



(12) **BREVET DE INVENȚIE**

Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată
în termen de 6 luni de la data publicării

(21) Nr. cerere: 96-01992

(22) Data de depozit: 16.10.1996

(30) Prioritate:

(41) Data publicării cererii:
BOPI nr.

(42) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului:
29.12.2000 BOPI nr. 12/2000

(45) Data eliberării și publicării brevetului:
BOPI nr.

(61) Perfecționare la brevet:
Nr.

(62) Divizată din cererea:
Nr.

(86) Cerere internațională PCT:
Nr.

(87) Publicare internațională:
Nr.

(56) Documente din stadiul tehnicii:
RO 75618

(71) Solicitant: S. C. PETROSTAR S.A., PLOIEȘTI, RO; INSTITUTUL DE CERCETĂRI ȘI PROIECTĂRI
PENTRU EPURAREA APELOR REZIDUALE, BUCUREȘTI, RO;

(73) Titular: S. C. PETROSTAR S.A., PLOIEȘTI, RO; INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE-
DEZVOLTARE PENTRU ECOLOGIE INDUSTRIALĂ - ECOIND, BUCUREȘTI, RO;

(72) Inventatori: DRĂGHICI ECATERINA, BUCUREȘTI, RO; COSMA GEORGETA, BUCUREȘTI, RO;
COSMA CRISTINA, BUCUREȘTI, RO; BALLO AURELIEA, BUCUREȘTI, RO; NICOLAU
MARGARETA, BUCUREȘTI, RO; TOMA DORINA, BUCUREȘTI, RO; BALALIA ANCUȚA
PAULA, PLOIEȘTI, RO; MITILA ȘTEFANIA, COMUNA PĂULEȘTI, RO;

(74) Mandatar:

(54) **PROCEDEU PENTRU EPURAREA APELOR REZIDUALE
PROVENITE DIN INDUSTRIA DE EXTRACȚIE A ȚITEIULUI**

(57) **Rezumat:** Invenția se referă la un procedeu de epurare a apelor reziduale provenite din procesele de extracție a țițeiului. Procedeu pentru epurarea apelor reziduale, conform invenției, asigură separarea apei din produsele petroliere reziduale, prin aceea că cuprinde tratarea apei într-o primă fază fizico-chimică, de coagulare-floculare, realizată în două trepte, urmată de epurare biologică în două trepte și filtrare pe nisip. Coagularea-

flocularea constă într-o treaptă cu polielectrolit cationic la doze de 1...2,5 g/m³ substanță activă și o altă treaptă cu sulfat de aluminiu soluție, la doză de 60...89g/ m³ Al₂(SO)₃, urmată de separare gravitațională. Faza de epurare biologică se realizează și aceasta în două trepte, în sistem biofiltre imersate, aerobe, și în sistem funcționând cu suport de cărbune activ, granular.

Revendicări: 3

RO 116271 B1



Invenția se referă la un procedeu de epurare a apelor reziduale provenite din procesele de extracție a țițeiului, ape reziduale ce conțin și strat de țiței și produse petroliere emulsionate și dizolvate, precum și alți impurificatori de natură organică, cum ar fi fenoli, alchilfenoli, cetone etc și anorganică, de exemplu: cloruri, sulfati,

5 carbonați, suspensii.

Este cunoscut un procedeu de epurare chimică a apelor reziduale, brevet **RO 75618**, ce constă în tratarea apei reziduale ce conține o serie de hidrocarburi, funcție de materiile prime folosite, la un pH cuprins între 4 și 4,5, prin supunere la o distilare pentru recuperarea hidrocarburilor, apa reziduală este introdusă dozat în

10 bazine de tratare chimică în care are loc hidroliza ionilor de aluminiu, formând hidroxidul de aluminiu care acționează asupra impurităților din apa supusă tratării, ducând în final la epurarea acesteia. Folosirea apei reziduale drept coagulant se recomandă, în special, la tratarea apelor prin coagulare-flotație, deoarece flocoanele de hidroxid de aluminiu sunt mai ușoare decât cele de hidroxid feros și astfel flocularea se pro-

15 duce mai repede și se reduce și timpul de decantare.

Flotația, în special flotația cu reactivi chimici, este unul din procedeele recomandate de diverși autori pentru epurarea apelor cu conținut de produse petroliere. Sunt utilizați, în special, sulfatul de aluminiu sau polielectroliti organici cationici. Randamentele variază la diverse procedee, funcție de caracteristicile apelor inițiale și de

20 parametrii și condițiile de lucru, prezentând, în același timp, domenii de variație destul de mari chiar la același procedeu. Astfel, în cazul utilizării sulfatului de aluminiu sunt raportate randamente de 37...80% în îndepărtarea suspensiilor, 71...92% pentru îndepărtarea produselor petroliere și 24...58% pentru CCO, comparativ cu situația utilizării unui polielectrolit cationic, când randamentele de epurare la aceiași indicatori

25 se situează în domeniile 71...92%, 75...85% și, respectiv, 39...70%. Chiar în cazul obținerii unor randamente superioare, flotația prezintă inconveniente legate de consumul de energie și instalațiile specifice necesare lucrului cu aer sub presiune.

Coagularea-flocularea cu reactivi anorganici, organici sau combinați stă la baza a numeroase procedee de epurare a apelor cu conținut de produse petroliere.

Ca și coagulanții anorganici, sunt recomandate săruri de Fe: FeSO_4 , FeCl_3 sau de Al: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, uneori în asociație cu polielectroliti organici anionici. Pentru destabilizarea unor ape puternic emulsionate, se recomandă utilizarea unor polielectroliti, de exemplu CaCl_2 , pentru atingerea unui grad de recuperare a produselor petroliere de 80%. Prin combinarea procedeeleor de coagulare-floculare cu $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ în doze de

30 200...950 ml/l cu adsorbția pe betonită se pot asigura randamente de epurare de 86,9% pentru suspensii, 92% produse petroliere, 73% CCO și 63,5% CBO5.

În situația unor emulsii stabilizate cu surfactanți anionici sulfonați, procedeu de coagulare-floculare recomandă tratarea cu BaCl_2 , care permite precipitarea acestora și destabilizarea emulsiei; dacă emulsia este neionică, se convertește în emulsia

35 anionică prin tratare cu cetiloleil sulfat de sodiu.

Adsorbția este, de asemenea, un procedeu recomandat de literatura de specialitate, ca materiale adsorbante fiind utilizate: perlit, diatomită, argilă, polistiren, sorbent obținut, prin prelucrarea resturilor horticoale, polimer acrilonitril-butadienstirenice, derivați ai ligninei. Deși randamentele obținute sunt mari, în general peste

40 95%, rămâne problema regenerării, valorificării sau depozitării unor cantități mari de sorbenți epuizați.

Procedeele de epurare biologică sunt aplicabile, în general, după o pretratare fizico-chimică, cu excepția cazurilor când se recomandă preluarea controlată în stațiile de epurare a apelor orășenești.

Astfel, un procedeu complet de epurare a unor ape reziduale de rafinare cuprinde flotația cu aer dizolvat, sedimentare, epurare biologică cu nămol activ, care permite o îndepărtare a CCO de 99,95% și a compușilor de azotat de 72%, la un timp de retenție de 15...16 h.

Alți autori recomandă fie completarea procedurii de epurare biologică cu o treaptă de filtrare pe membrană cu recircularea concentratului, fie precedarea treptei de epurare biologică de pretratare prin centrifugare sau flotație.

Utilizarea sistemului biofiltru, cu suport de fibre Kapron, a permis, prin fixarea biomasei, tratarea unor ape cu conținut de 900 mg produse petroliere/l cu randamente de 89,6% la un timp de retenție de 20 h și 95,4% la timp de retenție 40 h.

Procedeele menționate permit epurarea biologică a acestui tip de ape reziduale cu randamente mari, dar în condițiile unor timpuri de retenție lungi sau foarte lungi.

Procedeu pentru epurarea apelor reziduale provenite din industria de extracție asigură separarea apei de produsele petroliere, prin aceea că tratarea fizico-chimică cuprinde o fază de coagulare-floculare realizată în două trepte, prima cu polielectrolit cationic, a doua cu coagulant mineral și filtrare rapidă pe nisip, urmată de epurare biologică în două trepte, în sistem biofiltru imersat, proces aerob, prima treaptă cu umplutură de inele PVC sau ceramice și a doua, cu cărbune activ granular și filtrare finală pe nisip; faza de tratare fizico-chimică se realizează prin coagulare-floculare efectuată în prima treaptă cu polielectrolit cationic la doze de 1...2,5 g substanță activă/m³ și separare gravitațională într-un timp de 2,5 h, cu recuperarea țițeiului, urmată de treapta a doua de coagulare-floculare efectuată cu sulfat de aluminiu soluție, la doză de 60...80 g Al₂(SO₄)₃/m³, urmată de separare gravitațională timp de 3 h și filtrare rapidă pe nisip; faza de epurare biologică se realizează în două trepte, în sistem biofiltre imersate aerobe, primul sistem având ca suport inele PVC sau ceramice și funcționând la timp de retenție hidraulică de 3 h și 3...4 mgO₂ dizolvat/l, urmată de decantare 1 h, iar cel de-al doilea sistem funcționând cu suport de cărbune activ granular la timp de retenție hidraulică 1,5 h și 4...5 mgO₂ dizolvat/l, decantare 1h și finalizat cu filtrare rapidă pe nisip.

Prin aplicarea invenției se obțin următoarele avantaje:

- siguranță în exploatare;
- randamente globale de epurare sunt 98,3...99,3% CCOCr, 97,5...99,3% CBO₅, 99,7...99,8% fenoli, peste 99,9% produse petroliere, 93,3...97,5% suspensii, efluentul având caracteristicile impuse pentru evacuarea în receptorii naturali.

Se dă, în continuare, un exemplu de realizare a invenției.

Procedeu pentru epurarea apelor reziduale provenite din industria de extracție a țițeiului, conform invenției, constă în aceea că apele reziduale rezultate din industria extractivă a țițeiului sunt supuse unui flux unitar de epurare.

Procedeu propus folosește apele reziduale cu următorii indicatori de poluare: strat de țiței, pH=6,5...7, produse petroliere emulsionate și dizolvate = 800...3000 mg/l, CCOCr = 1500...6000 mgO₂/l, CBO₅ = 400...2100 mgO₂/l, fenoli = 2...10 mg/l, suspensii = 300...1200 mg/l, temperatura 46...50°C.

Apele epurate au, în urma aplicării procedurii, valori ale indicatorilor de poluare sub limitele impuse la evacuarea în receptori naturali: $pH = 6,5 \dots 8,5$, $CBO_5 = 15 \text{ mgO}_2/\text{l}$, fenoli = $0,05 \text{ mg/l}$, suspensii = 40 mg/l , produse petroliere 1 mg/l .

Prima fază a procedurii propus constă în tratarea fizico-chimică prin coagulare-floculare, urmată de filtrare pe nisip. Această fază se realizează în două trepte:

În prima treaptă, se tratează apa reziduală cu polielectrolit organic cationic în doze de $1 \dots 2,5 \text{ g/m}^3$, urmată de separare gravitațională primară, într-un timp de max. 2,5 ore.

În treapta a doua, urmează tratarea cu sulfat de aluminiu soluție, la doze de $60 \dots 80 \text{ g/m}^3$, urmată de separare gravitațională secundară într-un timp de max. 3 h, cu recuperarea peliculei de produse petroliere.

Aplicarea acestui flux permite creșterea randamentelor de epurare cu 50% față de utilizarea unui singur agent de coagulare și cu 30% față de dozarea lor simultană sau în succesiune inversă.

După prima fază fizico-chimică, urmează faza de epurare biologică a efluentului tratat fizico-chimic și care conține sau i se adaugă elementele biogene necesare în raportul $100 CBO_5:5N:1P$, în două trepte tip biofiltru imersat aerob, urmate de filtrare finală pe nisip.

Astfel, în prima treaptă, apa este introdusă într-o instalație de epurare biologică, aerobă cu biofiltru imersat, cu suport de inele de PVC sau ceramice, timp de retenție hidraulică de 3 h, cu oxigen dizolvat $3 \dots 4 \text{ mg/l}$, urmată de o decantare de 1 h.

Într-o a doua treaptă, epurarea constă în introducerea apei în instalația de epurare cu biofiltru imersat, în proces aerob, cu suport de cărbune activ granular, timp de 1,5 h, cu oxigen dizolvat $4 \dots 5 \text{ mgO}_2/\text{l}$.

Utilizarea epurării biologice în sistem biofiltru, conform celor prezentate, permite epurarea majoritară a încărcării organice în prima treaptă și finisarea calității efluentului în treapta a doua, la timpi de retenție mult mai mici decât cei recomandați de alte procese și procedee.

În condițiile arătate de variație a calității efluentului, aplicarea fluxului de epurare prezentat asigură obținerea unui efluent avansat epurat, valorile indicatorilor de poluare fiind sub limitele impuse la evacuarea în receptori naturali. Randamentele de epurare sunt de $98,3 \dots 99,3\%$ CBO_5 , $99,7 \dots 99,8\%$ fenoli, peste $99,9\%$ produse petroliere; $93,3 \dots 97,5\%$, suspensii.

Se prezintă, în continuare, două exemple de aplicare a invenției.

Exemplul 1. Efluentul general al unei unități de extracție a țițeiului cu caracteristicile: temperatura $46 \dots 50^\circ\text{C}$, $pH = 7$, $CCOCr = 6000 \text{ mgO}_2/\text{l}$, $CBO_5 = 2100 \text{ mgO}_2/\text{l}$, fenoli = $6,62 \text{ mg/l}$, suspensii = 1200 mg/l , determinate după dezemulsionare, produse petroliere emulsionate și dizolvate = 3000 mg/l și strat de țiței este introdus în prima fază de tratare fizico-chimică, cu următoarele trepte:

Prima treaptă constă în coagulare-floculare, prin tratarea amestecului apă-țiței cu coagulant cationic organic la doza de $2,5 \text{ g/m}^3$, urmată de separare gravitațională timp de 3,5, după care stratul de țiței este recuperat.

Treapta a doua constă în coagulare-floculare prin tratare cu sulfat de aluminiu la doza de 80 g/m^3 , urmată de separare gravitațională 3 h, cu recuperarea peliculei de țiței, urmată de filtrare rapidă pe nisip.

Efluentul tratat fizico-chimic rezultat are temperatura 43...46°C, $pH = 6,5...6,8$, $CCOCr = 750 \text{ mgO}_2/\text{l}$, $CBO_5 = 178 \text{ mgO}_2/\text{l}$, fenoli = 4,33 mg/l, suspensii = 40 mg/l, produse petroliere = 35 mg/l. Efluentul este introdus în instalația de epurare biologică, aerobă, în două trepte, tip biofiltru imersat, și anume, în prima treaptă biofiltru cu suport de inele PVC sau ceramice, care funcționează la timp de retenție hidraulică de 3 h și O_2 dizolvat - 4 mg/l, urmată de decantare de 1 h, ce asigură îndepărtarea majoritară a încărcării organice dizolvate, efluentul acestei trepte având $CCOCr = 240 \text{ mgO}_2/\text{l}$, produse petroliere = 18 mg/l, fenoli = 0,05 mg/l.

Treapta a doua constă în epurarea cu biofiltru cu suport de cărbune activ granular, care funcționează la timp de retenție hidraulică de 1,5 h și O_2 dizolvat - 5 mg/l, urmată de decantare 1h și filtrare rapidă pe nisip, ce asigură finisarea calității efluentului, care prezintă $CCOCr = 40 \text{ mgO}_2/\text{l}$, $CBO_5 = 15 \text{ mgO}_2/\text{l}$, fenoli = 0,01 mg/l, produse petroliere $\leq 1 \text{ mg/l}$, suspensii = 30 mg/l, temperatura 18..25°C și se încadrează în condițiile de evacuare în receptori naturali.

Exemplul 2. Un efluent provenind din procesul de extracție, având caracteristicile $pH = 6,5...7$, $CCOCr = 1500 \text{ mgO}_2/\text{l}$, $CBO_5 = 400 \text{ mgO}_2/\text{l}$, fenoli 2 mg/l, suspensii 500 mg/l, produse petroliere emulsionate și dizolvate = 800 mg/l este supus aceluiași flux de tratare prezentat în exemplul 1, cu specificația că doza de polielectrolit utilizată la dezemulsionare este de 1 g substanță activă/m³. Efluentul final are următoarele caracteristici $pH = 6,5...7$, $CCOCr = 25 \text{ mgO}_2/\text{l}$, $CBO_5 = 10 \text{ mgO}_2/\text{l}$, fenoli < 0,006 mg/l, produse petroliere $\leq 0,2 \text{ mg/l}$, suspensii = 20 mg/l-

Revendicări

1. Procedeu pentru epurarea apelor reziduale provenite din industria de extracție a țiteiului, ce constă în tratarea fizico-chimică prin coagulare-floculare, epurare biologică și filtrare prin nisip, **caracterizat prin aceea că**, tratarea fizico-chimică cuprinde o fază de coagulare-floculare realizată în două trepte, prima cu polielectrolit cationic, a doua cu coagulant mineral și filtrare rapidă pe nisip, urmată de epurare biologică în două trepte, în sistem biofiltru imersat, proces aerob, prima treaptă cu umplutură de inele PVC sau ceramice și a doua, cu cărbune activ granular și filtrare finală pe nisip.

2. Procedeu de epurare a apelor reziduale provenite din industria de extracție a țiteiului, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, faza de tratare fizico-chimică se realizează prin coagulare-floculare efectuată în prima treaptă cu polielectrolit cationic la doze de 1...2,5 g substanță activă/m³ și separare gravitațională într-un timp de 2,5 h, cu recuperarea țiteiului, urmată de treapta a doua de coagulare-floculare, efectuată cu sulfat de aluminiu soluție, la doză de 60...80 g $Al_2(SO_4)_3/\text{m}^3$, urmată de separare gravitațională timp de 3 h și filtrare rapidă pe nisip.

180

3. Procedeu de epurare a apelor reziduale rezultate din industria de extracție a țițeiului, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, faza de epurare biologică se realizează în două trepte, în sistem biofiltre imersate aerobe, primul sistem având ca suport inele PVC sau ceramice și funcționând la timp de retenție hidraulică de 3 h și 3...4 mgO₂ dizolvat/l, urmată de decantare 1 h, iar cel de-al doilea sistem

185

funcționând cu suport de cărbune activ granular la timp de retenție de 1,5 h și 4...5 mgO₂ dizolvat/l, decantare 1 h și finalizat cu filtrare rapidă pe nisip.

Președintele comisiei de examinare: **ing. Cârstea Constantin**

Examinator: **ing. Comănescu Romița**

