

Jerzy SEK, Daniel GŁĄBAŁA, Tomasz KILJAŃSKI

e-mail: jerzysek@p.lodz.pl

Katedra Inżynierii Chemicznej, Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska, Politechnika Łódzka, Łódź

## Badanie przebiegu procesów deemulgacji za pomocą metod spektrofotometrycznych

### Wstęp

Emulsje są stabilnymi układami przynajmniej dwufazowymi, w których jedna z faz, zwana zazwyczaj fazą wewnętrzną, jest rozproszona w postaci kropelek w fazie drugiej, zwanej fazą zewnętrzną. Składnikami zapewniającymi stabilność tych układów zapewniają składniki nazywane emulgatorami. Emulsje mogą występować w przyrodzie (mleko, lateks) lub też są produktami lub półproduktami takich gałęzi przemysłu jak m.in. przemysł kosmetyczny, farmaceutyczny, przemysł farb i lakierów.

Zazwyczaj dąży się do uzyskania maksymalnej stabilności emulsji. Jednak w niektórych dziedzinach techniki (np. w inżynierii środowiska, w przemyśle petrochemicznym) istotne może być zapewnienie możliwie szybkiego i dokładnego rozdzielania faz w emulsjach podczas procesów oczyszczania ścieków czy też odwadniania wydobytej ropy naftowej.

Deemulgacja emulsji może być wynikiem trzech równoległych lub kolejno przebiegających procesów [Aske i in., 2002; Beetge i Horne, 2005; Clausse i in., 2005]:

- *flokulacji* – czyli łączenia się pojedynczych kropelek w większe agregaty,
- *śmietankowania*, zwanego też antysedymencją – gdy krople fazy rozproszonej unoszą się ku powierzchni emulsji pozostawiając poniżej wydzieloną fazę wodną,
- *koalescencji* – gdy następuje zlewanie się poszczególnych kropelek fazy rozproszonej, które unosząc się ku górze powodują zupełny rozpad emulsji na poszczególne składniki.

Procesy deemulgacji mogą być:

- spowodowane naturalną niestabilnością emulsji,
- wymuszone za pomocą czynników zewnętrznych takich jak:
  - działanie dodatkowych sił masowych – sił odśrodkowych,
  - czynniki termiczne – podwyższona temperatura,
  - czynniki chemiczne, takich jak różnego rodzaju elektrolity w postaci soli zmieniające oddziaływania elektrostatyczne między fazami w emulsji.

Zrozumienie przebiegu procesów deemulgacji poprawiło się w ostatnich latach z powodu postępów w teorii, w modelowaniu obliczeniowym i w technikach pomiarowych. Zwłaszcza rozwój tych ostatnich, a szczególnie metod spektrofotometrycznych pozwala na bardzo precyzyjne śledzenie ruchu cząstek fazy wewnętrznej, czyli przebiegu procesów deemulgacji poprzez pomiary ilości światła odbitego i przechodzącego [Heertje i Paques, 1995; Hunter, 1993]. Jest to bardzo istotny postęp w stosunku powszechnie wykorzystywanych metod bezpośredniej obserwacji wzrokowych. Metody te są praktycznie bezużyteczne w sytuacjach gdy rozwarstwianie się faz jest tylko częściowe. Powstająca wówczas faza wodna jest ciągle nieprzezroczysta pomimo niższej zawartości fazy rozproszonej, a różnice między tą warstwą, a fazą stężoną są zbyt subtelne, aby mogły być określone metodami bezpośredniej obserwacji.

Wykonana praca miała na celu określenie za pomocą metod spektrofotometrycznych przebiegu deemulgacji emulsji typu olej – woda pod wpływem dodatków związków deemulgujących.

### Metodyka i zakres badań

Badania obejmowały określenie wpływu ilości deemulgatora dodawanego do emulsji O/W na proces deemulgacji. Badano emulsję oleju

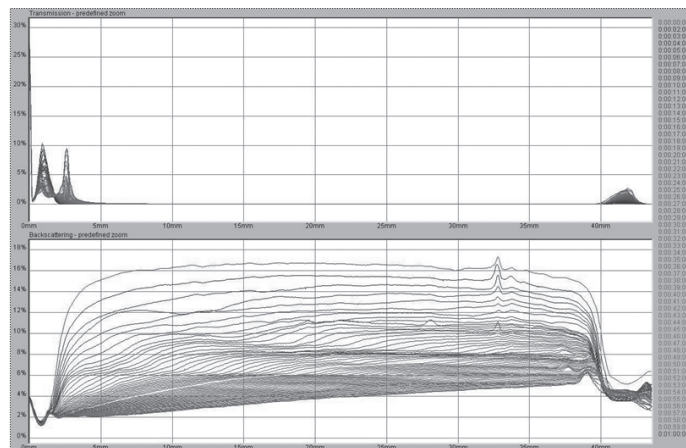
w wodzie o stężeniu 6%, ponieważ takie emulsje mają praktyczne zastosowanie w przemyśle oraz występują w oczyszczalniach ścieków. Do tworzenia emulsji użyto samoemulgującego się oleju *Emulgol ES-12*, a jako środek wymuszający deemulgację stosowano roztwory siarczanu glinu o stężeniach 1; 2,5; 5; 9 g/litr roztworu.

Do obserwacji rozwarstwienia się faz w emulsji użyto analizatora *Turbiscan Lab*. Jest on urządzeniem optycznym umożliwiającym charakterystykę rzeczywistego stanu dyspersji, długoterminową analizę zachodzących w niej procesów destabilizacji (m.in. emulsji), a także pomiar wielkości fizycznych, takich jak średnia wielkość cząstek, czy parametry hydrodynamiczne. Źródłem światła jest dioda elektroluminescencyjna emitująca skupioną wiązkę światła w zakresie bliskiej podczerwieni ( $\lambda_{\text{pow}} = 880 \text{ nm}$ ).

Pomiary przebiegu procesu deemulgacji prowadzono podczas jednej godziny dokonując odczytów w odstępach co minutę. Dodatkowe pomiary przeprowadzono w czasie drugiej i trzeciej godziny trwania procesu oraz po upływie jednej doby.

### Przebieg procesów deemulgacji

Na wykresach zamieszczonych na rys. 1 przedstawiono przebieg procesu rozwarstwiania się emulsji podczas pierwszej godziny przy dodaniu deemulgatora w ilości 5 g na liter emulsji. Górny wykres obrazuje zmiany ilości światła przechodzącego wzdłuż wysokości celki pomiarowej oraz w funkcji czasu, natomiast na wykresie dolnym przedstawiono zmiany ilości światła odbitego w funkcji czasu i wysokości celki.



Rys. 1. Zależność światła wstecznie rozproszonego i przechodzącego w funkcji czasu – pierwsza godzina deemulgacji dla 5 g/l deemulgatora

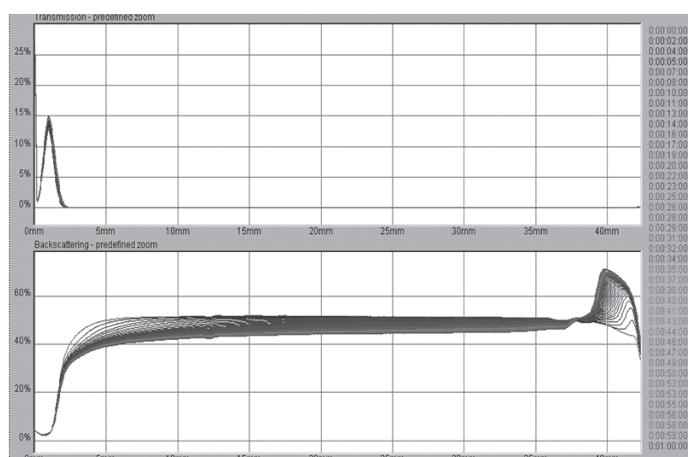
Już po upływie niespełna kilku sekund zaobserwowano tworzenie się niezależnych faz. Było to wynikiem działania deemulgatora, który umożliwiał oddzielenie się kropelek oleju od kropelek wody i unoszenie się ich ku górze naczynia, ponieważ są cięższe niż cząstki fazy ciągłej. Górna część rys. 1 pokazuje, że na samym dole celki pomiarowej pobranej do analizy występuje najbardziej klarowna część emulsji –  $h = \text{ok. } 0\text{--}4 \text{ mm}$  (krzywa światła przechodzącego). Ten fragment jest częścią fazy wodnej, w której już praktycznie nie znajdują się żadne krople oleju, a zatem nastąpił koniec procesu deemulgacji.

Powyżej wysokości 4 mm występuje faza o małej przepuszczalności i dużej ilości światła odbitego, bowiem zachodzą w niej nadal procesy

związane z rozwarstwianiem emulsji (od ok. 4÷38 mm – dolna część Rys. 1). Początkowa wartość światła odbitego – najwyższa krzywa dolnej części, to ok. 16%, natomiast ostatni pomiar jest w granicach 2÷4%. Wynika z tego, że z upływem czasu wartość światła wstecznie rozproszonego maleje i faza wodna staje się bardziej klarowna. W czasie pierwszej godziny pewna ilość oleju już uniosła się do fazy olejowej, ponieważ krzywe światła odbitego obniżają się (dolna część Rys. 1).

W górnej części (światło przechodzące) rys. 1 widać również warstwę oleju, która tworzy się na wysokości ok. 40÷43 mm. Wartość światła przechodzącego to ok. 3%. Natomiast w dolnej części rys. 1, na tej samej wysokości celki pomiarowej ilość światła odbite gwałtownie maleje.

Wyniki pomiarów obrazujące zależność ilości światła wstecznie rozproszonego i przechodzącego w funkcji czasu dla zawartości deemulgatora 5 i 9 g/l były bardzo do siebie podobne i w związku z tym wykonano porównawcze badanie dla 1 g/l soli. Ich wyniki przedstawiono na rys. 2, który posiada tę samą legendę co rys. 1. Z wykresu znajdującego się w górnej części rys. 2 wynika, że przy dnie celki pomiarowej wytwarza się faza wodna o bardzo małej grubości ( $h = 0\div 2,5$  mm) i jest ona bardziej klarowna niż pokazana na rys. 1. Ilość światła przechodzącego jest wyższa niż przy użyciu 5 lub 9 g/l zawartości deemulgatora i wynosi 15%, podczas gdy na rys. 1 wartość ta wynosiła około 10%. Powyżej, w przedziale wysokości ok. 2,5÷38 mm znajduje się warstwa emulsji. Początkowy pomiar ilości światła odbitego określa najwyższa krzywa przebiegająca przy wartości około 50%. Po upływie jednej godziny odczyty nefelometru dają wartości rzędu 43%. Nie można więc zaobserwować wyraźnego rozwarstwienia się faz.

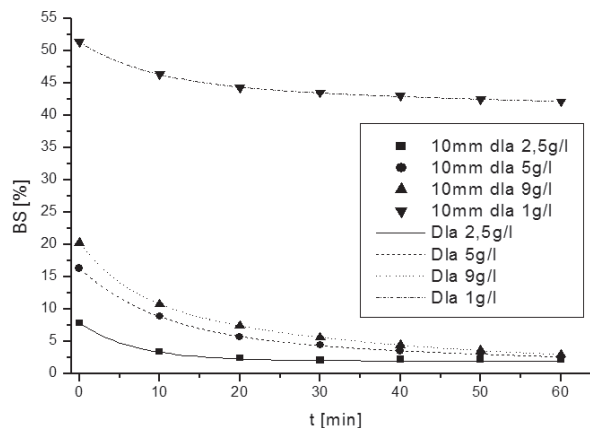


Rys. 2. Zależność światła wstecznie rozproszonego i przechodzącego w funkcji czasu – pierwsza godzina deemulgacji dla 1g/l deemulgatora

Na rys. 2 widać warstwę emulsji, która tworzy się na wysokości ok. 38÷42 mm (dolna część rys. 2). Ilość światła odbitego wzrasta tutaj gwałtownie (Rys. 2), ponieważ w górnej części celki pomiarowej nie powstaje warstwa oleju, tylko mało przezroczysta warstwa emulsji. Stwierdzono, że przebieg krzywych przedstawionych na rys. 2 pozostał również prawie niezmienny po upływie doby. Oznacza to, że zawartość deemulgatora 1 g/l nie pozwala na pełną deemulgację nawet po upływie 24 godzin i jest zbyt niska, aby zapoczątkować procesy deemulgacji.

Wyniki bezpośrednich pomiarów spektrofotometrycznych przedstawione na rys. 1 i 2 wykorzystano do ilościowej analizy przebiegu badanych procesów deemulgacji.

Na rys. 3 przedstawiono zależność ilości światła wstecznie rozproszonego w funkcji czasu dla czterech różnych zawartości soli: 1; 2,5; 5; 9 g/l (odczytane między innymi z danych zawartych na rys. 1 i 2 dla tej samej wysokości celki pomiarowej równej  $h = 10$  mm). Wyniki te dotyczą godzinowego czasu trwania procesu.



Rys. 3. Zależność światła wstecznie rozproszonego w funkcji czasu dla różnych stężeń deemulgatora: 1; 2,5; 5 i 9 g/l, w wysokości celki 10 mm

Z wykresów na rys. 3 wynika, że przy użyciu najmniejszej ilości deemulgatora (1 g/l), ilość światła odbitego na samym początku procesu jest najwyższa i wynosi 52%. Natomiast dla pozostałych stężeń deemulgatora jest niższa i wynosi kolejno: 8, 16 i 20%. Jest to spowodowane tym, że przy użyciu 1 g/l soli emulsja praktycznie nie rozwarstwia się, co daje wysokie wartości odczytów. Przy rosnących ilościach deemulgatora można zaobserwować, że ilość światła rozproszonego maleje z upływem czasu i po 60 minutach trzy krzywe odpowiadające 2,5; 5; 9 g/l deemulgatora osiągają poziom około 4% ilości światła odbitego.

Podjęto próbę opisu danych doświadczalnych zamieszczonych na rys. 3 za pomocą następującej zależności:

$$BS = BS_0 + A_1 e^{-t/b_1} + A_2 e^{-t/b_2} \quad (1)$$

gdzie:

$BS$  – ilość światła odbitego, [%]

$t$  – czas trwania procesu, [min]

Wartości współczynników  $BS_0$ ,  $A_1$ ,  $A_2$  oraz  $b_1$  i  $b_2$  zamieszczono w tab. 1

Tab.1 Współczynniki równania (1)

Zawartość deemulgatora /współczynnik	1 g/l	2,5 g/l	5 g/l	9 g/l
$BS_0$	38,2	1,42	1,2	1,3
$A_1$	6,76	5,85	10,9	9,13
$b_1$	8,96	6,92	10,1	5,98
$A_2$	6,43	0,48	6,6	10,9
$b_2$	124	$2,95 \cdot 10^{34}$	106	32,06

#### LITERATURA

- Aske N., Kallevik H., Sjoblom J., 2002. Water-in-crude oil emulsion stability studied by critical electric field measurements. Correlation to physico-chemical parameters. *J. Pet. Sci. Eng.* **36**, 1–17. DOI: 10.1016/S0920-4105(02)00247-4
- Beetge J.H., Horne B.O., 2005. *Chemical demulsifier development based on critical electric field measurements*. SPE International Symposium on Oil-field Chemistry, 2-4 February 2005, The Woodlands, Texas. SPE93325. DOI: 10.2523/93325-MS
- Clausse D., Gomez F., Dalmazzone C., Noik C., 2005. A method for the characterization of emulsions, thermogravimetry: application to water-in-crude oil emulsion. *J. Colloid Interface Sci.* **287**, nr 2, 694–703. DOI: 10.1016/j.jcis.2005.02.042
- Heertje I., Paques M., 1995. Advances in electron microscopy. w: Dickinson E. (Ed.), *New physicochemical techniques for the characterization of complex food systems*. Blackie, London
- Hunter, R. J., 1993. *Introduction to Modern Colloid Science*. Oxford Univ. Press, Oxford