide Oxidation Process for Treating Spent Caustic, UOP LLC, 2007; Gondolfe J. M., Kumkchi S. A., "Spent Caustic Treatment: The Merits of PRETREAT™ Technology. Applications for the Refinery/Petrochemical Industries", Eleventh Ethylene Forum, May 14-16, 1997, The Woodlands, Texas; Zimpro Wet Oxidation: Innovative Technology for Difficult Waste Treatment Problems, Siemens Water Technologies Corp. Report, 2006; Carlos T. M. S., Maugans C. B., "Wet Air Oxidation of Refinery Spent Caustic: A Refinery Case Study", NPRA Conference, San Antonio, Texas, September 12, 2000; US 4079585/1975; US 4016028/1997; US 3966594/1997; US 5244576/1980; US 3985609/1976; US 5342482/1994; US 7214290/2007; Hydrocarbon

1     Processing, Refining Processes 2006, "Treating Spent Caustic Deep Neutralization",  
Merichem Chemicals and Refinery Services L. L. C.; Spent Caustic Treatment with  
3     OHP Wet Peroxide Oxidation, FMC Foret Report, 2009, www.fmcforet.com; Chen P. T.,  
"Oxidative Evaporation Process and Its Application in Treating Spent Caustic  
5     http://www.waterworld.com/index/search.QP129867.html?selbrnd=&collection=ww  
&keywords=Oxidative+Evaporation+Process+and+Its+Application+in+Treating+Sp  
7     ent+Caustic&btnG=Submit.

9     **WO 2009/035642 A1** se referă la sisteme și de la metode de tratare a apelor rezidu-  
ale caustice, care asigură combinarea soluțiilor caustice uzate de la rafinărie, și etilenice, și  
11    tratarea amestecului utilizând un proces de oxidare umedă cu aer, la o temperatură în  
domeniul 200...280°C.

13    **US 2004/0245188 A1** se referă la un procedeu de tratare a soluțiilor caustice, care  
include etapele:

- 15    a) reducerea pH-ului soluției caustice într-un domeniu de 10...10,5, cu dioxid de  
carbon,  
17    b) oxidarea soluției obținute în etapa a) cu aer sau oxigen, și  
c) reducerea pH-ului soluției rezultate de la oxidare, cu acid, până la un pH mai mic  
de 9.

19    Dezavantajele acestor procese sunt:

- 21    - investiții substanțiale în echipamente care lucrează la presiuni și temperaturi  
ridicate;  
23    - consumuri specifice mari de chimicale și utilități;  
- unele soluții presupun utilizarea unor solvenți, ceea ce necesită gospodării separate  
25    pentru aceștia, și creșterea costurilor de prelucrare.

27    Problema pe care o rezolvă invenția constă în stabilirea unui flux tehnologic și a  
parametrilor de lucru pentru tratarea soluțiilor caustice uzate, în vederea eliminării acestora  
prin stația de epurare a rafinăriei.

29    Invenția prezintă un procedeu discontinuu de tratare a unei soluții caustice uzată de  
NaOH, de la instalația de piroliză, având compoziția: 0,5...6% sulfură de sodiu, 1...5% carbo-  
31    nat de sodiu, 1...4% hidroxid de sodiu, 0...0,2% mercaptani, 50...200 ppm hidrocarburi dizol-  
vate, din care 20...100 ppm benzen, care constă în aceea că soluția uzată este inițial diluată  
33    într-un rezervor/reactor operat la presiune atmosferică, cu apele reziduale din complexul de  
piroliză în proporție de 1:1...1:3 volum soluție caustică uzată:volum apă reziduală, soluția  
35    rezultată fiind neutralizată cu acid sulfuric de concentrație 10...98% masă, până la un pH  
cuprins în domeniul 8...9, încălzită cu abur direct până la o temperatură de 50...90°C, apoi  
37    oxidată cu aer în proporție de 90...150 Nm<sup>3</sup> aer:1 m<sup>3</sup> de soluție de sodă uzată, timp de  
72...144 h; efluentul lichid rezultat este evacuat spre stația de epurare odată cu apele rezi-  
39    duale de pe platforma industrială, în diluție de 30:1...60:1 volum ape reziduale:efluent, fluxul  
de aer rezultat în urma oxidării este spălat cu apă epurată în proporție de 0,01...0,02 m<sup>3</sup> apă  
41    epurată:1 Nm<sup>3</sup> de aer într-o coloană de absorbție, aerul spălat este evacuat la coș, iar apa  
reziduală este evacuată la stația de epurare, sau utilizată la diluția primară a sodei uzate.

43    Se prezintă, de asemenea, o instalație de tratare a unei soluții caustice uzată, de la  
instalația de piroliză, care constă într-un rezervor/reactor **V1**, în care are loc succesiv diluția  
45    soluției caustice uzată alimentată dintr-un vas tampon **V2** fie cu ape reziduale de pe plat-  
forma industrială, fie cu apă epurată, fie cu un efluent de la spălarea gazelor într-o coloană  
47    **C1**, urmată de neutralizarea cu acid sulfuric, încălzirea cu abur direct și oxidarea cu aer a  
amestecului; efluentul lichid rezultat în rezervorul/reactorul **V1** este diluat cu ape reziduale  
și trimis la o stație de epurare, iar gazele rezultate sunt spălate în coloana de spălare **C1** cu  
49    apă epurată; aerul după spălare este apoi evacuat la un coș de dispersie **D1**.

# RO 128824 B1

Prin aplicarea invenției se obțin următoarele avantaje:	1
- după tratare, soluțiile caustice uzate, din instalația de piroliză, pot fi evacuate în apele reziduale ale rafinării în așa fel încât toți poluanții sunt evacuați fără a influența de o manieră decisivă funcționarea stației de epurare;	3
- se evită neutralizarea adâncă, ce 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 de piroliză 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 fiind oxidați;	5
- diluarea soluției 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;	7
- oxidarea se face în condiții blânde de temperatură (50...90°C), și presiune redusă (atmosferică);	9
- consumul de acid sulfuric este redus;	11
- investiția este redusă;	13
- instalația poate fi automatizată, ceea ce conduce la costuri reduse de operare;	15
- conferă o mare flexibilitate operării sistemului, în vederea eliminării în condiții optime a soluției caustice uzate.	17
Se dau în continuare două exemple de realizare a invenției, în legătură cu figura ce reprezintă schema instalației de tratare a sodei uzate.	19
<b>Exemplul 1</b>	21
Tratarea soluției caustice uzate are loc în sistem discontinuu, într-un rezervor/reactor <b>V1</b> , la presiune atmosferică. În acest reactor se introduce soda uzată, fie direct din instalația de piroliză, cu o pompă <b>P1</b> , fie dintr-un vas tampon <b>V2</b> , cu o pompă <b>P2</b> , și apă de diluare. Ca apă de diluare se poate utiliza fie apă reziduală, alimentată cu o pompă <b>P4</b> , fie apă epurată, alimentată cu o pompă <b>P5</b> , fie apă rezultată dintr-o coloană de spălare <b>C1</b> , alimentată cu o pompă <b>P6</b> . Proporția de diluare este de 1:1 volum sodă uzată:volum apă de diluție, toate debitele și cantitățile introduse fiind reglate cu regulatoare și contoare de debit.	23
După umplerea reactorului <b>V1</b> se face neutralizarea cu acid sulfuric de concentrație 10%, până la un pH = 8, reglat cu un regulator de pH. Se încălzește produsul cu abur direct până la temperatura de 50°C, temperatura fiind reglată cu un regulator de temperatură. Oxidarea se face cu aer timp de 140 h, cantitatea de aer utilizată fiind de 150 Nm <sup>3</sup> aer/m <sup>3</sup> de soluție de sodă uzată.	25
În timpul operațiilor de încălzire, neutralizare și oxidare, amestecul de gaze, aer și abur rezultat din reactorul <b>V1</b> este spălat cu apă într-o coloană de spălare <b>C1</b> , prevăzută cu talere sau umplutură, debitul de apă utilizat este de 0,01 m <sup>3</sup> apă reziduală/Nm <sup>3</sup> de aer. Gazele spălate sunt evacuate la un coș de dispersie <b>D1</b> , iar apa de spălare este ulterior evacuată la stația de epurare, sau recirculată în proces în reactorul <b>V1</b> cu pompa <b>P6</b> . La finalul tratării, apa reziduală din reactorul <b>V1</b> este evacuată la stația de epurare cu pompa <b>P7</b> .	27
<b>Exemplul 2</b>	29
Tratarea soluției caustice uzate are loc ca în exemplul 1, în sistem discontinuu, într-un reactor <b>V1</b> , la presiune atmosferică.	31
Reactorul se alimentează cu soda uzată fie direct din instalația de piroliză, fie din vasul tampon <b>V2</b> . Se diluează soda uzată, fie cu apă reziduală, fie apă epurată, fie cu apă rezultată din coloana <b>C1</b> , iar proporția de diluare este de 1:3 volum sodă uzată:volum apă de diluție.	33

# RO 128824 B1

1 După umplerea reactorului are loc neutralizarea cu acid sulfuric 98% până la un  
pH = 9, apoi continuă cu încălzirea produsului cu abur direct până la temperatura de 90°C.  
3 Urmează operația de oxidare cu aer timp de 72 h, cantitatea de aer utilizată fiind de 90 Nm<sup>3</sup>  
aer/m<sup>3</sup> de soluție de sodă uzată.

5 În timpul operațiilor de încălzire, neutralizare și oxidare, amestecul de gaze, aer și  
abur rezultat din vasul V1 este spălat cu apă în coloana de spălare C1, debitul de apă utilizat  
7 fiind de 0,02 m<sup>3</sup> apă reziduală/Nm<sup>3</sup> de aer.

9 Gazele spălate sunt evacuate la coșul de dispersie D1, iar apa de spălare este  
ulterior evacuată la stația de epurare, sau recirculată în proces în reactorul V1. La finalul  
tratării, apa reziduală din reactorul V1 este evacuată la stația de epurare.

# RO 128824 B1

## Revendicări

1. Procedeu discontinuu de tratare a unei soluții caustice uzate de la o instalație de piroliză, prin oxidare umedă cu aer, după neutralizare cu acid sulfuric, **caracterizat prin aceea că** soluția caustică uzată, care conține sulfură de sodiu, carbonat de sodiu, hidroxid de sodiu, mercaptani și hidrocarburi dizolvate, este diluată inițial cu apele reziduale de la piroliză, într-un raport volumetric soluție caustică:apă uzată de 1:1...1:3, soluția rezultată este neutralizată cu acid sulfuric de concentrație 10...98% de masă, până la un pH cuprins în domeniul 8...9, încălzită cu abur direct până la o temperatură de 50...90°C, apoi oxidată cu aer în proporție de 90...150 Nm<sup>3</sup> aer:1 m<sup>3</sup> de soluție de sodă uzată, timp de 72...144 h, efluentul lichid rezultat fiind evacuat spre stația de epurare odată cu apele reziduale de pe platforma industrială, într-un raport volumetric de diluție ape reziduale:efluent de 30...60:1. 3 5 7 9 11
2. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** fluxul de aer rezultat în urma oxidării este spălat cu apă epurată, într-un raport volumetric apă epurată:aer de 0,01...0,02 m<sup>3</sup>:1 Nm<sup>3</sup>, într-o coloană de absorbție, aerul spălat fiind evacuat la coș, iar apa reziduală, la stația de epurare, sau este recirculată pentru diluarea soluției caustice. 13 15
3. Instalație pentru realizarea procedeeului definit în revendicarea 1, care constă dintr-un rezervor/reactor, un vas tampon și o coloană de spălare și răcire, **caracterizată prin aceea că** rezervorul/reactor (V1) este un vas în care are loc, succesiv, diluția sodei caustice alimentată dintr-un vas tampon (V2), fie cu ape reziduale de pe platforma industrială, fie cu apă epurată, fie cu efluent de la spălarea gazelor în coloana (C1), neutralizarea cu acid sulfuric, încălzirea cu abur direct, și oxidarea cu aer a soluției rezultate, efluentul lichid rezultat după terminarea reacției este trimis la stația de epurare, iar gazele sunt spălate în coloana de spălare (C1) cu apă epurată, gazele tratate fiind evacuate la un coș de dispersie (D1). 17 19 21 23

