

Janusz DZIAK¹, Iwona Gadowska²

e-mail: janusz.dziak@pwr.edu.pl

¹ Zakład Inżynierii Chemicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska, Wrocław² CERRAD Sp. z o., Starachowice

Rozdział emulsji woda-olej napędowy przy użyciu mikrofiltrów

Wstęp

Emulsje stanowią zawieszinę kropeł jednej cieczy w drugiej. Często są pożądane, ale bywa również i tak, że stanowią kłopotliwy produkt procesu technologicznego i wymagają rozdziału cieczy budujących emulsję, na osobne frakcje

Autor niniejszej pracy prowadził badania odsalania surowej ropy naftowej [Dziak, 2013] w instalacji złożonej z mieszalnika strumieniowego (etap wytwarzania emulsji ropy z wodą) i mikrofiltra (rozdzielanie emulsji). Prace z użyciem surowej ropy naftowej sprawiły określone problemy, ponieważ w trakcie badań tracono część lotnych składników ropy oraz wydzielaly się z niej ciała stałe, zaburzające pracę filtra rozdzielającego emulsję. Oba wymienione czynniki powodowały, że skład przetwarzanej cieczy ulegał zmianie i mimo tego, że uzyskiwane wyniki odsalania surowej ropy naftowej były satysfakcjonujące, postanowiono przebadać możliwości rozdziału emulsji wytworzonej w stabilniejszym układzie: woda-olej napędowy (ON).

Do rozdziału stabilnych emulsji stosuje się szereg metod opisanych w literaturze. Powszechnie używaną metodą jest dodawanie demulgatora – substancji, która destabilizuje emulsję, prowadząc do jej rozdziału [Kim i in., 1995; Dalmazzone i in., 2005; Kang i in., 2006; Razi i in., 2011]. Metoda ta wymaga przeprowadzenia czasochłonnych badań eksperymentalnych w celu doboru odpowiedniego demulgatora i określenia jego odpowiedniego stężenia w emulsji. Często jednak zastosowanie demulgatora nie może być brane pod uwagę, gdyż zanieczyszcza on rozdzielane substancje.

Innym sposobem rozdziału emulsji, stosowanym w skali przemysłowej, jest użycie pola elektrycznego przyspieszającego koalescencję kropeł. Podstawy teoretyczne tego procesu opisano w pracy [Ichikawa, 2007].

Do rozdziału emulsji można także zastosować membranę, wykonaną z materiału hydrofobowego bądź hydrofilowego. Emulsja pod ciśnieniem rzędu kilkudziesięciu do kilkuset kPa przepływa po jednej stronie membrany. W trakcie przepływu zachodzi permeacja części cieczy przez membranę. W trakcie permeacji następuje łączenie się małych kropeł z wytworzeniem większych, które po przejściu przez membranę ulegają oddzieleniu od fazy ciągłej z wykorzystaniem siły grawitacji. Zastosowanie membran do rozdziału emulsji opisano w pracach [Kocherginsky i in., 2003; Kukizaki i Goto, 2008]. Koszt membrany zastosowanej do rozdziału emulsji może być znaczny.

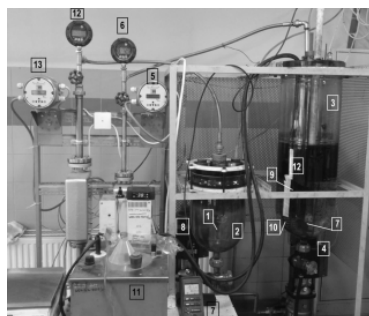
Konkurencyjną metodą rozdziału emulsji w stosunku do wyżej opisanych metod jest zastosowanie mikrofiltrów o stosunkowo dużej porowatości (ponad 10-krotnie większej) w porównaniu z opisanymi powyżej membranami. Mikrofiltry produkowane są z włókien materiału hydrofobowego lub hydrofilowego otrzymanych metodą rozdmuchu stopionego polimeru i tworzą warstwę o określonej grubości. Krople emulsji przepływając przez warstwę włókien ulegają łączeniu/koalescencji i po jej opuszczeniu zostają oddzielone grawitacyjnie. Przepływ przez warstwę włókien zachodzi przy stosunkowo niewielkim spadku ciśnienia i można go prowadzić w warunkach wielokrotnej cyrkulacji emulsji przez materiał mikrofiltra.

W pracy przedstawiono wyniki badań rozdziału emulsji wody i oleju napędowego na mikrofiltrach o średnicy por 30 μm: polipropylenowym (PP 30) oraz poliamidowym (NN30)

Badania doświadczalne

Materiał badawczy stanowiła emulsja utworzona z wody zdeminiaralizowanej i oleju napędowego zakupionego na stacji paliw PKN Orlen.

Instalacja badawcza wykorzystana w części doświadczalnej niniejszej pracy (Rys. 1) składa się z dwóch głównych elementów: zbiornika ze strumienicą oraz zbiornika zawierającego mikrofiltr. W zbiorniku wyposażonym w strumienicę zachodzi mieszanie wody i oleju napędowego z wytworzeniem emulsji ($d_{kropeł \text{ wody}} = 9 \div 16 \mu\text{m}$). Dane dotyczące konstrukcji stosowanej strumienicy podano w pracy [Dziak, 2013]. Proces mieszania cieczy kontrolowany był za pomocą pomiaru ciśnienia i natężenia przepływu cieczy roboczej strumienicy.



Rys. 1. Instalacja do odwadniania układu woda-olej napędowy: 1 - strumienica, 2 - zbiornik ze strumienicą, 3 - zbiornik z mikrofiltrem, 4 - pompa tłocząca emulsję ze zbiornika 3, 5, 13 - przepływomierze, 6, 12 - manometry, 7 - konduktometr z czujnikiem pomiaru przewodnictwa, 8 - pompa, tłocząca emulsję ze zbiornika 2, 9 - mikrofiltr, 10 - grzałka, 11 - termostat z wodą (układ grzewczy), 12 - rura przelewową

Do rozdziału emulsji użyto dwóch typów mikrofiltrów o średnicy por 30 μm: polipropylenowego (PP 30) oraz poliamidowego (NN30). Mikrofiltr poliamidowy wykazywał właściwości hydrofilowe, natomiast filtr polipropylenowy – hydrofobowe.

Filtr (produkcji firmy Amazon) miał postać drążonego walca: $d_{zewn.} = 63 \text{ mm}$, $d_{ow.} = 33 \text{ mm}$, $h = 250 \text{ mm}$. Umieszczony został w kolejnym zbiorniku i był zanurzony w wodzie. Emulsja pobierana była ze zbiornika i tłoczona wielokrotnie przez mikrofiltr przy użyciu pompy wirowej. W wyniku tego procesu duże krople wody, powstałe w wyniku koalescencji opadały na dno zbiornika, a odwodniona faza olejowa gromadziła się w górnej części zbiornika jako oddzielna warstwa. Proces kontrolowany był za pomocą manometru, przepływomierza i pomiaru przewodnictwa fazy wodnej.

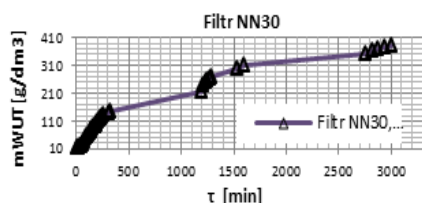
Metodyka. W celu sporządzenia emulsji odważano określoną ilość oleju napędowego (ok. 10,5 kg), którą umieszczano w zbiorniku ze strumienicą. Kolejnym krokiem było przygotowanie wodnego roztworu soli NaCl o stężeniu około 0,7%, który stanowił około 5% masowych oleju użytego w bieżącym pomiarze. Następnie do zbiornika ze strumienicą i olejem napędowym wprowadzono solankę i za pomocą strumienicy prowadzono proces mieszania wodnego roztworu soli z olejem przez 1 minutę. Po zakończeniu procesu preparowania emulsji ważono ją oraz przenoszono do zbiornika wyposażonego w mikrofiltr koalescencyjny. Napięcie międzyfazowe woda-olej napędowy zmierzono w 25°C wyniosło 9,0 mN/m.

Do zbiornika w którym zamontowany był jeden z dwóch badanych mikrofiltrów wlewano najpierw wodę zdeminiaralizowaną, tak aby mikrofiltr był w niej całkowicie zanurzony. Woda przed waniem do zbiornika była ważona. W wodzie umieszczano czujnik konduktometryczny, za pomocą którego mierzono jej przewodnictwo elektryczne. Następnie do zbiornika z mikrofiltrem wlewano emulsję i rozpoczynano jej przetłaczanie przez mikrofiltr. Natężenie przepływu emulsji regulowano zaworem. Emulsja była dostarczana do mikrofiltra za pomocą pompy wirowej. W trakcie rozdziału emulsji w mikrofiltrze, zasolona woda z emulsji przechodziła do wody umieszczonej wcześniej w zbiorniku z mikrofiltrem. Pomiar przewodnictwa wody w zbiorniku z mikrofiltrem w trakcie rozdziału emulsji pozwalał kontrolować proces rozdziału.

Wyniki i dyskusja

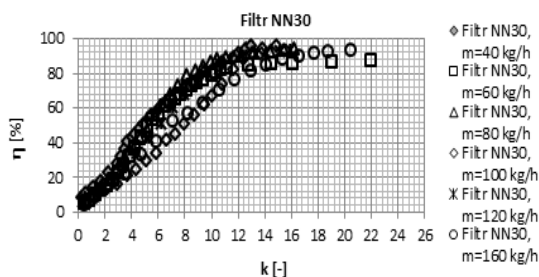
Na rys. 2÷6 przedstawiono wyniki badań rozdziału emulsji woda-olej napędowy. Rys. 2 przedstawia wynik badania odwadniania układu woda-olej napędowy w postaci zależności masy wody usuniętej z emulsji od czasu trwania procesu rozdziału emulsji. Pomiar prowadzono wykorzystując mikrofiltr poliamidowy NN30, przy natężeniu przepływu emulsji przez mikrofiltr wynoszącym 80 kg/h. Mikrofiltr użyty w tym badaniu był nowy, dlatego pomiar ten nazwano *przygotowaniem filtra do właściwej pracy*. Pomiar trwał stosunkowo długo – łącznie 3000 min.

Instalacja pracowała również w ciągu nocy, stąd widoczne na wykresie przerwy między pomiarami zaznaczone ciągłą linią. Po upływie 3000 min, zgodnie z zastosowaną metodyką pomiarową, usunięto około 700 g wody, a więc tylko ok. połowę zasolonej wody wymieszanej z olejem.



Rys. 2. Zależność między masą wody usuniętej z emulsji a czasem prowadzenia procesu rozdziału emulsji na mikrofiltrze poliamidowym (NN30) o średnicy por 30 μm. Natężenie przepływu emulsji przez mikrofiltr: m = 80 kg/h. Przygotowanie mikrofiltra do właściwej pracy

Przyczyną tej sytuacji był tzw. *efekt początkowy* pracy mikrofiltra, podczas którego następowało wysycanie nowego mikrofiltra cieczą. Mikrofiltr podczas tego pomiaru dopiero zabudowywał się wodą i znacząca jej część pozostawała w mikrofiltrze, przez co nie była zauważana przy użyciu zastosowanej metodyki pomiarowej rozdziału emulsji. Po wysyceniu mikrofiltra wodą dalsze pomiary rozdziału emulsji z użyciem mikrofiltra NN30 przebiegały w znakomicie krótszym czasie (przy mniejszej krotności przejścia emulsji przez mikrofiltr), co pokazano na rys. 3.



Rys. 3. Zależność między ilością wody usuniętej z emulsji (% początkowej ilości wody) a krotnością przejścia emulsji przez mikrofiltr poliamidowy (NN30) o średnicy por 30 μm przy zmiennym natężeniu przepływu emulsji przez mikrofiltr

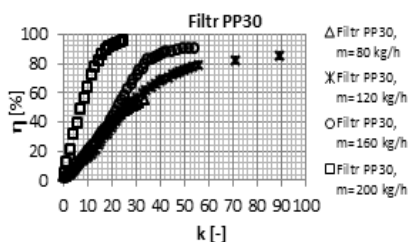
Na rys. 4 przedstawiono wyniki rozdziału emulsji woda w oleju napędowym za pomocą mikrofiltra polipropylenowego PP30. W przypadku mikrofiltra polipropylenowego nie stwierdzono istnienia czasu koniecznego do zabudowania mikrofiltra wodą. Mikrofiltr praktycznie od początku działał rozdzielając emulsję, jednak krotność przejścia emulsji przez mikrofiltr dla uzyskania wymaganego rozdziału emulsji była większa, niż w przypadku podobnych warunków pracy mikrofiltra poliamidowego. Na rys. 5 i 6 przedstawiono spadki ciśnienia, uzyskane podczas rozdziału badanych emulsji na mikrofiltrach poliamidowym NN30 i polipropylenowym PP30.

Wnioski

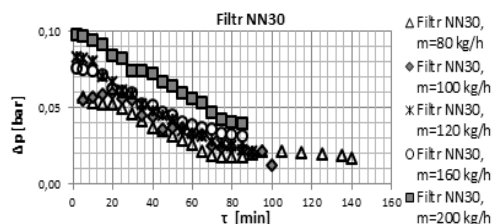
Na szybkość rozdziału emulsji za pomocą mikrofiltrów ma wpływ rodzaj materiału filtracyjnego oraz natężenie przepływu emulsji przez mikrofiltr.

Proces rozdziału emulsji zachodzi szybciej w przypadku stosowania mikrofiltra hydrofilowego (mikrofiltr poliamidowy) w porównaniu z mikrofiltrem hydrofobowym (mikrofiltr polipropylenowy).

Przyczyną tego z pewnością jest inny mechanizm działania obu rodzajów mikrofiltrów. W mikrofiltrze hydrofobowym efekt wyłapywania kropli przez materiał mikrofiltra, o ile w ogóle występuje jest znikomy.



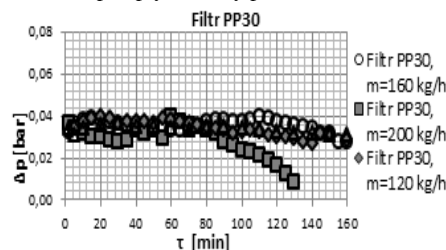
Rys. 4. Zależność między ilością wody usuniętej z emulsji (% początkowej ilości wody) a krotnością przejścia emulsji przez mikrofiltr polipropylenowy (PP30) o średnicy por 30 μm przy zmiennym natężeniu przepływu emulsji przez mikrofiltr



Rys. 5. Zależność między spadkiem ciśnienia a czasem prowadzenia rozdziału emulsji na mikrofiltrze poliamidowym (NN30) o średnicy por 30 μm przy zmiennym natężeniu przepływu emulsji przez mikrofiltr

Dominuje efekt zderzania kropli z kropkami lub z włóknami mikrofiltra podczas przepływu przez mikrofiltr. W mikrofiltrach hydrofilowych efekt wyłapywania kropli odgrywa bardzo dużą rolę i zwiększa w znaczący sposób szybkość procesu rozdziału emulsji wodno-olejowej.

Podczas stosowania mikrofiltra hydrofobowego osiągano na początku procesu rozdziału emulsji mniejsze spadki ciśnienia niż miało to miejsce w przypadku mikrofiltra hydrofilowego. W przypadku mikrofiltrów hydrofilowych większy spadek ciśnienia w porównaniu z mikrofiltrem hydrofobowym świadczy o osadzeniu się warstwy wody wewnątrz mikrofiltra, co utrudnia przepływ cieczy przez mikrofiltr.



Rys. 6. Zależność między spadkiem ciśnienia a czasem prowadzenia rozdziału emulsji na mikrofiltrze polipropylenowym (PP30) o średnicy por 30 μm przy zmiennym natężeniu przepływu emulsji przez mikrofiltr

Im wyższe natężenie przepływu cieczy przez mikrofiltr, tym krótszy czas rozdziału emulsji. Przy niskich natężeniach przepływu, spada efektywność zderzeń kropli, co ma szczególnie istotne znaczenie w przypadku mikrofiltra hydrofobowego. Krople mają małą energię i nie łączą się tak łatwo. Można jednak przypuszczać, że łatwo będzie *wyłapać* krople na powierzchni mikrofiltra hydrofilowego. W przypadku dużych natężeń przepływu, krople wody mają dużą energię i łatwo się łączą, natomiast mają trudności w *przyczepieniu* się do powierzchni włókna hydrofilowego i z tego powodu wraz ze zwiększeniem natężenia przepływu emulsji wzrasta krotność jej przejścia przez mikrofiltr dla uzyskania określonego rozdziału.

Dopóki w emulsji są duże krople rozdział emulsji jest w miarę szybki, a gdy pozostałe w emulsji krople są małe to proces rozdziału wyraźnie się zwalnia.

LITERATURA

Dziak J., 2013. Odsalanie surowej ropy naftowej z użyciem układu hybrydowego: mieszalnik strumieniowy – mikrofiltr. *Inż. Ap. Chem.* 52, 4, 302-303.

Kim Y.H., Wasan D.T., Breen P.J., 1995. A study of dynamic interfacial mechanisms for demulsification of water-in-oil emulsions. *Colloids and Surfaces.* 95, 235-247. DOI: 10.1016/0927-7757(94)03032-U

Dalmazzone C., Noik C., Komunjer L., 2005. Mechanism of crude oil/water interface destabilization by silicone demulsifiers. *SPE J.*, 3, 44-53. DOI: 10.2118/80241-PA

Kang W., Jing G., Zhang H., Li M., Wu Z., 2006. Influence of demulsifier on interfacial film between oil and water. *Coll. Surf.*, 272, 27-31. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2005.07.004

Razi M., Rahimpour M.R., Jahanmiri A., Azad F., 2011. Effect of different formulation of demulsifiers on the efficiency of chemical demulsification of heavy crude oil. *J. Chem. Eng. Data.* 56, 2936-2945. DOI: 10.1021/je2001733

Ichikawa T., 2007. Electrical demulsification of oil-in-water emulsion. *Coll. Surf.*, 302, 581-586. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2007.03.036

Kukizaki M., Goto M., 2008. Demulsification of water-in-oil emulsions by permeation through Shirasu-porous-glass (SPG) membranes. *J. Mem. Sci.*, 322, 196-203. DOI: 10.1016/j.memsci.2008.05.029

Kocherginsky N.M., Tan C.L., Lu W.F., 2003. Demulsification of water-in-oil emulsions via filtration through a hydrophilic polymer membrane. *J. Mem. Sci.* 220, 117-128. DOI: 10.1016/S0376-7388(03)00223-0.