

USUWANIE WODY Z OLEJU NA GARNULOWANYM ZŁOŻU KOALESCENCYJNYM

Wprowadzenie

Usuwanie zdyspergowanej fazy wodnej od olejowej warunkuje prawidłowy przebieg wielu operacji i procesów jednostkowych w przerobie ropy naftowej. Faza wodna obecna jest podczas wydobywania, przetwarzania, magazynowania i dystrybucji ropy naftowej oraz produktów jej przerobu [1]. Nawet niewielka zawartość wody w produktach naftowych pogarsza parametry spalania, właściwości smarne, zwiększa korozyjność, zmniejsza szczelność, a w szczególnych przypadkach może prowadzić do uszkodzenia lub zniszczenia elementów maszyn [2].

Jedną z metod rozdziału faz w emulsji typu w/o nie zmieniającą właściwości fizycznych i chemicznych fazy olejowej jest koalescencja w złożu [3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11].

Przeprowadzone badania miały na celu odwodnienie olejów silnikowych, zawierających wodę w ilości 200–1000 ppm o wielkości kropeł poniżej 10 mm, do wartości umożliwiających ich użytkowanie. Nie normuje się zawartości wody w olejach silnikowych, natomiast zaleca stosowanie metod wizualnych do oceny zmętnienia jako kryterium dopuszczającego zastosowanie oleju. Zatem maksymalna zawartość wody jest limitowana jej rozpuszczalnością w produktach naftowych, zaś koalescencja może stanowić efektywną metodę rozdzielania faz w złożu ziarnistym (kulki szklane) [12].

Efektywność działania złożów koalescencyjnych z wypełnieniem ziarnistym można obliczyć z równania Spielman'a i Su [13]:

$$\lambda = 62,4 \left(\frac{d_0^2}{d_g^3} \right) \cdot \left[\frac{(Q \cdot d_g^2)}{d_0^4 \cdot u \cdot \eta} \right]^{0,3} \quad (1)$$

gdzie:

$\lambda(S)$ – współczynnik filtracji (wskaźnik efektywności koalescencji),

d_0 – średnica kropeł wody,

d_g – średnica ziaren złoża,

Q – stała Hamakera,

u – prędkość liniowa przepływu przez złożę,

η – lepkość dynamiczna.

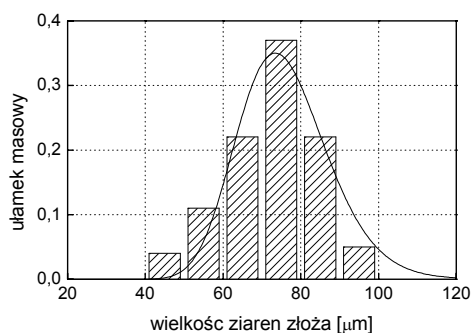
Przebieg badań

Przygotowanie emulsji w/o

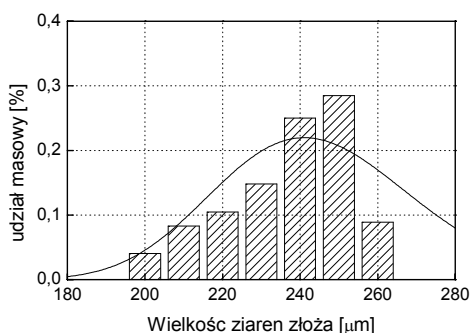
Do sporządzenia emulsji w/o zastosowano wodę destylowaną i olej bazowy SAE 30/95 wyprodukowany przez rafinerię Grupa „LOTOS” S.A. Zbiornik (1) (patrz schemat na rys. 3) napełniano 5 dm³ oleju bazowego. Za pomocą pompy wirnikowej (9) kierowano olej do homogenizatora (2) typu WMP-302. Homogenizowano zawartość dla prędkości obrotowej 6 000 s⁻¹. Wodę dozowano za pomocą pompy perystaltycznej typu WMP-372C (7). Podczas mieszania pobierano próbki emulsji w celu określenia jednorodności mieszaniny (homogenizację prowadzono przez 15 min).

Przygotowanie złoża koalescencyjnego

W badaniach zastosowano złoża ziarniste ze szkła sodowego. Kulki szklane w przedziale wielkości 40–250 mm zakupiono w firmie Intergras z Wałbrzycha. Wyznaczono rozkład wielkości ziaren za pomocą analizy mikroskopowej a wyniki aproksymowano rozkładem logarytmiczno-normalnym metodą Simplex (rys. 1 i rys. 2) [14]. Wyznaczono średnią logarytmiczną wielkość ziaren złoża dla poszczególnych frakcji (tab. 1). Gęstość właściwa kulek szklanych wynosiła dla złoża 40–100 μm – 2,41 g/cm³, a dla frakcji 180–250 – 2,67 g/cm³. Po napełnieniu określoną ilością wypełnienia kolumna koalescencyjna była wytrząsana przez 10 min a następnie określono porowatość złoża metodą wzniesienia kapilarnego [15].



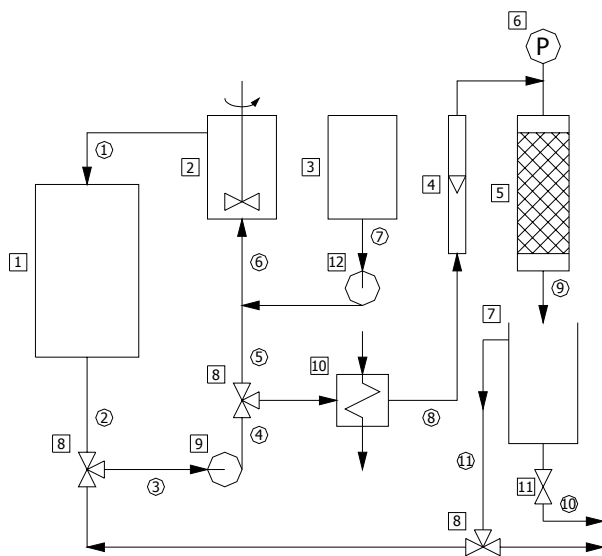
Rys. 1. Rozkład wielkości ziarna dla frakcji 40–100 μm aproksymowany funkcją log-normal



Rys. 2. Rozkład wielkości ziarna dla frakcji 180–250 μm aproksymowany funkcją log-normal

Tabela 1. Charakterystyka złożów koalescencyjnych

Frakcja ziarnowa [μm]	Gęstość właściwa wypełnienia [g/cm ³]	Średnia logarytmiczna średnicy ziaren [μm]	Porowatość złoża
40–100	2,41	75	0,31
100–180	2,41	150	0,33
180–250	2,67	244	0,36



Rys. 3. Schemat aparatury do koalescencji:

1 – zbiornik oleju, 2 – homogenizator, 3 – zbiornik wody, 4 – rotametr, 5 – koalescer, 6 – manometr, 7 – odстойnik, 8 – zawór trójdrogowy, 9 – pompa wirnikowa, 10 – wymiennik ciepła, 11 – pompa perystaltyczna.

Określenie zawartości wody w emulsji

Zawartości wody w emulsji wyznaczono zgodnie z Polską Normą PN-81 C-04959 [16]. Do pomiarów stosowano bezpirydynowy odczynnik Karla-Fischera produkowany przez Polskie Odczynniki Chemiczne.

Pomiar rozkładu wielkości kropeł wody

Rozkład wielkości kropeł wody wyznaczono metodą mikroskopową. Do analizy pobierano próbki emulsji przed i za koalescerem. Pierwszą próbkę za złożem pobierano po przetłoczeniu przez kolumnę 200 cm³ emulsji, a następnie co 100 cm³ przeprowadzano analizę rozkładu wielkości kropeł. Na rysunku 4, 5 i 6 przedstawiono rozkłady wielkości kropeł wody w emulsjach przed i za złożem. Rozkłady wielkości kropeł zostały aproksymowane rozkładem logarytmiczno-normalnym. Analizę zdjęć mikroskopowych wykonano przy użyciu programu UTHSCSA ImageTools 3.0.

Przebieg koalescencji

Emulsję w/o kierowano do kolumny koalescencyjnej (5) poprzez wymiennik ciepła ogrzewany elektrycznie (10). W celu zapewnienia stabilności pracy koalescera kolumnę ogrzewano. Za pomocą manometru mierzono spadek ciśnienia na kolumnie (6) i natężenie przepływu emulsji za pomocą rotametru (4). Stabilizację natężenia przepływu uzyskano przez zmianę napięcia zasilania pompy wirnikowej i częściowe

zawracanie emulsji poprzez zawór (8). Emulsję wypływającą z kolumny kierowano do odstojnika (7) celem oddzielenia oleju grubodyspergowanego.

Praktyczną miarą sprawności procesu koalescencji jest różnica zawartości fazy rozproszonej przed i za złożem; według równania (2) [17]:

$$\eta_E = \frac{C_0 - C}{C_0} = 1 - \frac{C}{C_0} \quad (2)$$

gdzie:

C_0 , C – zawartość wody w emulsji przed i po koalescencji.

Wydajność procesu można również opisać za pomocą współczynnika sprawności demulgacji – równanie (3) [17].

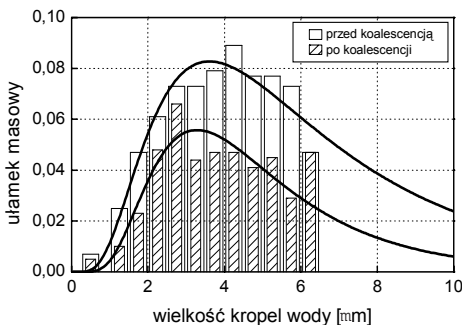
$$D = \frac{C_0 - C}{C_0 \cdot (1 - C)} \cdot 100\% \quad (3)$$

Przebadano trzy rodzaje złożów o różnym rozkładzie ziaren (tab. 1). Koalescencję prowadzono dla stałego natężenia przepływu w temperaturze 40, 60 i 80 °C. Wysokość złoża wynosiła 0,06 m. Parametry pracy koalescera dla poszczególnych eksperymentów przedstawiono w tabeli 2.

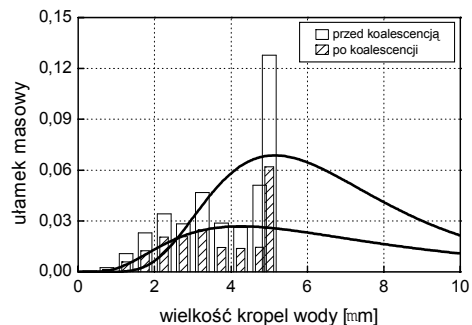
Tabela 2. Zestawienie parametrów pracy koalescera dla badanych wypełnień

Srednia wielkość ziarna złoża [μm]	Natężenie przepływu przez złożo [cm ³ /s]	Srednia prędkość liniowa [cm/s]
180–250	0,985	0,078
40–100; 100–180; 180–250*	0,717	0,057
40–100	0,315	0,025

* złożo składało się z trzech warstw o grubości 20 mm każda, o przedstawionym w tabeli uziarnieniu licząc od góry



Rys. 4. Rozkład wielkości kropek wody w oleju, złożo o uziarnieniu 180–280 mm



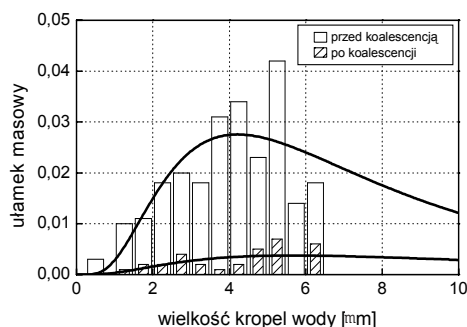
Rys. 5. Rozkład wielkości kropek wody w oleju, złożo trójwarstwowe

Z rysunków 4, 5 i 6 wynika, że przeciętna średnica kropeł wody przed koalescencją wahała się między 2 a 3 mm. Porównując trzy rozkłady nie zauważa się istotnych różnic. Zmalała tylko liczność kropeł (czyli zawartość wody w oleju). Na rys. 4 przedstawiono rozkład wielkości kropeł dla złoża o uziarnieniu 180–280 mm.

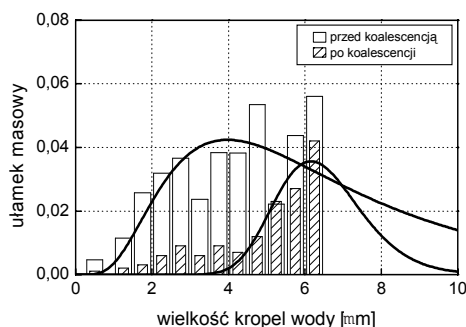
Nie zaobserwowano istotnego wzrostu średnicy kropeł wody, gdyż koalescencja doprowadziła do powstania kropeł o znacznych rozmiarach, które szybko opadały i nie mogły być uwzględnione podczas pomiarów. W przypadku złoża trójwarstwowego zauważono wzrost kropeł wody z 1,8 do 2,5 mm. Dla złoża o średniej średnicy ziarna 75 mm przed złożem średnia wielkość kropeł wody wynosiła 3,8 mm a za złożem wzrosła do 5,2 mm. Krople wody, które uległy koalescencji miały wielkość od 0,5 do 2 mm i wypadały u dołu kolumny ze strumienia cieczy.

W przypadku wszystkich wymienionych wcześniej złożów koalescencyjnych uzyskiwano redukcję zawartości fazy wodnej. W tabeli 3 zestawiono wyniki analizy zawartości wody przed i po koalescencji oraz uzyskany stopień redukcji, obliczony na podstawie równania (3).

Wyniki z tabeli 3 wskazują, że redukcja zawartości wody była najmniejsza dla ziaren o największej średnicy a największa dla ziaren najmniejszych. Średnia wielkość przestrzeni między ziarnami dla złoża 230 mm wynosi 95 mm a dla złoża 70 mm tylko 25 mm. Wielkość 25 mm jest zbliżona do oczekiwanej gdyż stosunek między



Rys. 6. Rozkład wielkości kropeł wody w oleju, złożo o uziarnieniu 40–100 mm



Rys. 7. Rozkład wielkości kropeł wody w oleju, złożo 40–100 mm, wysokość 0,06 m, temperatura 40 °C

Tabela 3. Wyniki analizy zawartości wody metodą Karla-Fischera

Rodzaj złoża	Zawartość wody [%]		Redukcja [%]
	Przed złożem	Po złożu	
180–250 μm	0,73	0,45	37,8
40–100; 100–180; 180–250*	0,38	0,19	51,5
40–100 μm	0,24	0,03	86,5

* złożo składało się z trzech warstw o grubości 20 mm, o przedstawionym w tabeli uziarnieniu

wielkością porów a kroplą wody wynosi 6. Zatem spełniony jest warunek by wielkość porów była większa od kropeł 3 do 20 razy [17].

Badaniu wpływu wysokości złoża i temperatury na efektywność koalescencji poddano dwa złoża o średniej średnicy ziarna $75 \mu\text{m}$. Złoże pierwsze posiadało wysokość $0,06 \text{ m}$, drugie natomiast $0,12 \text{ m}$. Dla każdego złoża koalescencję prowadzono w temperaturze $40 \text{ }^\circ\text{C}$, $60 \text{ }^\circ\text{C}$, $80 \text{ }^\circ\text{C}$. W tabeli 4 podano natężenia przepływu oraz wyliczone prędkości liniowe dla poszczególnych procesów.

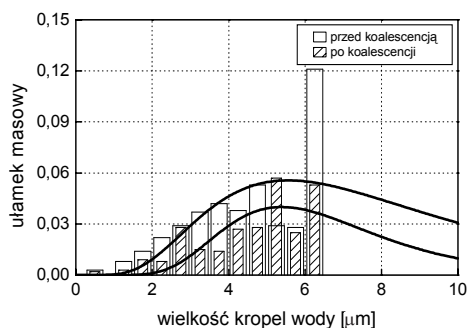
Dla złoża o wysokości $0,12 \text{ m}$ przy temperaturze $80 \text{ }^\circ\text{C}$ zwiększono natężenie przepływu emulsji tak, aby spadek ciśnienia na złożu wynosił 10^5 Pa . Uzyskane wówczas natężenie przepływu oraz prędkość linowa wynosiły $Q = 0,519 \text{ cm}^3/\text{s}$, $U = 0,041 \text{ cm/s}$.

Rozkład wielkości kropeł wody po koalescencji dla złoża $0,06 \text{ m}$ w $40 \text{ }^\circ\text{C}$ (rys. 7) jest zbliżony do rozkładu dla złoża $0,12 \text{ m}$ w $60 \text{ }^\circ\text{C}$ (rys. 8). Nastąpił wzrost wielkości kropeł wody z około $3,5 \mu\text{m}$ do $5 \mu\text{m}$. Również redukcja zawartości fazy wodnej jest podobna w obu przypadkach i wynosi $62\text{--}64\%$. Co więcej, natężenia przepływu oraz prędkości liniowe (tab. 5) w obu przypadkach są zbliżone. Można więc oczekiwać, że mechanizm koalescencji dla obu warunków procesowych jest podobny, co potwierdza efektywność procesu wyliczona z równania (2).

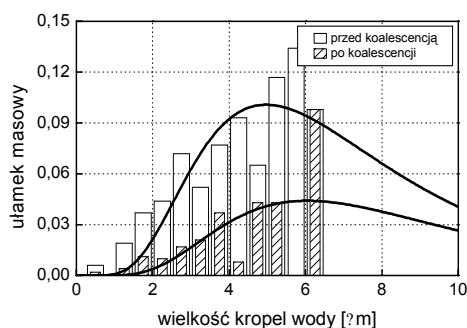
Po analizie wyników zawartości wody w emulsji przed i po koalescencji (tab. 5) uwidoczniły się parametry mające wpływ na wydajność procesu. Ze wzrostem temperatury efektywność koalescencji w złożu wzrasta. Zarówno na złożu o wysokości

Tabela 4. Zestawienie natężeń przepływu [cm^3/s] przy spadku ciśnienia $5 \times 10^4 \text{ Pa}$

Temperatura [$^\circ\text{C}$]	Wysokość złoża [m]	
	0,06	0,12
40	0,132	0,052
60	0,315	0,148
80	0,606	0,215



Rys. 8. Rozkład wielkości kropeł wody w oleju, złożo $40\text{--}100 \mu\text{m}$, wysokość $0,12 \text{ m}$, temperatura $40 \text{ }^\circ\text{C}$



Rys. 9. Rozkład wielkości kropeł wody w oleju, złożo $40\text{--}100 \mu\text{m}$, wysokość $0,12 \text{ m}$, temperatura $60 \text{ }^\circ\text{C}$

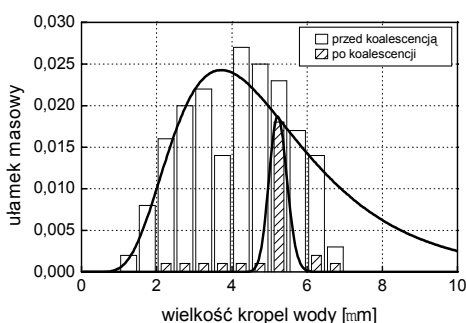


0,06 m jak i 0,12 m w temperaturze 80 °C osiągnięto ponad 85% redukcję zawartości fazy wodnej. Wpływa to na mniejszą lepkość emulsji, czyli mniejszy spadek oporów przepływu przez złożę. Analizując rozkłady wielkości kropeł dla temperatury 80 °C widzimy, że nie nastąpił tu wzrost kropeł wody do wielkości pośrednich, lecz od razu do wielkości pozwalającej na ich sedymentację. Na wylocie wypadały ze złoża krople wody 1–2 mm.

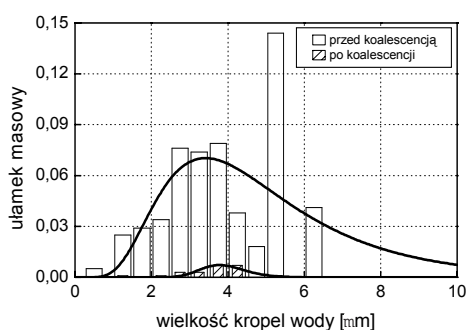
Ilość usuniętej wody dla złoża 0,06 i 0,12 m jest porównywalna. Zarówno dla 40 °C jak i dla 60 °C na złożu cieńszym uzyskano większy procent redukcji zawartości fazy wodnej, co związane jest z mniejszym natężeniem przepływu emulsji, czyli spadkiem prędkości liniowej na złożu. Dla 40 °C spadek natężenia przepływu w porównaniu do pomiarów w temperaturze 80 °C jest ponad trzykrotny. Lecz nie tylko spadek prędkości liniowej, ale i jej nadmierny wzrost powoduje spadek wydajności koalescencji. Zwiększenie natężenia przepływu dla złoża 0,12 m w temperaturze 80 °C spowodowało spadek wydajności z 96% do 92%. Zawartość resztkowa wody w próbce wynosiła 443 mg/dm³.

Tabela 5. Wyniki analizy zawartości wody metodą Karla-Fischer. Spadek ciśnienia na złożu 5×10^4 Pa

Wysokość złoża [m]	Temperatura [°C]	Zawartość wody w emulsji [mg/dm ³]		Redukcja [%]
		Przed złożem	Po złożu	
0,06	40	0,369	0,148	61,7
0,06	60	0,241	0,033	86,5
0,06	80	0,191	0,028	85,2
0,12	40	0,424	0,269	36,8
0,12	60	0,814	0,293	64,0
0,12	80	0,563	0,022	96,1



Rys. 10. Rozkład wielkości kropeł wody w oleju, złożo 40–100 mm, wysokość 0,06 m, temperatura 80 °C



Rys. 11. Rozkład wielkości kropeł wody w oleju, złożo 40–100 mm, wysokość 0,12 m, temperatura 80 °C



Tabela 6. Obliczona wartości współczynników filtracji dla badanych warunków koalescencji w przypadku złoża o uziarnieniu 40–100 μm ; spadek ciśnienia na złożu wyniósł 5×10^4 Pa

Temperatura [°C]	Grubość złoża [m]	Redukcja [%]	Prędkość liniowa [cm/s]	Współczynnik filtracji [cm/s]	Lepkość [mPa·s]
80	0,12	96	0,0170	45,2	18,12
60	0,06	87	0,0240	33,3	35,63
80	0,06	85	0,0483	36,5	18,02
60	0,12	64	0,0118	51,0	35,83
40	0,06	62	0,0112	35,1	88,44
40	0,12	37	0,0042	47,1	88,52

Podsumowanie

Zastosowane wypełnienia o średniej wielkości ziarna 75 μm pozwoliło na uzyskanie 96% redukcji zawartości wody w oleju dla badanego układu o średniej wielkości kropeł 3–5 μm . Wyliczone z równania (1) wartości współczynnika filtracji są zgodne z danymi doświadczalnymi (tab. 6). Jest to wystarczający efekt zmniejszenia ilości wody, pozwalający na jej zastosowanie. Z powodu wysokiej lepkości emulsji w/o (89 mm^2/s w 40 °C) należy stosować podwyższoną temperaturę do 80 °C lub wyższą.

Już w temperaturze 60 °C uzyskuje się znaczny spadek lepkości kinematycznej do 36 mm^2/s a przez to znaczne zmniejszenie oporów przepływu przez złożo. Prowadzenie koalescencji w temperaturze 80 °C poprawiło redukcję i przyspieszyło separację wody jednak spowodowało zwiększoną rozpuszczalność wody w oleju, (nawet do 200–300 ppm) co w dalszym ciągu uniemożliwia wykorzystanie oleju. Największą uzyskano dla prędkości przepływu przez złożo 0,612–1,44 m/h. Stosowana w eksperymentach wysokość złoża nie osiągnęła wartości krytycznej, co sugeruje możliwość zastosowania wypełnienia grubszego niż 0,12 m. Z uwagi na prowadzenie procesu w niskich temperaturach opory przepływu w złożu mogą w znacznym stopniu zmniejszyć lokalne prędkości przepływu i wydajność procesu.

Literatura

1. Dezhi Sun, Xiaodong Duan, Wenxu Li, Ding Zhou 1998: Demulsification of water-in-oil emulsion by using porous glass membrane. *Journal of Membrane Science*, 146, 65–72.
2. Sun Dezhi, Jong Shik Chung, Duan Xiaodong, Zhou Ding 1999: Demulsification of water-in-oil emulsion by wetting coalescence materials in stirred- and packed-columns, *Colloids and Surfaces A. Physicochemical and Engineering Aspects*, 150, 69–75.
3. Eow J.S., Ghadiri M., Sharif A.O., Williams T.J. 2001: Electrostatic enhancement of coalescence of water droplets in oil: a review of the current understanding. *Chemical Engineering Journal*, 84, 173–192.
4. Chao-Tai Chen, Jer-Ru Maa, Yu-Min Yang, Chien-Hsiang Chang 1998: Effects of electrolytes and polarity of organic liquids on the coalescence of droplets at aqueous-organic interfaces. *Surface Science*, 406, 167–177.
5. Tse K.L., Martin T., McFarlane C. M., Nienow A.W. 2003: Small bubble formation via a coalescence dependent break-up mechanism. *Chemical Engineering Science*, 58, 275–286.
6. Kloet J.V., Schramm L.L., Shelfantook B. 2001: The influence of bituminous froth components on water-in-oil emulsion stability as determined by the micropipette technique. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 192, 15–24.
7. Shen B. 1995: The mechanism of Fracture Coalescence In Compression – Experimental Study and Numerical Simulation. *Engineering Fracture Mechanism*, 51 (1), 73–85.
8. Leshansky A.M. 2001: On the influence of mass transfer on coalescence of bubbles. *International Journal of Multiphase Flow*, 27, 189196.
9. Liu L. X., Litster J. D. 2002: Population balance modelling of granulation with a physically based coalescence Kernel. *Chemical Engineering Science*, 57, 2183–2191.
10. Sagong M., Bobet A. 2002: Coalescence of multiple awns in a rock-model material in uniaxial compression. *International Journal of Rock Mechanics & Mining Sciences*, 39, 229–241.
11. He Y., Howes T., Litster J.D., Glen H.K. 2002: Experimental study of drop-interface coalescence in the presence of polymer stabilisers, *Colloids and Surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 207, 89–104.
12. Sajjadi S., Zerfa M., Brooks B.W. 2002: Dynamic behaviour of drops in oil/water/oil dispersions. *Chemical Engineering Science*, 57, 663–675.
13. Spielman L.A., Su Y.P. 1977: Coalescence of oil-in-water suspensions by flow through porous media. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 16 2, 272-282.
14. Nelder J.A., Mead R. 1965: *Computer Journal*, 7, 308.
15. Wawrzacz B. 1998: Wpływ oddziaływań cząstek mineralnych z fazą olejową na efektywność oczyszczania zaolejonych gruntów. Rozprawa doktorska, Politechnika Gdańska, Wydział Chemiczny.
16. PN-81 C-04959 „Oznaczanie zawartości wody metodą Karola Fischera w produktach organicznych i nie organicznych”.
17. Hupka J. 1988: Podstawy wykorzystania koalescencji w złożu w technologii odolejania wód odpadowych. Rozprawa habilitacyjna, Politechnika Gdańska.

Streszczenie

Przedstawiono wyniki rozdzielania faz w emulsji typu woda w oleju metodą koalescencji w złożu. Jako wypełnienie stosowano kulki szklane o średnicy od 40 do 250 μm . Określono wpływ natężenia przepływu, wysokości złoża i temperatury procesu na efektywność usuwania wody. Najlepsze rezultaty uzyskano dla złoża o średniej wielkości ziaren 75 μm . Z uwagi na wysokie opory przepływu przez złożo koalescencję prowadzono w temperaturze 40, 60 i 80 $^{\circ}\text{C}$. Osiągnięto ponad 90% redukcję zawartości wody dla złoża o wysokości 0,12 m oraz ponad 80% redukcję dla złoża 0,06 m i średniej wielkości kropeł wody 3,4 μm . Proces najefektywniej przebiegał w temperaturze 80 $^{\circ}\text{C}$ jednak niekorzystnym efektem w tych warunkach był wzrost rozpuszczalności wody w oleju (200–300 ppm).

WATER REMOVAL FROM OIL IN GRANULAR BED COALESCER

Summary

The results of water from w/o emulsion removal in granular bed coalescer were presented. As a coalescence bed were used glass spheres with 40–250 μm in diameter. Influence of flow volume, thickness of bed and temperature on coalescence effectiveness were determined. The best results were obtained using glass spheres with medium diameter 75 μm . Considering high flow resistance through coalescence bed the process was carried out at 40, 60 and 80 $^{\circ}\text{C}$. Over 90% of water reduction for 0,12 m thick bed and over 80% for 0,06 m thick bed was obtained (medium diameter of water droplets was 3,4 μm). The most effective process was passing at 80 $^{\circ}\text{C}$ temperature but high temperature effect on water in oil solubility (200–300 ppm).

dr inż. Robert Aranowski, prof. dr hab. inż. Jan Hupka, mgr inż. Barbara Rutkowska
Katedra Technologii Chemicznej
Politechnika Gdańska
80-952 Gdańsk, ul. G. Narutowicza 11/12