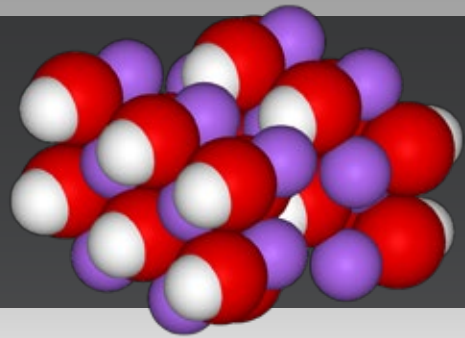


# Spent Caustic Treatment



## تصفیه پساب کاستیک

مطالعه تحقیق و تدوین:

دکتر زین العابدین رحمانی، رضاحیبی

آب‌های طبیعی، سبب آلودگی آب آشامیدنی می‌شود و اگر به واحد تصفیه پساب ارسال شود، سبب افزایش BOD، COD (مواد آلی نیازمند به اکسیژن، مواد شیمیایی نیازمند به اکسیژن) در پساب می‌شود. در واقع این ترکیبات مصرف‌کننده اکسیژن بوده و برای محیط زیست مضر می‌باشند. بنابراین میزان آن در پساب باید به حداقل رسیده و قبل از ارسال به سیستم پساب تا حد ممکن حذف گردد. جدول ۱ ناخالصی‌ها و نمک‌های تشکیل شده پس از شستشو با سودسوز آور را نشان می‌دهد.

امروزه سودسوز آور به میزان قابل توجهی در واحدهای پالایشگاهی و پتروشیمی در فرآیند حذف ناخالصی‌هایی چون گاز سولفید هیدروژن، اسیدهای کربوکسیلی و نفتنی و مرکاپتان‌های موجود در ترکیبات هیدروکربنی به کار می‌رود. نمک‌های حاصل از مصرف سودسوز آور از آلاینده‌های محیط زیست محسوب می‌گردند. امروزه استانداردهای طراحی پالایشگاه، دفع نمک‌های سدیم به محیط زیست (آب و خاک) را مجاز نمی‌شمارد. لذا تصفیه این نمک‌ها و خنثی‌سازی آنها امری لازم است. با توجه به نوع ناخالصی موجود در هیدروکربن، فرایندهای متفاوتی برای تصفیه سودسوز آور وجود دارد که در این مقاله ضمن اشاره به روش‌های موجود، روش اکسیداسیون با هوای مرطوب (Wet Air Oxidation) به عنوان یکی از روش‌های تصفیه پرداخته می‌شود. این روش اکسیداسیون همراه با کاتالیست بوده و در دما و فشار پایین انجام می‌شود. کاتالیست این فرآیند توسط برخی شرکت‌های داخلی نیز توسعه یافته است و قابلیت اجرا به صورت Skid Mounted با حداقل هزینه را دارد. در واحدهای پتروشیمی و پالایشگاهی جهت حذف ناخالصی‌هایی چون  $H_2S$ ، اسیدهای آلی و مرکاپتان‌های سبک و همچنین بوی بد و عوامل خوردندگی در ترکیبات هیدروکربنی، از برج شستشو با  $Caustic (NaOH)$  استفاده می‌شود. سودسوز آور مصرفی خروجی (Spent Caustic) از این برج بسته به نوع خوراک شامل نمک‌های  $Na_2CO_3$ ،  $NaSR$ ،  $NaHS$ ،  $Na_2S$ ،  $RONa$  و  $RCOONa$  می‌باشد. ارسال Spent Caustic به مسیر



## ۱ انواع سود

هیدروکسید سدیم (Sodium hydroxide)، کاستیک سودا (Caustic Soda) یا سود سوزآور با فرمول شیمیایی NaOH ماده‌ای جامد، سفیدرنگ با دمای ذوب ۱۳۹۰ درجه سانتیگراد و چگالی ۲.۱۳ می‌باشد. این ماده، به سهولت می‌تواند رطوبت هوا را جذب نماید و به همین دلیل، باید هنگام حمل و نقل، تحت پوشش‌های حفاظتی لازم قرار گیرد. این ترکیب، در تماس با پوست، دارای اثر خوردگی است و برای جلوگیری از اثرات سوزانندگی آن، هنگام استفاده باید مورد توجه قرار گیرد. این ماده در آب محلول قلیایی قوی پدید می‌آورد. بدین معنی که در آب بطور کامل به یون‌های تشکیل دهنده‌اش (OH<sup>-</sup> و Na<sup>+</sup>) تفکیک می‌شود.

این ماده، بعنوان یک باز قوی، یکی از مواد شیمیایی صنعتی بسیار مهم بشمار می‌رود. برای نمونه، تولید سود در سال ۲۰۱۴ میلادی ۴۲ میلیون تن در جهان بوده است. این ماده در زمینه‌های مختلفی از جمله در تولید مواد شیمیایی، ابریشم مصنوعی، خمیر کاغذ و کاغذ، در تولید رنگ، آلومینیوم، پارچه، صابون، مواد شوینده، تولید مواد پتروشیمی و جداسازی گازهای اسیدی در پالایشگاه‌های نفت، گاز و واحدهای پتروشیمی کاربرد دارد. در واحدهای صنعتی پس از استفاده از این ماده، پساب باقیمانده تحت عنوان Spent Caustic را برای جلوگیری از آلاینده‌گی خنثی و تصفیه می‌کنند. همچنین می‌توان برای استفاده مجدد این ماده را از مواد مصرف شده بازیابی نمود. در واحدهای پتروشیمی و پالایشگاهی قبل از تصفیه پساب سودسوزآور ابتدا باید نوع پساب سودسوزآور مشخص شود و سپس با توجه به نوع آن، روش تصفیه مناسب انتخاب گردد. با توجه به نوع فرایند، پساب سودسوزآور دارای مشخصات متفاوتی می‌باشد. با توجه به نوع فرایند انواع پساب سودسوزآور مصرف شده در پالایشگاه، پتروشیمی یا واحدهای شیمیایی دیگر را می‌توان به چهار دسته کلی طبقه‌بندی کرد:

### ۱ « کاستیک سولفیدی (Sulfidic Caustic) Na<sub>2</sub>S, NaHS

این نوع سودسوزآور در فرایند تصفیه پروپان، بوتان و بنزین تشکیل می‌شود. آلودگی‌های معمول در آن سولفید سدیم، مرک کاپیتاید سدیم می‌باشند که میزان COD, BOD را در پساب بالا می‌برند.

### ۲ « کریسیلیک کاستیک (Cresylic Caustic) RONa

کریسیلیک کاستیک از تصفیه cracked distillate، cracked gasoline، کروسول (C<sub>۸</sub>H<sub>۱۸</sub>O) و اسیدهای آلی می‌باشد. کریسیلیک کاستیک تولید شده در تصفیه Cracked، با فرآیندهای زیر تولید می‌شود.

« استخراج یا اکسیداسیون مرکاپتان با اسید قوی  
« اکسیداسیون مرکاپتان با اسید ضعیف

### ۳ « نفتنیک کاستیک (Naphthenic Caustic) RCOONa

نفتنیک کاستیک، از تصفیه کروسین و cutهای دیزل از (Naphthenic crude) با سودسوزآور تشکیل می‌شود. اسیدهای نفتنیکی، قبل از هر فرایند دیگر باید خنثی سازی شوند. اگر خنثی سازی به خوبی صورت نگیرد، میزان COD, BOD بسیار بیشتر می‌شود. جدول ۲ مشخصات نفتنیک کاستیک نوعی در پالایشگاه را ارائه می‌دهد.

### ۴ « کاستیک نوع چهارم

این کاستیک مخلوطی از سه نوع کاستیک اشاره شده در بالا می‌باشد.

## ۲ روش‌های تصفیه سود

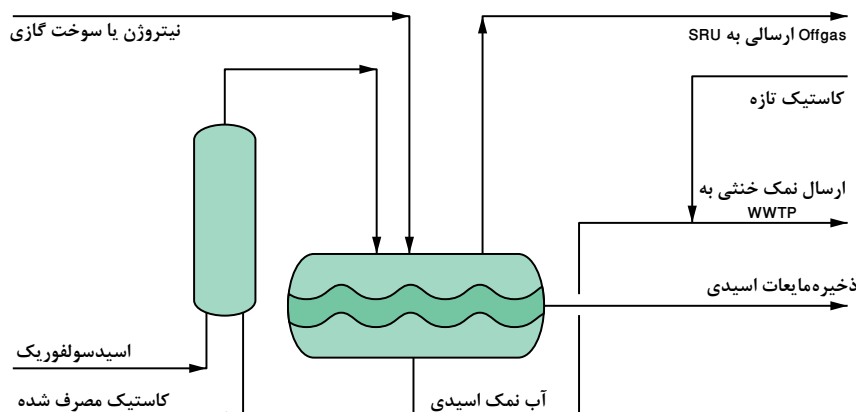
برای تصفیه سود روش‌های مختلفی ابداع شده است. هر کدام از این روش‌ها برای نوع خاص یا میزان معینی از سود مصرف شده نسبت به روش‌های دیگر توجیه دارند. در مجموع همه روش‌ها برای کاهش مقدار COD[Chemical Oxygen Demand] طراحی می‌شوند و ماده خنثی شده را برای تصفیه بیشتر به می‌کنند. روش‌های تصفیه را می‌توان به دو دسته حرارتی و شیمیایی تقسیم کرد. هر کدام از این دسته‌ها شامل روش‌های مختلفی می‌باشند. دسته حرارتی شامل روش سوختن (Incineration) و اکسیداسیون با هوای تر [Wet Air Oxidation] WAO و دسته روش‌های شیمیایی شامل اکسیداسیون مستقیم شیمیایی و روش بی‌اثرسازی عمیق و جداسازی می‌باشد. در ادامه هر کدام از روش‌های اشاره شده را به صورت مختصر بررسی می‌کنیم:

### ۱ « روش سوختن

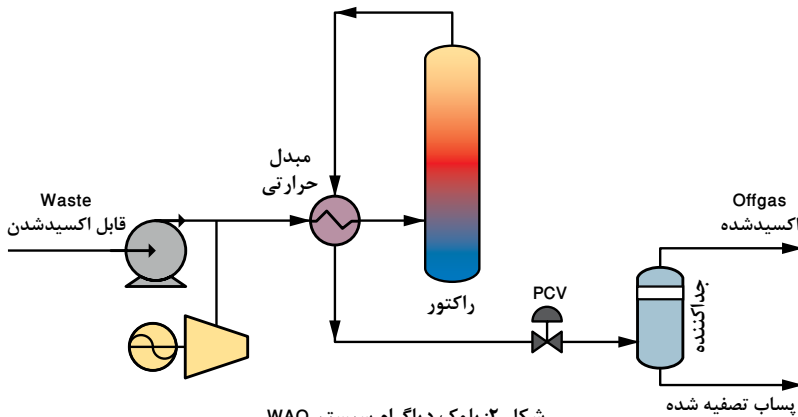
در این روش سود مصرف شده وارد یک زباله‌سوز با آلاینده‌گی پایین از نوع Incineration می‌شود. در این کوره سود در دمای ۸۵۰°C و به مدت ۲-۱/۵ ثانیه در معرض گرمای شدید قرار می‌گیرد و سپس توسط آب به سرعت سرد می‌شود. در این روش مصرف انرژی برای سوختن بسیار زیاد می‌باشد و ضمن آن امکان تولید گازهای سمی و آلاینده نیز در حین سوختن با دمای بالا وجود دارد. علاوه بر مصرف انرژی بالا هزینه ساخت کوره با مشخصات مطابق الزامات زیست محیطی بسیار زیاد می‌باشد. از سوی دیگر این سیستم به هزینه قابل توجهی برای تعمیر و نگهداری در بخش نازل، کوره و لوله‌ها نیاز دارد که ضمن بالا بردن هزینه‌های عملیات باعث توقف در عملیات و کاهش عملکرد و بازده می‌شود. در مجموع این روش چندان مناسب نمی‌باشد.

ماده اولیه	فرمول	نمک
H <sub>2</sub> S	Na <sub>2</sub> S	Sodium Sulfide
H <sub>2</sub> S	NaHS	Sodium Bisulfide
RSH	NaSR	Sodium Mercaptide
CO <sub>۲</sub>	Na <sub>۲</sub> CO <sub>۳</sub>	Sodium Carbonate
CO <sub>۲</sub>	NaHCO <sub>۳</sub>	Sodium Bicarbonate
Naphthenic Acid	RCOONa	Sodium Naphthenate
O-,M-,P-Cresol, Phenol, Xylenol	RONa	Sodium Cresylate

جدول ۱: ناخالصی‌های تشکیل شده پس از شستشو با سود



شکل ۱: فرایند خنثی‌سازی عمیق با فناوری Mericon شرکت Merichem



شکل ۲: بلوک دیاگرام سیستم WAO

عنوان (wt%)	کروسیب / سوخت جت	سوخت دیزل
NaOH	۱-۴	1 to ۴
Sulfides as S	۰-۰/۱	Trace
Mercaptides as S	۰-۰/۵	۰ to ۰/۵
Naphthenic acids	۲-۱۰	۲ to ۱۵
Cresylics	۱-۳	۰ to 1
pH	۱۲ to ۱۴	۱۲ to ۱۴

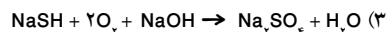
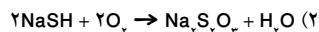
جدول ۲: مشخصات نفتنیک کاستیک در فرایند تولید

### ۳ اکسیداسیون با هوای تر

یکی از جدیدترین و موثرترین روش‌های تصفیه پساب سودسوزآور در واحدهای پتروشیمی و پالایشگاهی، WAO می‌باشد. در این روش طی یک واکنش اکسیداسیون، ترکیبات سولفیدی به ترکیبات سولفیتی، تیو سولفیدی و سولفاتی تبدیل می‌شوند. اکسیداسیون می‌تواند جزئی یا کامل باشد، با توجه به درجه اکسیداسیون مورد نیاز برای رسیدن به مشخصات پساب سودسوزآور تصفیه شده قابل ارسال به پساب، از اکسیداسیون جزئی یا کامل استفاده می‌کنیم. فرایند WAO هم بصورت کاتالیستی و هم بصورت غیر کاتالیستی امکان‌پذیر است. کاتالیست‌های قابل استفاده در این فرآیند، اکسیدهای مس، منگنز، کبالت، کروم، وانادیم، تیتانیوم و همچنین اکسید پلاتین و پالادیم (noble metals) هستند. جهت جریان هوا و پساب سودسوزآور در برج WAO می‌تواند بصورت Co-current یا Countercurrent باشد. واکنش اکسیداسیون شدت گرماده بوده و سبب می‌شود سودسوزآور در حین بالا رفتن در طول راکتور گرم شود. انجام واکنش بدون کاتالیست در دما و فشار بالاتر امکان‌پذیر است، اما این دما و فشار بالا هزینه‌هایی از قبیل انتخاب مواد مقاوم‌تر و با ضخامت بالاتر را در ساخت تجهیزات تحمیل می‌سازد. با انتخاب کاتالیست مناسب و شماتیک فرآیندی بهینه می‌توان هزینه‌های مربوط به یک واحد عملیاتی تصفیه پساب سودسوزآور را به حداقل کاهش داد. کاتالیست مناسب این اکسیداسیون و شمای فرآیندی بهینه توسط شرکت‌های مختلفی در سطح جهان توسعه داده شده است و در راستای کاهش هزینه‌ها و افزایش قابلیت کاربری به صورت پکیج روی یک شاسی (Skid Mounted) قابل تامین می‌باشد. جهت آشنایی بیشتر با این فرایند توصیف مختصری به صورت کلی داده می‌شود.

#### « شرح فرایند

در این مقاله جریان Spent Caustic از نوع سولفیدی در نظر گرفته شده است که حاوی Na<sub>2</sub>S و NaHS می‌باشد. واکنش‌هایی که جهت خنثی نمودن کاستیک انجام می‌شوند به صورت زیر می‌باشند:



بطور کلی این فرایند شامل رقیق‌سازی، اختلاط، پیش‌گرمایش، اکسیداسیون و خنثی‌سازی می‌باشد.

#### « رقیق‌سازی

در ابتدا جریان پساب سودسوزآور با توجه به میزان مواد آلوده‌کننده در مخزن رقیق‌سازی که در ابتدای پروسه تعبیه شده، رقیق‌گشته و توسط پمپ، فشار مورد نیاز جهت ورود به راکتور و غلبه به تجهیزات پایین دستی تامین می‌گردد. این فرایند به دلیل استفاده از کاتالیست یک فرآیند فشار پایین است که اکسیداسیون در حدود فشار ۵ barg را انجام می‌دهد. در این فرآیند از آب برای رقیق‌سازی استفاده شده است که بصورت نسبتی از شدت جریان پساب سودسوزآور ورودی اضافه می‌گردد.

#### « اختلاط

بعد از انجام پیش‌گرمایش، کاتالیست اکسیداسیون با میزان از پیش تعیین شده که این میزان توسط تامین‌کننده کاتالیست مشخص می‌گردد، توسط یک پمپ Dosing به خط اصلی کاتالیست تزریق

### ۲ اکسیداسیون با هوای تر

به دلیل مصرف انرژی زیاد در روش سوختن مستقیم و همچنین امکان انتشار گازهای سمی و آلاینده در حین سوخت سود و ناخالصی‌های همراه آن، روش اکسیداسیون با هوای تر از دهه ۱۹۵۰ میلادی به تدریج توسعه یافت. اکسیداسیون می‌تواند به صورت جزئی یا کامل انجام شود. برای رسیدن به مشخصات مناسب پساب سودسوزآور تصفیه شده، می‌توان از اکسیداسیون جزئی و یا اکسیداسیون کامل استفاده کرد.

### ۳ اکسیداسیون مستقیم

سود می‌تواند به صورت مستقیم و با استفاده از H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> بدون استفاده از کاتالیست به سولفات تبدیل شود.

### ۴ بی‌اثرسازی عمیق و جداسازی

این روش که تحت عنوان فناوری Mericon نیز شناخته می‌شود، در دهه ۱۹۹۰ میلادی توسط Merichem توسعه یافت. این فناوری در حال حاضر نسخه توسعه یافته و جدیدش تحت عنوان Mericon III شناخته می‌شود. این روش برای کاستیک‌های مصرف شده در پالایشگاه و صنایع پتروشیمی قابل استفاده می‌باشد. این فناوری از ۵ مرحله زیر تشکیل شده است.

- 1- Deep neutralization
- 2- Stripping
- 3- Solvent wash
- 3- Chemical Oxidation
- 4- Re-neutralization

در مرحله خنثی‌سازی عمیق می‌توان از اسیدسولفوریک یا اسید مناسب دیگر استفاده نمود. خنثی‌سازی روشی است که در تصفیه هر سه نوع سودسوزآور می‌تواند مورد استفاده قرار بگیرد. خنثی‌سازی می‌تواند به تنهایی یا همراه با اکسیداسیون انجام گیرد. معمولاً در روشی که از ترکیب اکسیداسیون و خنثی‌سازی استفاده می‌شود، ابتدا اکسیداسیون صورت گرفته و سپس خنثی‌سازی صورت می‌گیرد. همانطور که گفته شد برای تصفیه پساب کاستیک روش‌های مختلفی موجود است. در این مقاله روش اکسیداسیون با هوای تر همراه با کاتالیست مورد بررسی قرار می‌گیرد.

### « خنثی‌سازی »

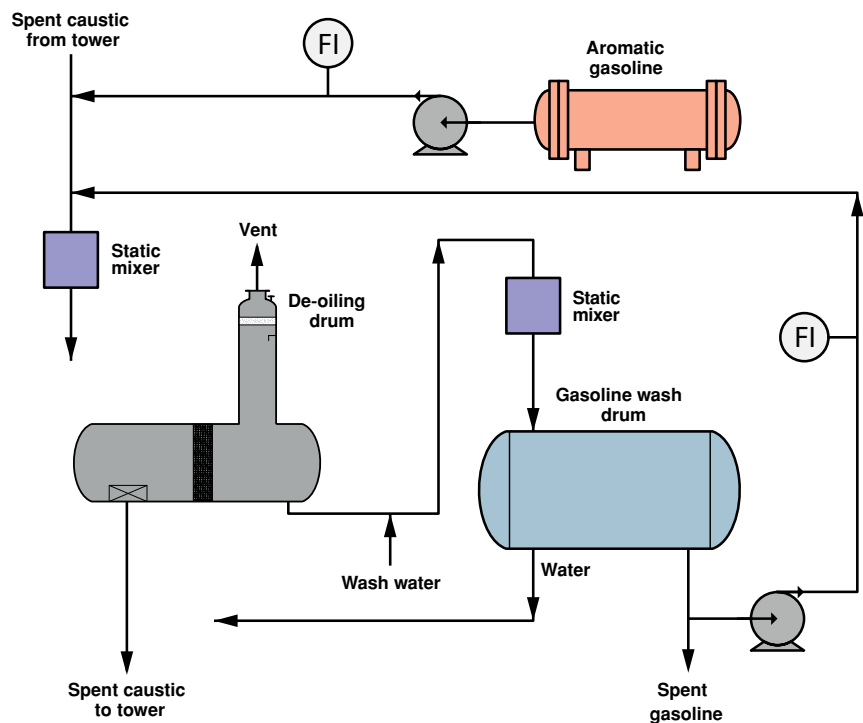
فاز مایع جداسازی شده عمدتاً شامل مقداری سود (NaOH) می‌باشد که مقداری از آن از فرایندهای بالادست به همراه آورده شده و مقداری نیز در واکنش اکسیداسیون تشکیل می‌شود. لذا پساب علی‌رغم اکسیدشدن ترکیبات سولفیدی قابلیت ارسال به دریا و یا سیستم‌های باز را ندارد. در این مرحله عمل خنثی‌سازی سود توسط اسیدسولفوریک برای کنترل pH پساب صورت می‌گیرد. با توجه به پیچیده و دشوار شدن کنترل pH از یک مسیر اسیدسولفوریک و یک Inline Mixer برای اختلاط سود و اسید استفاده شده است. سیستم کنترل در این نقطه متفاوت بوده و از مجموع نسبت میزان جریان اسید به سود و pH جریان خروجی میزان اسید تزریقی معین می‌گردد. در نهایت سیال خنثی شده خنک گشته و آماده برای ارسال به سیستم‌های جمع‌آوری پساب می‌گردد.

### ۴ چیدمان تجهیزات

چیدمان بهینه تجهیزات در این فرایند از پارامترهای حایز اهمیت در راستای کاهش هزینه اجرای این بسته تصفیه پساب می‌باشد. این سیستم قابلیت اجرای به صورت Skid mounted با حداقل هزینه را دارد. این Skid بسته به ظرفیت و نیاز می‌تواند در ابعاد مختلف طراحی گردد، به صورتی که هزینه‌های ساخت، اجرا و پایبندگی به حداقل میزان خود برسد. این چیدمان قابلیت حمل و اجرای بسته به صورت یک مجموعه یکپارچه را فراهم می‌آورد. در نتیجه هزینه و زمان نصب پکیج بسیار پایین می‌آید.

### منابع

1. [www.merichem.com/MERICON-Low-Cost-Spent-Caustic-Treating-Solution](http://www.merichem.com/MERICON-Low-Cost-Spent-Caustic-Treating-Solution)
2. [www.spentcaustic.com/howsgenerated.html](http://www.spentcaustic.com/howsgenerated.html)
3. [www.uop.com/processing-solutions/refining/gas-lpg-treating/spent-caustic-handling/](http://www.uop.com/processing-solutions/refining/gas-lpg-treating/spent-caustic-handling/)
4. [www.spentcaustic.com/introduction.htm](http://www.spentcaustic.com/introduction.htm)
5. [www.energy.siemens.com/mx/en/industries-utilities/oil-gas/products-systems-solutions/water-solutions/ethylene-and-refinery-spent-caustic.htm](http://www.energy.siemens.com/mx/en/industries-utilities/oil-gas/products-systems-solutions/water-solutions/ethylene-and-refinery-spent-caustic.htm)
6. [www.Shell.com](http://www.Shell.com)
7. [www.gtctech.com/technology-licensing/refining/caustic-treating-gt-treat](http://www.gtctech.com/technology-licensing/refining/caustic-treating-gt-treat)
8. [www.bre.com/ProMax/Capabilities/CausticTreating/tabid/83/Default.aspx](http://www.bre.com/ProMax/Capabilities/CausticTreating/tabid/83/Default.aspx)
9. [www.ogj.com/articles/print/volume-99/issue-19/processing/spent-caustic-treating-technology-converts-waste-into-saleable-byproduct.html](http://www.ogj.com/articles/print/volume-99/issue-19/processing/spent-caustic-treating-technology-converts-waste-into-saleable-byproduct.html)



شکل ۳: استفاده از کاستیک در شستشوی بنزین

می‌گردد و جهت اختلاط بهتر محلول کاستیک با کاتالیست از یک Inline Mixer استفاده می‌گردد. اختلاط بهتر باعث بهبود انجام واکنش اکسیداسیون می‌گردد.

### « پیش‌گرمایش »

دمای مورد نیاز در راکتور جهت انجام واکنش اکسیداسیون حدود  $70^{\circ}\text{C}$  می‌باشد که توسط یک مبدل حرارتی از نوع پیش‌گرم کن تامین می‌گردد. در این فرایند گرمای مورد نیاز توسط بخار LP و با یک سیستم کنترلی خاص که دمای خروجی راکتور را نیز در میزان گرمایش تاثیر می‌دهد، تامین می‌شود. با توجه به گرم‌آبودن واکنش، بهتر است که میزان پیش‌گرمایش بر مبنای دو دمای سیال خروجی از مبدل و راکتور انجام گیرد. همچنین این پیش‌گرمایش می‌تواند بوسیله جریان گرم خروجی از راکتور نیز تامین گردد. با توجه به اینکه دمای محلول پساب سودسوزآور دمای محیط می‌باشد، حداقل دمای محیط برای طراحی مبدل باید مدنظر قرار گیرد. البته ذکر این نکته نیز حائز اهمیت است که حداقل دمای محلول کاستیک بر اساس غلظت آن جهت جلوگیری از کریستال شدن در هنگام انتقال یا ذخیره موقت باید کنترل گردد. این کنترل دما بوسیله المنت‌های برقی (Electrical Tracing) در مجاورت خطوط انتقال کاستیک صورت می‌گیرد و دمای آن بسته به غلظت سودسوزآور تفاوت می‌کند.

### « اکسیداسیون »

اکسیژن مورد نیاز برای واکنش‌های اکسیداسیون از پایین راکتور و توسط یک توزیع کننده به صورت حباب‌های ریز هوا به بستر راکتور تزریق می‌گردد. جریان کاستیک نیز با فشار مناسب وارد راکتور شده و در بستر راکتور با اکسیژن واکنش می‌دهد. بستر این راکتور می‌تواند کربن فعال و یا بصورت فلزی باشد. در این راکتور ترکیبات سولفیدی به سولفات و تیو سولفات که مضر نمی‌باشند، تبدیل می‌گردد. این واکنش گرم‌آزا بوده و دمای سیال تا حدود  $70^{\circ}\text{C}$  افزایش می‌یابد. در حالت‌هایی که دمای سیال خارجی خیلی بالا می‌رود، می‌توان از آن بعنوان پیش‌گرم کن خوراک نیز استفاده نمود. پارامترهای مهم و با اهمیت در طراحی این راکتور عبارتند از:

« دمای راکتور

« فشار راکتور و فشار جزئی

« زمان اقامت راکتور

هر یک از این پارامترها نسبت به شرایط خوراک می‌تواند تغییر کرده و تاثیر گذار باشد. سیال خروجی از راکتور، مخلوطی از گاز و مایع می‌باشد که در جداساز، از هم جدا می‌شوند. فاز گاز شامل گازهای بدمبو و هوای واکنش نداده می‌شود که جدا شده و به یک محل ایمن (کوره، سیستم‌های تنظیم بو) و یا یک فیلتر و نهایتاً به اتمسفر فرستاده می‌شود.