

О моделировании процессов разделения нефтяных эмульсий и технология очистки сточных вод

Г.И. Келбалиев, д.т.н.,

Г.З. Сулейманов, д.х.н.,

В.И. Керимли, Г.Н. Гусейнов

Институт катализа и неорганической химии

e-mail: iciclab6@yandex.ru

Neft emulsiyalannın ayrılma proseslərinin modelləşdirilməsi və tullantı suların təmizlənməsi texnologiyası

Q.I. Kalbaliyev, t.e.d.,
G.Z. Süleymanov, k.x.d.,
V.I. Karimli, Q.N. Hüseynov
Kataliz və Qeyri-Üzvi Kimya İnstitutu

Açar sözlər: neft emulsiyalan, tullantı suyu, koagulyasiya, çöküntü, turbulenz, ekstraksiya, texnologiya.

Neft emulsiyalannın ayrılma proseslərinin modelləşdirilməsi və riyazi hesablamalardakı problemlər, əsasən emulsiyada olan su damcıların birləşməsi və genişlənməsi nəticəsində yaranır. Verilmiş diaqram, neft əsaslı tullantı suların təmizlənməsi proseslərini xarakterizə edir, hansı ki maye faza ekstraksiya üsuluна əsaslanır. Proseslərdə təluol həlledici kimi istifadə olunur.

On the modelling of separation process of oil emulsions and the technology of wastewater treatment

G.I. Kelbaliyev, Dr. in Tech. Sc.,
G.Z. Suleimanov, Dr. in Ch. Sc.,
V.I. Kerimli, G.N. Huseynov
Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry

Keywords: oil emulsions, wastewater, coalescence, sedimentation, turbulence, extraction.

The paper reviews the issues of modelling and calculation of separation process of oil emulsions based on coalescence and coarsening of water drops with their further sedimentation. A technological scheme of wastewater treatment based on liquid-phase extraction applying toluene as a solvent is offered.

Ключевые слова: нефтяные эмульсии, сточные воды, коагуляция, осаждение, турбулентность, экстракция, технология.

Введение

Очистка нефтяных сточных вод от нефтяных осадков и твердых частиц является проблемой для химических производств. Сточные нефтяные воды появляются в результате разделения нефтяных эмульсий, и содержат асфальто-смолистые соединения и твердую фазу (глина, песок, соли). Процессы разделения нефтяных эмульсий являются важным этапом подготовки и очистки сырой нефти от воды, минеральных солей и сопутствующих примесей. Процессы разделения нефтяных эмульсий, целью которых является уменьшение их агрегативной и кинетической устойчивости, осуществляются различными путями: в гравитационном (отстойные системы), центробежном, электрическом и магнитном полях [1–4], а также с использованием фильтрации через твердые и жидкие слои, с применением микроволновой и мембранной технологии [5, 6].

Процессы очистки нефтяных сточных вод от продуктов нефтеперерабатывающей и нефтедобывающей промышленности в настоящее время осуществляются также адсорбционным, экстракционным и комбинированными методами [3–5]. После очистки в сточных водах содержание нефтепродуктов уменьшается до 25–35 мг/л, в том числе 55–60 % в растворенном состоянии, а 5–10 мг/л в эмульгированном виде.

Цель данного исследования – выявление возможности моделирования процессов разделения нефтяной эмульсии и разработка

технологии с использованием жидкофазной экстракции для очистки нефтяных сточных вод от асфальто-смолистых соединений и твердой фазы.

Разделение нефтяных эмульсий и аспекты моделирования

Механизм разрушения нефтяных эмульсий, связанный с коагуляцией капель воды и их осаждением в эмульсиях можно разделить на следующие этапы.

1. Деформация и разрушение адсорбционных асфальто-смолистых оболочек на границе раздела нефть-вода, образование которых на поверхности капель воды определяется их концентрацией в объеме нефтяной эмульсии и диффузионным переносом с поверхности раздела.

2. Сближение и столкновение капель разного размера с образованием межфазной пленки. Перенос капель в полидисперсной среде определяется в основном гидродинамическими условиями и турбулентностью потока. В условиях изотропной турбулентности частота столкновений капель зависит от диссипации удельной энергии турбулентного потока и свойств среды и дисперсной фазы [7–9].

3. Утончение и разрыв межфазной пленки с последующим слиянием и укрупнением капель. При транспорте нефтяной эмульсии в трубах скорость дробления капель больше скорости коагуляции.

4. Осаждение капель и выделение дисперсной фазы в виде сплошных фаз нефть-вода.

Коагуляция капель воды в объеме нефти осуществляется их переносом за счет молекулярной диффузии в ламинарном потоке и турбулентной диффузии в турбулентном потоке. Принцип исследования коагуляции заключается в том, что выделяется одна неподвижная капля, заключенная в сферу радиуса $R = (1.5-2.0)a$. Причем предполагается, что любая частица, пересекающая эту сферу, с большой вероятностью сталкивается и коагулирует с выделенной частицей. С учетом этого условия, из решения уравнения переноса массы для ламинарного течения в работах [6, 7] предложено выражение для потока частиц или частоты столкновений $\omega(a) =$

$= 8\pi DN_0 a$ (где $D = k_0 T / (3\pi\eta a)$ – коэффициент молекулярной диффузии), а в работах [8–10] для турбулентного течения при малых числах Вебера $We = \frac{\sigma}{(\nu_c \epsilon_R)^{1/2}} a \rho_c \ll 1$ представляется в виде

$$\omega(a) \approx C_1 \varphi_0 \left(\frac{\epsilon_R}{a^2} \right)^{1/3}, \quad \lambda > \lambda_0; \quad (1)$$

$$\omega(a) = C_0 \varphi_0 \left(\frac{\epsilon_R}{\nu_c} \right)^{1/2}, \quad \lambda < \lambda_0,$$

где a – размер частиц; ρ_c – плотность воды; σ – коэффициент поверхностного натяжения; ϵ_R – удельная диссипация энергии в единице объема; ν_c – кинематическая вязкость среды; λ , λ_0 – текущий и колмогоровский масштаб турбулентных пульсаций; φ – объемная доля частиц.

Эти модели экспериментально подтверждены в работе [11] откуда следует, что с ростом объемной доли капель воды в единице объема нефти, увеличивается частота столкновений между ними и средний размер капель, причем с увеличением вязкости среды скорость роста размеров капель уменьшается.

При постоянных частотах коагуляции и дробления капль можно написать выражение для расчета числа частиц в единице объема в виде

$$\frac{dN}{dt} = -\frac{1}{2} \omega_0 \nu N^2 + \omega_k N, \quad (2)$$

$$N(t) \Big|_{t=0} = N_0,$$

где N – число капель в единице объема; ω_0 , ω_k – частоты дробления и коагуляции капль. Общее решение уравнения (2) представится в виде

$$N(t) = \frac{N_0 \exp(\omega_0 t)}{1 + \frac{\omega_k}{\omega_0} \nu N_0 [\exp(\omega_0 t) - 1]} \quad (3)$$

Это решение отражает изменение количества частиц в объеме дисперсного потока в результате их коагуляции и дробления.

Из уравнения (2) следует, что при условии $\omega_k \gg \omega_0$ преобладают процессы коагуляции и решение (3) для быстрой скорости коагуляции, с учетом $\exp(\omega_0 t) \approx 1 + \omega_0 t$, представляется в виде

$$N(t) = \frac{N_0}{1 + \frac{1}{2} \omega_k \nu N_0 t} \quad (4)$$

Если $\omega_0 \gg \omega_k$, то преобладают процессы дробления и решение представится в виде

$$N(t) = N_0 \exp(\omega_0 t) \quad (5)$$

На рис. 1 приведено сравнение экспериментальных данных для числа частиц при коагуляции сферических недеформируемых каплей при малых значениях числа Вебера $We \ll 1$ с уравнением (4) [12].

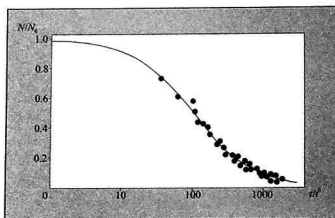


Рис. 1. Изменение числа каплей при их коагуляции в объеме потока при малых значениях числа Ве.

Здесь $\beta = (\omega_k \nu N_0)^{-1}$, N , N_0 – соответственно текущее и начальное число каплей, ν – объем капли. При столкновении и коагуляции двух каплей в турбулентном потоке с учетом изменения общей массы следует учесть временной масштаб турбулентности, определяемой в виде

$$t_R = \int_0^t R(\theta) \nu \theta, \quad (6)$$

где $R(\theta)$ – коэффициент временной корреляции, который определяется для процессов коагуляции каплей в виде $R(\theta) = (\omega_k \theta)^{-1/2}$. Тогда имеем

$$t_R = \int_0^t (\omega_k \theta)^{-1/2} d\theta = 2 \left(\frac{t}{\omega_k} \right)^{1/2} \quad (7)$$

Изменение средней массы каплей с учетом их коагуляции определится как

$$\frac{dm}{dt} = k_0 \frac{m}{t_R} = \frac{k_0}{2} \left(\frac{\omega_k}{t} \right)^{1/2} m, \quad (8)$$

где k_0 – безразмерный коэффициент скорости коагуляции. Полагая капли сферическими с массой, равной $m = \frac{\pi}{6} a^3 \rho_a$, выражение (8) преобразуется к виду для изменения среднего размера каплей

$$\frac{da}{dt} = \frac{k_0}{6} \left(\frac{\omega_k}{t} \right)^{1/2} a, \quad a \Big|_{t=0} = a_0.$$

Решение этого уравнения представится в виде

$$a = a_0 \exp \left(\frac{k_0}{3} \omega_k^{1/2} t^{1/2} \right) = a_0 \exp \left(\frac{k_0}{3} \left(\frac{t}{t_p} \right)^{1/2} \right), \quad t_p = \omega_k^{-1}. \quad (9)$$

На рис. 2 приведено сравнение экспериментальных данных для размеров сферических недеформируемых каплей при их коагуляции для малых значений числа Вебера $We < 1$ с уравнением (9) [12].

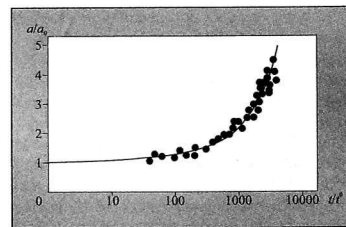


Рис. 2. Изменение среднего размера каплей при их коагуляции в объеме турбулентного потока нефти, $k_0 = 0.75$

Коагуляция каплей ведет к их укрупнению с дальнейшим осаждением и расслоением системы нефть – вода. Скорость осаждения каплей зависит от их размеров, разности плотностей нефти и воды, а также вязкости среды, в результате чего капли собираются на дне отстойника в виде слоя воды и далее подвергаются очистке от нефтепродуктов и примесей.

Очистка нефтяных сточных вод от нефтепродуктов и примесей жидкофазной экстракцией

Жидкофазная экстракция асфальто-смолистых соединений из сточных нефтяных вод является массообменным процессом, протекающим в межфазной пленке и осуществляется диспергированием экстрагента – растворителя в водной среде с дальнейшей экстракцией в межфазной пленке. Процесс характеризуется диффузионными переносами соответствующих компонентов (асфальто-смолистых веществ) к межфазной поверхности, образуемой между растворителем и водой [13]. Эффективность массопереноса в экстракторах определяется размерами каплей растворителя, полученных в результате её дробления в условиях перемешивания. Процесс жидкофазной экстракции асфальто-смолистых соединений из сточной воды толуолом протекает в условиях интенсивного перемешивания и диспергирования, за счет чего достигаются условия развитой турбулентности потока в экстракторе.

Экспериментальные исследования показывают, что при низких температурах растворение асфальто-смолистых веществ происходит не полностью – при $T = 25^\circ\text{C} - 72\%$ и при $T = 40^\circ\text{C} - 84\%$. На основе экспериментальных и теоретических исследований, а также кинетики растворения асфальто-смолистых веществ в толуоле разработана и предложена технологическая схема очистки сточных нефтяных вод от нефтяных остатков и твердой примеси с использованием жидкофазной экстракции толуолом.

На рис. 3 представлена технологическая схема, основу которой составляет узел последовательных трех экстракторов (узел 1) с перекрестной подачей растворителя – толуола, комбинированной ректификационной

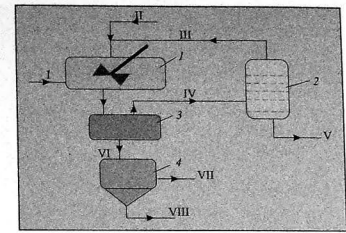


Рис. 3. Технологическая схема жидкофазной экстракции для очистки нефтяных сточных вод: 1 – система последовательно соединенных экстракторов; 2 – ректификация экстракта; 3 – емкость для расслаивания экстракта и рафината; 4 – емкость для расслаивания воды и твердой фазы; 5 – нефтяная сточная вода; 6 – толуол; 7 – очищенный толуол; 8 – экстракт; 9 – нефтяные остатки; 10 – рафинат; 11 – очищенная вода; VIII – твердая фаза

колонны для разделения толуола и остатков (узел 2), выполненной в виде колонны и отстойника в едином корпусе отстойника для расслаивания экстракта и рафината (узел 3) и для удаления твердых мелкодисперсных частиц, содержащихся в воде (узел 4).

Количество растворителя (толуола) по отношению к воде следует брать 1:30–35, а её количественное распределение между экстракторами следующее: I–50%; II–30%; III–20% об. С увеличением частоты вращения мешалки происходит вторичное и третичное дробление каплей толуола вплоть до минимального размера, в связи с чем толуол следует подавать в область интенсивного перемешивания каждого экстрактора. С увеличением частоты дробления, с одной стороны, растет скорость массообменного процесса экстракции за счет увеличения межфазной поверхности, с другой стороны, рост числа частиц в объеме потока способствует увеличению вероятности и числа столкновений каплей растворителя с поглощенным веществом из сточной воды. Этот фактор приводит к росту скорости коагуляции каплей и вероятности расслоения фаз экстракта и рафината. Процессы расслоения продуктов после экстракции в отстойных аппаратах за счет разницы плотностей между экстрактом и рафинатом играют немаловажную роль

для технологической схемы. Качественное разделение несмешивающихся фаз может стать лимитирующим для процесса экстракционной очистки. Благодаря разделению в ректификационной колонне осуществляется рециркуляция растворителя для повторного использования, что обеспечивает создание безотходной технологии.

Заключение

Предложены выражения для расчета частот коагуляции и дробления (1), а также числа частиц во времени (4), которые могут

быть использованы при моделировании и расчете процесса очистки нефтяных эмульсий от воды в отстойных аппаратах. Эти выражения позволяют построить функцию распределения капель воды по размерам и её изменение по времени, что создает условия расчета количества воды в любой момент времени. На основе экспериментальных исследований предложена технология очистки сточной нефтяной воды путем жидкофазной экстракции с использованием толуола в качестве растворителя асфальто-смолистых веществ, содержащихся в сточной воде.

Список литературы

1. *Lissant K.J.* Emulsion and emulsion technology. – New-York: Marsel Dekker, 1984, 272 p.
2. *Sjoblom J., Urdahl O., Hoiland H., Christy A.A., Johansen E.J.* Water in crude oil emulsions formation, characterization and destabilization // *Progress in Colloid and Polymer Science*, 1990, v. 82, pp. 131-142.
3. *Позднышев Г.Н.* Стабилизация и разрушение нефтяных эмульсий. – М.: Недра, 1982, 342 с.
4. *Тронов В.П.* Разрушение эмульсий при добыче нефти. – М.: Недра, 1974, 271 с.
5. *Tirmizi N.P., Raghurankan B., Wienczek J.* Demulsification of water/oil/solid emulsions by hollow-fiber membranes // *AIChE Journal*, 2004, v. 42, No 5, pp. 1263-1275.
6. *Danae D., Lee C.H., Fane A.G., Fell C.J.D.* A fundamental study of the ultrafiltration of oil-water emulsions // *Membrane Science*, 1987, v. 36, pp. 161-173.
7. *Kelbaliyev G., Sarimeseli A.* Modeling of drop coalescence in isotropic turbulent flow // *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2006, v. 27, pp. 443-451.
8. *Sarimeseli A., Kelbaliyev G.* Modeling of the break-up deformable particles in developed turbulent flow // *Chemical Engineering Science*, 2004, v. 59, pp. 1233-1241.
9. *Келбалиев Г.И., Расулов С.Р.* Гидродинамика и массоперенос в дисперсных средах. – СПб.: Химиздат, 2014, 576 с.
10. *Келбалиев Г.И., Расулов С.Р., Рзаев А.Г.* Нефтяная гидродинамика. – М.: Маска, 2015, 150 с.
11. *Alamu M.B.* Investigation of Periodic Structures in Gas-Liquid Flow // *The University of Nottingham School of Chemical & Environmental Engineering*. Thesis submitted to the University of Nottingham for the degree of Doctor of Philosophy, 2010, 329 p.
12. *Scarbolo L., Bianco F. and Soldatic A.* Coalescence and breakup of large droplets in turbulent channel flow // *Physics of Fluids*, 2015, v. 27, pp. 1-11.
13. *Kelbaliyev G.I., Suleimanov G.Z., Phariborz A., Zoroufi, Gasanov A.A., Rustamova A.I.* Extraction separation and cleaning of sewage waters by organic solvents with recirculation // *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2011, v. 84, No 6, pp. 1114-1119.

References

1. *Lissant K.J.* Emulsion and emulsion technology. – New York: Marsel Dekker, 1984, 272 p.
2. *Sjoblom J., Urdahl O., Hoiland H., Christy A.A., Johansen E.J.* Water in crude oil emulsions formation, characterization and destabilization // *Progress in Colloid and Polymer Science*, 1990, v. 82, pp. 131-142.
3. *Pozdnyshov G.N.* Stabilizatsia i razrushenie neftyanykh emulsiy. – M.: Nedra, 1982, 342 p.
4. *Troнов V.P.* Razrushenie emulsiy pri dobyche nefti. – M.: Nedra, 1974, 271 p.
5. *Tirmizi N.P., Raghurankan B., Wienczek J.* Demulsification of water/oil/solid emulsions by hollow-fiber membranes // *AIChE Journal*, 2004, v. 42, No 5, pp. 1263-1275.
6. *Danae D., Lee C.H., Fane A.G., Fell C.J.D.* A fundamental study of the ultrafiltration of oil-water emulsions // *Membrane Science*, 1987, v. 36, pp. 161-173.
7. *Kelbaliyev G., Sarimeseli A.* Modeling of drop coalescence in isotropic turbulent flow // *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2006, v. 27, pp. 443-451.
8. *Sarimeseli A., Kelbaliyev G.* Modeling of the break-up deformable particles in developed turbulent flow // *Chemical Engineering Science*, 2004, v. 59, pp. 1233-1241.
9. *Kelbaliyev G.I., Rasulov S.R.* Gidrodinamika i massoperenos v dispersnykh sredakh. – SPb.: Khimizdat, 2014, 576 p.
10. *Kelbaliyev G.I., Rasulov S.R., Rzaev A.G.* Neftyanyaya gidrodinamika. – M.: Maska, 2015, 150 p.
11. *Alamu M.B.* Investigation of Periodic Structures in Gas-Liquid Flow // *The University of Nottingham School of Chemical & Environmental Engineering*. Thesis submitted to the University of Nottingham for the degree of Doctor of Philosophy, 2010, 329 p.
12. *Scarbolo L., Bianco F. and Soldatic A.* Coalescence and breakup of large droplets in turbulent channel flow // *Physics of Fluids*, 2015, v. 27, pp. 1-11.
13. *Kelbaliyev G.I., Suleimanov G.Z., Phariborz A., Zoroufi, Gasanov A.A., Rustamova A.I.* Extraction separation and cleaning of sewage waters by organic solvents with recirculation // *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2011, v. 84, No 6, pp. 1114-1119.