

Uporaba deemulgatora za odvajanje vode od antracenskog ulja

KUI – 5/2008
Prispjelo 2. siječnja 2007.
Prihvaćeno 4. srpnja 2007.

N. Zečević

Petrokemija d. d. Profitni centar Proizvodnje čađe
Sisačka bb, 44 320 Kutina, Hrvatska

U radu je pokazana uporaba deemulgatora za odvajanje homogene smjese antracenskog ulja i vode. Emulzija antracenskog ulja i vode sadržavala je oko $w = 10 \cdot 10^{-2}$ vode. Voda je stvarala vrlo velike poteškoće u manipulaciji navedenog ulja prilikom proizvodnje uljno-pećne čađe. Budući da se radilo o količini od oko 800 tona ulja te da je plamište antracenskog ulja od 100 do 105 °C, nemoguća je bila uporaba klasičnih metoda otparavanja i destilacije navedene emulzije. Kao potencijalna mogućnost, pokazala se primjena različitih deemulgatora za odvajanje emulzije vode i antracenskog ulja. Uzorna količina dodanog deemulgatora je bila u rasponu od 0,5 do 1,0 g po kg antracenskog ulja. Nakon odvajanja vodene faze od antracenskog ulja maseni udjel vode u uljnoj fazi kretao se od $w = 1,0$ do $2,9 \cdot 10^{-2}$. Navedenim načinom uspješno je odvojeno oko 720 tona antracenskog ulja s prosječnim masenim udjelom vode od $w = 1,73 \cdot 10^{-2}$. U preostalih 80 tona ostala je emulzija vode i antracenskog ulja s prosječnim masenim udjelom vode od oko $w = 80 \cdot 10^{-2}$.

Ključne riječi: *Antracensko ulje, deemulgator, emulzija, odvajanje, voda*

Uvod

Glavna sirovina u proizvodnji uljno-pećne čađe različiti su tekući ugljikovodici. Kvaliteta i iskorištenje uljno-pećne čađe najviše ovisi o vrsti kapljevitih ugljikovodika, koji se nalaze u uljnoj sirovini. U praksi se najviše rabe ugljikovodične sirovine koje se dijele na karbokemijska i petrokemijska ulja.

Karbokemijska ulja su frakcije dobivene tijekom destilacije katrana kamenog ugljena. U tu vrstu ulja spada i antracensko ulje. Ovisno o uvjetima destilacije, katran kamenog ugljena može sadržavati i do $w = 18 \cdot 10^{-2}$ visoko aromatskih frakcija, koje mogu poslužiti kao sirovina za proizvodnju uljno-pećne čađe. Maseni udjel sumpora u tim uljima može varirati između $w = 0,5$ i $0,7 \cdot 10^{-2}$, ovisno o podrijetlu ugljena. Dostupnost karbokemijskih ulja dobivenih iz katrana kamenog ugljena uvelike ovisi o proizvodnji koksa koji se rabi u proizvodnji čelika. Količine koje su danas dostupne nisu dovoljne da udovolje sve zahtjeve za sirovinom jer je proizvodnja karbokemijskih ulja u opadanju.

Premda je prednost karbokemijska ulja u njihovoj iskoristivosti, petrokemijska ulja bitnija su zbog njihovih dostupnih količina. To su otpadna ulja koja nastaju prilikom procesa katalitičkog kreiranja, proizvodnje olefina iz nafte ili plinskog ulja.

Prilikom odabira sirovine za proizvodnju uljno-pećne čađe glavni kriterij više nije cijena i iskoristivost, nego i specifični kriteriji kvalitete. Zbog svojeg podrijetla uljne sirovine su smjese velikog broja pojedinih tvari, pa ih je prema tome veoma teško detaljno okarakterizirati. Uz pomoć plinske kromatografije moguće je u uljnoj sirovini identificirati više od 200 različitih komponenti. Neke važne komponente ugljikovodične sirovine dane su u tablici 1.¹

Važan čimbenik pri odabiru uljne sirovine je gustoća, budući da se ona povećava povećanjem udjela aromatskih ugljikovodika. Gustoća također služi za određivanje *korelacijskog indeksa BMCI, američkog Ureda za rudarstvo* (engl. *Bureau of Mines Correlation Index BMCI*),² koji se može odrediti iz gustoće i srednje temperature vrenja ili iz gustoće i viskoznosti, za one uljne sirovine koje se ne mogu potpuno predestilirati. Navedeni indeks primjenjuje se u industriji proizvodnje uljno-pećne čađe, te je važan kriterij za odabir sirovine.

Količina sumpora u uljnoj sirovini ne smije prijeći $w = 2,5 \cdot 10^{-2}$, jer veći udjel djeluje nepovoljno na kvalitetu uljno-pećne čađe, onečišćuje atmosferu te pospješuje koroziju postrojenja. Maksimalna količina sumpora koja je dopuštena u tipičnoj ugljikovodičnoj sirovini je $w = 1,2 \cdot 10^{-2}$.³

Radi održavanja kvalitete uljno-pećne čađe u uljnoj sirovini iznimno je bitan sadržaj alkalijskih metala, posebice natrija i kalija. Maksimalna udjelna vrijednost natrija smije iznositi $w = 20 \cdot 10^{-6}$, dok je maksimalna vrijednost kalija $w = 2 \cdot 10^{-6}$.⁴

Najveći dopušteni udjel asfaltena u uljnoj sirovini je $w = 15 \cdot 10^{-2}$. Povećane vrijednosti asfaltena nepovoljno utječu na isparavanje ugljikovodične sirovine, pa ujedno i na iskorištenje uljno-pećne čađe.⁴

Vrlo je važno svojstvo i temperaturno područje destilacije, koje mora biti dovoljno nisko kako bi ugljikovodična sirovina mogla potpuno ispariti prije ulaska u reaktor. Poželjan početak destilacije trebao bi biti oko $T_v = 200$ °C. $\varphi = 50 \cdot 10^{-2}$ ugljikovodične sirovine trebao bi predestilirati u području od $T_v = 300$ do 400 °C, dok završetak destilacije ne bi trebao biti iznad $T = 500$ °C.⁵

T a b l i c a 1 – Aromatski ugljikovodici u uljnoj sirovini za proizvodnju uljno-pećne čađe

T a b l e 1 – Aromatic hydrocarbons in oil feedstock for production of oil-furnace carbon black

Aromatski ugljikovodik Aromatic hydrocarbon	Molekulska formula Molecular formula	w (C/H) / 10 ⁻²	w (C) / 10 ⁻²	Faktor f_c Factor f_c
benzen benzene	C ₆ H ₆	11,9	92,3	1,08
naftalen naphthalene	C ₁₀ H ₈	14,9	93,7	1,07
metilnaftalen methylnaphthalene	C ₁₁ H ₁₀	13,1	92,9	1,08
dimetilnaftalen dimethylnaphthalene	C ₁₂ H ₁₂	11,9	92,3	1,08
trimetilnaftalen trimetylnaphthalene	C ₁₃ H ₁₄	10,1	91,7	1,09
antracen anthracene	C ₁₄ H ₁₀	16,7	94,3	1,06
fenantren phenanthrene	C ₁₄ H ₁₀	16,7	94,3	1,06
piren pyrene	C ₁₆ H ₁₀	19,1	95,0	1,05

Faktor $f_c = 100/\text{udjel ugljika}$
Factor $f_c = 100/\text{carbon fraction}$

Viskoznost, temperatura tečenja i temperatura paljenja određuju manipulativne i skladišne karakteristike.

Osim svega navedenog, jedan od presudnih čimbenika je maseni udjel vode u ugljikovodičnoj sirovini. Maksimalni maseni udjel vode u ugljikovodičnoj sirovini smije izniti najviše $w = 2,0 \cdot 10^{-2}$, a poželjno je da bude ispod $w = 1,0 \cdot 10^{-2}$. Povećani maseni udjel vode posebno utječe na financijske pokazatelje kod kupovine ugljikovodične sirovine. Ujedno otežava rukovanje kod istovara ugljikovodične sirovine te kod same uporabe u procesu proizvodnje uljno-pećne čađe. Naime, svaki maseni udjel vode veći od $w = 2,0 \cdot 10^{-2}$ u ugljikovodičnoj sirovini uzrokuje pojavu stvaranja kavitacija. Kavitacije onemogućavaju stabilno vođenje procesa proizvodnje uljno-pećne čađe, budući da se ne može kontrolirati protok ugljikovodične sirovine. Točno i precizno kontroliranje protoka ugljikovodične sirovine jedan je od najvažnijih čimbenika kod proizvodnje uljno-pećne čađe, budući da se s njim ostvaruje podešavanje adsorpcijske površine čađe, jednog od najbitnijih svojstava uljno-pećne čađe.

Ako bi se sva fizikalno-kemijska svojstva skupila na jedno mjesto, tipična specifikacija ugljikovodične sirovine za proizvodnju uljno-pećne čađe bila bi kao što je navedeno u tablici 2.

U Profitnom centru proizvodnje čađe Petrokemije d. d. u Kutini u skladišnom rezervoaru TK48003 bilo je smješteno oko 800 tona antracenskog ulja. Prosječni maseni udjel vode u navedenom ulju kretao se oko $w = 10 \cdot 10^{-2}$. S navedenim masenim udjelom vode nikako se nije moglo ma-

T a b l i c a 2 – Tipična ugljikovodična sirovina za proizvodnju uljno-pećne čađe⁴T a b l e 2 – Typical hydrocarbon feedstock for the production of oil-furnace carbon black⁴

Fizikalno-kemijske karakteristike uljne sirovine Physical-chemical characteristics of oil feedstock	Tipična vrijednost Typical value
gustoća pri 15 °C / ρ , g cm ⁻³ density at 15 °C / ρ , g cm ⁻³	1,075
destilacija pri 101325 Pa distillation at 101325 Pa	
početak start	200
$\varphi = 50 \cdot 10^{-2}$	400
$\varphi = 90 \cdot 10^{-2}$	500
maseni udjel sumpora (najviše) / w, 10 ⁻² mass fraction of sulphur (maximum) / w, 10 ⁻²	1,2
maseni udjel pepela (najviše) / w, 10 ⁻² mass fraction of ash (maximum) / w, 10 ⁻²	0,01
korelacijski indeks američkog Ureda za rudarstvo BMCI Bureau of Mines Correlation Index BMCI	125 do 135 125 to 135
maseni udjel asfaltena (najviše) / w, 10 ⁻² mass fraction of asphaltenes (maximum) / w, 10 ⁻²	15
maseni udjel vode (najviše) / w, 10 ⁻² mass fraction of water (maximum) / w, 10 ⁻²	1,0
maseni udjel natrija (najviše) / w, 10 ⁻⁶ mass fraction of sodium (maximum) / w, 10 ⁻⁶	20
maseni udjel kalija (najviše) / w, 10 ⁻⁶ mass fraction of potassium (maximum) / w, 10 ⁻⁶	1

nipulirati u proizvodnom procesu uljno-pećne čađe jer je navedeni maseni udjel vode u cjevovodu uzrokovao učinak kavitacija, te nemogućnost pravilne regulacije protoka. Zbog toga je bilo potrebno na što jednostavniji način smanjiti maseni udjel vode u ugljikovodičnoj sirovini na prosječni maseni udjel vode manji od $w = 2,0 \cdot 10^{-2}$, koji bi zajamčio ponovnu uporabu ugljikovodične sirovine.

Budući da su voda i antracensko ulje stvarali iznimno homogenu smjesu, nikako se nije moglo provesti klasično dekantiranje vode od antracenskog ulja. Isto tako nije se moglo provesti klasično otparavanje vode od ulja grijanjem cjelokupne emulzije, budući da se plamište antracenskog ulja nalazi u području od $T = 100$ do 105 °C. Destilacija cjelokupne količine emulzije od 800 tona također je bila neizvediva budući da trenutačni uvjeti u postrojenju nisu omogućavali uporabu odgovarajuće destilacijske kolone koja bi mogla djelotvorno provesti odvajanje vode od antracenskog ulja.

Kao potencijalna mogućnost nametnula se upotreba odgovarajućeg deemulgatora koji bi poslužio za odvajanje emulzije vode od antracenskog ulja. Naime, deemulgatori su posebna vrsta visokomolekulskih tenzida i organskih otapa-

la koji služe za odvajanje emulzije vode i različitih ugljikovodika. Najčešće se rabe u emulzijama koje sadrže "laganije" ugljikovodike, odnosno one čija se gustoća kreće maksimalno do $\rho = 0,850 \text{ g cm}^{-3}$. Budući da se gustoća antracenskog ulja nalazi u području od $\rho = 1,05$ do $1,09 \text{ g cm}^{-3}$, trebalo je prilagoditi uvjete primjene te odabrati najpodobniji deemulgator koji bi bio najdjelotvorniji za odvajanje homogene smjese vode i antracenskog ulja. Zbog toga su u suradnji s tvrtkom TEH PROJEKT KEMO d. o. o. i tvrtkom KEM PROJEKT d. o. o. provedena ispitivanja s različitim deemulgatorima. Laboratorijski je ispitano pet različitih deemulgatora u različitim omjerima te njihova učinkovitost odvajanja emulzije vode i antracenskog ulja. Nakon toga odabran je najdjelotvorniji deemulgator i primijenjen je u industrijskom mjerilu prema laboratorijski utvrđenim uvjetima.

Eksperimentalni dio

Nakon iznimnih teškoća u manipulaciji s antracenskim uljem u rezervoaru TK48003 posumnjalo se na prevelik maseni udjel vode u ukupnoj količini ulja od oko 800 tona. Prema standardu za uzimanje uzoraka ulja,⁶ uzimani su prosječni uzorci antracenskog ulja iz navedenog rezervoara te su ispitivane njihove fizikalno-kemijske karakteristike.

Laboratorijsko ispitivanje provedeno je tako da je uzet odgovarajući alikvot emulzije vode i antracenskog ulja, na kojem je prethodno određen maseni udjel vode. U tako pripremljene alikvote dodani su različiti deemulgatori, u masenim omjerima od 0,25 do 1,0 g po kg antracenskog ulja, pri čemu je dobivena smjesa miješana magnetskom miješalicom 60 min na temperaturi od 60 do 65 °C. Nakon homogenizacije miješanjem dobivena smjesa ostavljena je u menzuri 24 h. Gornji, vodeni sloj odvojen je pipetom, dok je u donjem, uljnom sloju određivan maseni udjel vode.

Upotrebjeno je pet deemulgatora pod sljedećim nazivima Demulgator KT00, Demulgator KT01, Demulgator KT02, Demulgator KT03 i Demulgator KT04. Primjenjivane masene količine deemulgatora bile su 0,25, 0,5 i 1,0 g po kg antracenskog ulja.

Dobiveni laboratorijski rezultati i uvjeti primijenjeni su na emulziju vode i antracenskog ulja u količini od oko 800 t. Navedena količina nalazila se u skladišnom rezervoaru TK48003. Skladišni rezervoar TK48003 cilindrična je posuda ukupnog skladišnog prostora 1600 m³. Rezervoar je opskrbljen parnim grijačem, pokazivačem razine, pokazivačem temperature, priključcima za ulaz i izlaz ulja, sigurnosnim otvorima za ulaz radi pregleda i održavanja, te odušcima. Isto tako, rezervoar ima miješalicu propelerskog tipa spojenu na elektromotor te mogućnost optoka ulja pomoću zupčaste pumpe kako bi se ulje održavalo u što homogenijem stanju.

Prema navedenom, rezervoar je imao svu potrebnu opremu da se primijene laboratorijski uvjeti koji su dali pozitivne učinke prilikom primjene deemulgatora. Iz tog razloga ukupna količina od 800 t emulzije vode i antracenskog ulja najprije je zagrijana putem parnog grijača na temperaturu od $T = 60$ do 65 °C . Na ukupnu zagrijanu količinu emulzije

vode i antracenskog ulja putem istovarne zupčaste pumpe dodana je količina deemulgatora u omjeru od $\zeta = 1,0 \text{ g kg}^{-1}$. Nakon toga uslijedilo je miješanje u trajanju od 48 sati pomoću propelerske mješalice i sustava recirkulacije, kako bi se pospješilo djelovanje deemulgatora uz konstantno održavanje temperature od $T = 60$ do 65 °C . Završetkom homogenizacije deemulgatora i emulzije smjesa je ostala mirovati 48 sati, sa svrhom da dođe do raslojavanja vodene od organske faze. Laboratorijskim ispitivanjem ustanovljeno je da je 24 sata dovoljno za svrhovito odvajanje vodene od organske faze. Radi sigurnosti primjene u industrijskom postupku laboratorijsko ispitano vrijeme odvajanja, t_{odr} , je produženo na 48 sati.

Postupak odjeljivanja vodene od organske faze proveo se tako da se pomoću zupčaste pumpe za prepumpavanje s dna rezervoara ispumpavala organska faza te utakala u vagon cisternu ukupne nosivosti od oko 60 t. Navedenim načinom osigurano je djelotvorno izvlačenje organske faze, budući da su laboratorijska ispitivanja s deemulgatorom pokazala da se u gornjem sloju nalazi vodena faza, dok se u donjem sloju nalazi organska faza.

Rezultati

Iz uzetih prosječnih uzoraka antracenskog ulja odijeljeni su odgovarajući prosječni alikvoti, te su laboratorijski ispitane njihove fizikalno-kemijske karakteristike. U tablici 3 dane su fizikalno-kemijske karakteristike uzorka 1.

Osim, prosječnog uzorka 1 antracenskog ulja uzeta su još dva uzorka. Jedan uzorak uzet je s vrha emulzije vode i antracenskog ulja, dok je drugi uzet s dna rezervoara. U uzorku s vrha rezervoara maseni udjel vode iznosio je $w = 15,0 \cdot 10^{-2}$, dok je na dnu rezervoara maseni udjel vode iznosio $w = 5,8 \cdot 10^{-2}$. S obzirom na navedene rezultate logičan je rezultat prosječnog uzorka 1 u kojem je maseni udjel vode bio $w = 10,1 \cdot 10^{-2}$.

Nakon toga je na prosječni uzorak 1 primijenjeno pet različitih deemulgatora da bi se ustanovilo koji pokazuje najveću učinkovitost odvajanja emulzije.

U tablici 4 pokazani su rezultati djelovanja pet različitih deemulgatora kod omjera deemulgatora od 0,25 do 1,0 g kg⁻¹. Navedeni omjer deemulgatora primijenjena je na alikvot uzorka 1 od 500 mL.

Iz rezultata je vidljivo da su najveću učinkovitost kod odvajanja emulzije vode i antracenskog ulja pokazali deemulgatori Demulgator KT00 i Demulgator KT02. Odnosno, povećanje mase deemulgatora uzrokuje vidljivo smanjenje masenog udjela vode. Preostala tri deemulgatora kod navedenih omjera praktički nisu bila djelotvorna. Dakle, deemulgatori Demulgator KT01, Demulgator KT03 i Demulgator KT04 ne odgovaraju u potpunosti za primjenu odvajanja emulzije vode i antracenskog ulja.

Budući da je deemulgator Demulgator KT02 pokazao najveću djelotvornost, pomoću njega je ispitana ponovno učinkovitost odvajanja emulzije vode i antracenskog ulja, ali pri različitim masenim udjelima vode u emulziji. Ispitivani alikvoti emulzije vode i antracenskog ulja iznosili su 500 mL. Rezultati navedenog ispitivanja dani su u tablici 5.

T a b l i c a 3 – Fizikalno-kemijske karakteristike antracenskog ulja iz rezervoara TK48003, uzorak broj 1

T a b l e 3 – Physical-chemical characteristics of anthracene oil in storage tank TK48003, sample No. 1

Fizikalno-kemijske karakteristike antracenskog ulja Physical-chemical characteristics of anthracene oil	Metoda određivanja Test method	Vrijednost Value
korelacijski indeks američkog Ureda za rudarstvo BMCI Bureau of Mines Correlation Index BMCI	2	145,4
maseni udjel natrija / w , 10^{-6} mass fraction of sodium / w , 10^{-6}	ASTM D13187	3,3
maseni udjel kalija / w , 10^{-6} mass fraction of potassium / w , 10^{-6}	ASTM D13187	0,25
maseni udjel vode / w , 10^{-2} mass fraction of water / w , 10^{-2}	ASTM D95–908	10,1
plamište / T , °C flash point / T , °C	ASTM D92–909	104
maseni udjel asfaltna / w , 10^{-2} mass fraction of asphaltene / w , 10^{-2}	DIN 5159510	3,3
gustoća pri 15 °C / ρ , g cm^{-3} density at 15 °C / ρ , g cm^{-3}	ASTM D1298–8511	1,090
destilacija pri 101325 Pa distillation at 101325 Pa	ISO 340512	
početak start	ISO 340512	210
$\varphi = 10 \cdot 10^{-2}$	ISO 340512	250
$\varphi = 20 \cdot 10^{-2}$	ISO 340512	304
$\varphi = 30 \cdot 10^{-2}$	ISO 340512	320
$\varphi = 40 \cdot 10^{-2}$	ISO 340512	340
$\varphi = 50 \cdot 10^{-2}$	ISO 340512	348
maseni udjel sumpora / w , 10^{-2} mass fraction of sulphur / w , 10^{-2}	DIN 51400–213	0,42
maseni udjel pepela / w , 10^{-2} mass fraction of ash / w , 10^{-2}	ASTM D482–9114	0,024
viskoznost pri 100 °C / ν , $\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$ viscosity at 100 °C / ν , $\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$	ISO 3104 ¹⁵	3,35

T a b l i c a 5 – Učinkovitost djelovanja deemulgatora Demulgator KT02 omjera $\zeta = 1,0 \text{ g kg}^{-1}$ na emulziju vode i antracenskog ulja, pri različitim masenim udjelima vodeT a b l e 5 – Efficiency of demulsifier Demulgator KT02 ratio of $\zeta = 1.0 \text{ g kg}^{-1}$ on homogeneous emulsion of water and anthracene oil, at different water content

ζ (Demulgator KT02) / g kg^{-1}	T (homogene emulzije vode i antracenskog ulja) = 65 °C T (homogeneous emulsion of water and anthracene oil) = 65 °C	
	$w_{\text{POČETNO}}(\text{H}_2\text{O}) / 10^{-2}$ $w_{\text{INITIAL}}(\text{H}_2\text{O}) / 10^{-2}$	$w_{\text{POČETNO}}(\text{H}_2\text{O}) / 10^{-2}$ $w_{\text{INITIAL}}(\text{H}_2\text{O}) / 10^{-2}$
1,0	10,5	2,8
1,0	7,0	2,5
1,0	5,3	2,4

Iz rezultata je vidljivo da bez obzira na istraženo područje početnog masenog udjela vode u emulziji, primjenom Deemulgatora KT02 uvijek zaostaje približno isti konačni maseni udjel vode.

Također je potrebno naglasiti da se prilikom izvođenja probnog odvajanja organska faza uvijek nalazila u donjem dijelu. To je logična posljedica budući da organska faza ima veću gustoću od vode.

Osim navedenog, u odvojenoj organskoj fazi ispitan je maseni udjel kalija i natrija. Budući da njihov udjel mora biti u određenim granicama prihvatljivosti⁸ te da uveliko utječe na proces proizvodnje uljno-pećne čađe, postojala je potencijalna mogućnost kontaminiranja odvojene uljne faze kalijem i natrijem koji bi eventualno mogli biti u primijenjenom deemulgatoru. U uljnom dijelu koji je na kraju sadržavao $w = 2,8 \cdot 10^{-2}$ vode sadržaj natrija iznosio je $w = 3,75 \cdot 10^{-2}$, dok je udjel kalija iznosio $w = 0,75 \cdot 10^{-6}$. Dobiveni rezultat je zadovoljavajući budući da ne odstupa od specifikacije kvalitete antracenskog ulja.

Iz svih navedenih rezultata vidljivo je da se kao logičan odabir za industrijsku primjenu odvajanja emulzije vode i

T a b l i c a 4 – Učinkovitost djelovanja pet različitih deemulgatora u omjerima od 0,25 do 1,0 g kg^{-1} na homogenu smjesu vode i antracenskog ulja s početnim masenim udjelom vode od $w = 10,1 \cdot 10^{-2}$ T a b l e 4 – Efficiency of five different demulsifiers with ratios of 0.25 to 1.0 g kg^{-1} on homogeneous mixture of water and anthracene oil with initial content of water $w = 10.1 \cdot 10^{-2}$

Naziv deemulgatora The name of demulsifier	$w_{\text{POČETNO}}(\text{H}_2\text{O}) / 10^{-2}$ $w_{\text{INITIAL}}(\text{H}_2\text{O}) / 10^{-2}$	T (homogene emulzije vode i antracenskog ulja) = 65 °C T (homogeneous emulsion of water and anthracene oil) = 65 °C		
		ζ (deemulgatora) / g kg^{-1} ζ (demulsifier) / g kg^{-1}		
		0,25	0,5	1,0
		$w(\text{H}_2\text{O}) / 10^{-2}$	$w(\text{H}_2\text{O}) / 10^{-2}$	$w(\text{H}_2\text{O}) / 10^{-2}$
Demulgator KT00	10,1	6,5	4,5	3,7
Demulgator KT01	10,1	9,1	8,8	8,7
Demulgator KT02	10,1	5,8	3,7	2,8
Demulgator KT03	10,1	9,0	9,2	9,3
Demulgator KT04	10,1	9,1	9,5	9,4

antracenskog ulja nametnuo deemulgator Demulgator KT02. Dakle, Deemulgator Demulgator KT02 pokazao je najveću moć odvajanja vodene i organske faze. Ujedno kao takav ne utječe na konačnu kvalitetu odvojene organske faze.

Uvjeti provedbe industrijskog postupka bili su istovjetni laboratorijskim uvjetima kako bi se postiglo djelotvorno odvajanje vode od antracenskog ulja. Kao pomoćno sredstvo iskorištena je odgovarajuća vagon-cisterna koja je poslužila za prihvata odvojene organske faze.

Nakon što se vagon-cisterna napunila organskom fazom provedeno je ispitivanje uzorka ulja iz vagon-cisterne na maseni udjel vode, pri čemu se uzorak ulja uzimao standardnim postupkom.⁶ Na navedeni način uzeto je ukupno 13 uzoraka iz 13 vagon-cisterne. Dakle, kod svakih 55 tona antracenskog ulja provjeravan je maseni udjel vode. U drugi skladišni rezervoar TK48004 pretakano je ulje iz vagon-cisterne nakon provedenog laboratorijskog ispitivanja masenog udjela vode. Maseni udjeli vode u svakom od 13 uzoraka dani su u tablici 6.

Tablica 6 – Maseni udjeli vode u uljnoj fazi nakon industrijske primjene deemulgatora Demulgator KT02 u omjeru $\zeta = 1,0 \text{ g kg}^{-1}$

Table 6 – Water fraction in oil phase after industrial application of demulsifier Demulgator KT02 ratio of $\zeta = 1,0 \text{ g kg}^{-1}$

Uzorak Sample	m (antracensko ulje) / t m (anthracene oil) / t	$w(H_2O)$ / 10^{-2}
1	52	2,0
2	104	2,3
3	156	1,9
4	208	2,0
5	260	1,9
6	312	1,6
7	364	2,9
8	416	1,5
9	468	1,7
10	520	1,5
11	572	1,1
12	624	1,1
13	676	1,0
ukupno/prosjek / t, \bar{w} / 10^{-2} overall/average / t, \bar{w} / 10^{-2}	728	1,73

Iz rezultata je vidljivo da minimalni maseni udjel vode u organskoj fazi nakon odvajanja iznosi $w = 1,0 \cdot 10^{-2}$, dok maksimalni maseni udjel vode iznosi $w = 2,9 \cdot 10^{-2}$. Ukupno gledajući, prosječni maseni udjel vode u odvojenoj količini iznosio je $w = 1,73 \cdot 10^{-2}$.

Nakon što se potpuno proveo postupak odvajanja, u 14. uzorku nađen je maseni udjel vode od $w = 3,8 \cdot 10^{-2}$, pri čemu je masa organske faze iznosila 10 tona. Daljni postupak ispušavanja sa zupčastim pumpama za prepumpavanje nije bio moguć jer je razina emulzije bila niža od usisa cijevi.

Otvaranjem sigurnosnog otvora na rezervoaru TK48003 provjereno je stanje ulja u rezervoaru, gdje je prosuđeno da

je ostalo oko 80 tona emulzije vode i ulja. U navedenoj emulziji određen je maseni udjel vode i on je iznosio $w = 80 \cdot 10^{-2}$. Pomoću pumpe za ispušavanje navedena količina ispumpana je u vagon cisternu, gdje se ispumpala većinom vodena faza. U rezervoaru je ostalo oko 20 tona organske faze, koja je zapravo bila talog antracenskog ulja koji kao takav nije mogao smetati daljnjoj manipulaciji pomoću rezervoara TK48003.

Vodena faza iz vagon-cisterne otparena je putem parnih grijača, dok je preostala količina ulja iz vagon-cisterne dodana u procesni rezervoar u količini od $w = 0,5 \cdot 10^{-2}$, kako se ne bi znatnije narušila kvaliteta ugljikovodične sirovine.

Iz skladišnog rezervoara TK48004 u kojem se nalazila odvojena uljna faza uzet je prosječni uzorak ulja na kojem je napravljena kompletna analiza kao na uzorku 1. Rezultati analize dani su u tablici 7.

Tablica 7 – Fizikalno-kemijske karakteristike antracenskog ulja u rezervoaru TK48004 nakon djelovanja deemulgatora Demulgator KT02 u omjeru $\zeta = 1,0 \text{ g kg}^{-1}$

Table 7 – Physical-chemical characteristics of anthracene oil in storage tank TK48004, after application of demulsifier Demulgator KT02 ratio of $\zeta = 1.0 \text{ g kg}^{-1}$

Fizikalno-kemijske karakteristike antracenskog ulja Physical-chemical characteristics of anthracene oil	Metoda određivanja Test method	Vrijednost Value
korelacijski indeks američkog Ureda za rudarstvo BMCI Bureau of Mines Correlation Index BMCI	²	147,4
maseni udjel natrija / w , 10^{-6} mass fraction of sodium / w , 10^{-6}	ASTM D1318 ⁷	3,75
maseni udjel kalija / w , 10^{-6} mass fraction of potassium / w , 10^{-6}	ASTM D1318 ⁷	0,75
maseni udjel vode / w , 10^{-2} mass fraction of water / w , 10^{-2}	ASTM D95–90 ⁸	1,80
plamište / °C flash point / °C	ASTM D92–90 ⁹	104
maseni udjel asfaltena / w , 10^{-2} mass fraction of asphaltene / w , 10^{-2}	DIN 51595 ¹⁰	3,2
gustoća pri 15 °C / ρ , g cm^{-3} density at 15 °C / ρ , g cm^{-3}	ASTM D1298–85 ¹¹	1,090
destilacija pri 101325 Pa distillation at 101325 Pa	ISO 3405 ¹²	
početak start	ISO 3405 ¹²	210
$\varphi = 10 \cdot 10^{-2}$	ISO 3405 ¹²	250
$\varphi = 20 \cdot 10^{-2}$	ISO 3405 ¹²	304
$\varphi = 30 \cdot 10^{-2}$	ISO 3405 ¹²	320
$\varphi = 40 \cdot 10^{-2}$	ISO 3405 ¹²	340
$\varphi = 50 \cdot 10^{-2}$	ISO 3405 ¹²	348
maseni udjel sumpora / w , 10^{-2} mass fraction of sulphur / w , 10^{-2}	DIN 51400–2 ¹³	0,41
maseni udjel pepela / w , 10^{-2} mass fraction of ash / w , 10^{-2}	ASTM D482–91 ¹⁴	0,035
viskoznost pri 100 °C / ν , $\text{mm}^2 \text{ s}^{-1}$ viscosity at 100 °C / ν , $\text{mm}^2 \text{ s}^{-1}$	ISO 3104 ¹⁵	3,38

Uspoređujući rezultate iz tablice 3 i tablice 7, vidljivo je da nema promjena niti u jednom ispitivanom parametru nakon što se djelovalo s deemulgatorom Demulgator KT02 u omjeru $1,0 \text{ g kg}^{-1}$. Jedina promjena je smanjenje masenog udjela vode do vrijednosti od $w = 1,8 \cdot 10^{-2}$, što je u izvrsnom slaganju s prosječnom vrijednošću iz tablice 6.

Antracensko ulje s konačnim prosječnim masenim udjelom vode od $w = 1,8 \cdot 10^{-2}$, iskoristilo se u procesu proizvodnje uljno-pećne čađe bez bitnijih promjena i to jednim dijelom zasebno, dok drugim dijelom u smjesi s drugim ugljikovodičnim sirovinama.

Zaključak

Primijenjena je metoda odvajanja homogene smjese vode i antracenskog ulja pomoću deemulgatora pod nazivom Demulgator KT02. Odvajanje vodene od organske faze najučinkovitije je provedeno s koncentracijom deemulgatora od 1000 mg kg^{-1} . Laboratorijski uvjeti primijenjeni su na industrijskoj razini, pri čemu se djelovalo na ukupnu količinu od 800 tona homogene smjese vode i antracenskog ulja dodatkom deemulgatora od $1,0 \text{ g kg}^{-1}$. Uspješno je odvojeno oko 720 tona antracenskog ulja s prosječnim masenim udjelom vode od $w = 1,8 \cdot 10^{-2}$. Isto tako u odvojenoj organskoj fazi, fizikalno-kemijska analiza pokazala je da nema promjena nakon djelovanja deemulgatora, osim što se smanjuje maseni udjel vode na željenu vrijednost. Sva odvojena količina uljne faze iskoristila se u procesu proizvodnje uljno-pećne čađe.

Literatura:

References:

1. J. B. Donnet, R. C. Bansal, M. J. Wang, Carbon Black, Second Edition Revised and Expanded, Science and Technology, New York, 1993, str 62–64.
2. H. M. Smith, Correlation index to aid in interpreting crude oil analyses, Technical Paper 610, Bureau of Mines, Washington, 1940.
3. R. Z. Magaril, E. I. Aksenova, Kauch. Rezina. **12** (1960) 24.
4. I. Slapničar, S. Puškarić, Polimeri **7**(3) (1986) 69.
5. W. L. Nelson, Petroleum Refinery Engineering, New York-Toronto, 1958, str. 843.
6. D4057–88, Standard Test Method – Practice for Manual Sampling of Petroleum and Petroleum Products, 1988.
7. D1318, Standard Test Method for Sodium and Potassium in Residual Fuel Oil (Flame Photometric Method), 2000.

8. D95–90, Standard Test Method for Water in Petroleum Products and Bituminous Materials by Distillation, 1990.
9. D92–90, Standard Test Method for Flash and Fire Points by Cleveland Open Cup Tester, 1990.
10. DIN51595, Prufung von Schmierstoffen und fessigen Brennstoffen-Bestimmung des Gehalts an Asphaltene Fallung mit *n*-Heptan, 2000.
11. D1298–85, Standard Test Method – Practice for Density, Relative Density or API Gravity of Crude Petroleum, 1985.
12. ISO3405, Determination of Distillation Characteristics, 2000.
13. DIN51400–2, Prufung von Mineralölen und Brennstoffen: Bestimmung des Schwefelgehaltes (Gesamtschwefel), 2001.
14. D482–91, Standard Test Method for Ash from Petroleum Products, 2003.
15. ISO3104, Determination of Kinematic Viscosity and Calculation of Dynamic Viscosity, 1994.

Popis simbola

List of symbols

- ASTM – standardne američke metode ispitivanja
– American Standard Test Method
- BMCI – Korelacijski indeks američkog Ureda za rudarstvo
– Bureau of Mines Correlation Index
- DIN – standardne njemačke norme ispitivanja
– Deutschland International Test Method
- f_c – faktor = $100/\text{udjel ugljika}$
– factor = $100/\text{carbon fraction}$
- ISO – Međunarodna organizacija za standardizaciju
– International Standardization Organization
- m – masa antracenskog ulja, g
– mass of anthracene oil, g
- T – temperatura, °C
– temperature, °C
- t – vrijeme odvajanja, h
– separation time, h
- w – maseni udjel, 10^{-2} , 10^{-6}
– mass fraction, 10^{-2} , 10^{-6}
- ζ – maseni omjer, g kg^{-1}
– mass ratio, g kg^{-1}
- ν – kinematička viskoznost, $\text{mm}^2 \text{ s}^{-1}$
– kinematic viscosity, $\text{mm}^2 \text{ s}^{-1}$
- ρ – gustoća, g cm^{-3}
– density, g cm^{-3}

SUMMARY

The Use of Demulsifiers for Separating Water from Anthracene Oil

N. Zečević

The main feedstocks for the production of oil-furnace carbon black are different kinds of liquid hydrocarbons. The quality and utilization of oil-furnace carbon black mainly depends on the type of liquid hydrocarbons contained in the oil feedstocks.

In practice, both carbochemical and petrochemical oils are used as feedstock sources.

Carbochemical oils are fractions obtained during coal tar distillation. Anthracene oil is one of these oils. Depending on the conditions of distillation, coal tars contain up to $w = 18 \cdot 10^{-2}$ highly aromatic fractions, which can be used as carbon black feedstock. The sulphur fraction of these oils can vary between $w = 0.5$ and $0.7 \cdot 10^{-2}$, depending on the origin of the coal. The availability of carbochemical oils obtained from coal tar is largely dependent on the production of coke used in the manufacture of steel. The quantities available today are insufficient to satisfy the demand for carbon black feedstock. In addition, in highly industrialized countries, production of carbochemical oils is declining.

Although, carbochemical oils are preferred in terms of efficiency, petrochemical oils are more important in terms of quantities available, particularly in the production of furnace blacks. These are residual oils resulting either from catalytic cracking processes or from the production of olefins in steam crackers using naphtha or gas oil as raw material.

Nevertheless, the choice of carbon black feedstock is not determined merely by price and efficiency, but also by specific quality criteria. However, due to their origin, the feedstocks are mixtures of a large number of individual substances and are, therefore, not easy to characterize. More than 200 different components have been recorded in the range detectable by gas chromatography. Some important components of carbon black feedstock are listed in table 1.¹

An important parameter for the evaluation of carbon black feedstock is density, since it increases with increasing aromaticity. It is also used for determination of the *Bureau of Mines Correlation Index (BMCI)*,² which is obtained either from density and midboiling point, or from density and viscosity for those feedstocks which cannot be distilled completely. This index is used by the carbon black industry as an important criteria for feedstock evaluation.

The sulphur fraction in feedstocks should not exceed $w = 2.5 \cdot 10^{-2}$, because a higher content greatly affects the quality of carbon black, pollutes the atmosphere, and accelerates corrosion of the facility. The maximum sulphur content in the typical hydrocarbon feedstock is $w = 1.2 \cdot 10^{-2}$.³

A very important factor of hydrocarbon feedstock is the fraction of alkaline earth metals, especially sodium and potassium. The maximum sodium fraction may be $w = 20 \cdot 10^{-6}$, while the maximum potassium fraction is $w = 2 \cdot 10^{-6}$.

The maximum fraction of asphaltenes is $w = 15 \cdot 10^{-2}$. Asphaltenes, determined as pentane-insoluble matter, provide indications concerning the possibility of grit formation.

Another very important factor is the temperature range of distillation, which should be low enough, because the hydrocarbon feedstock must evaporize before entering the hot region of the reactor. The viscosity, the pour point, and for safety reasons, the flash point determines the handling properties and storage conditions of the feedstock.

In addition, the water fraction in the hydrocarbon feedstock is one of the most important factors. The water fraction in hydrocarbon feedstock influences the handling properties of the same.

The maximum water fraction in hydrocarbon feedstock may be $w = 2.0 \cdot 10^{-2}$, and desirably below $w = 1.0 \cdot 10^{-2}$. A higher water fraction represent a considerable impact on the financial construction. Also, it is very difficult to manipulate such feedstock, especially unloading, and in the production of oil-furnace carbon black. Namely, every water fraction higher than $w = 2.0 \cdot 10^{-2}$ in the hydrocarbon feedstock, causes the phenomenon of cavitations.

In the oil-furnace carbon black plant of Petrokemija d. d. Kutina, the storage tank TK48003, was filled with 800 tons of anthracene oil. The average water fraction in the tank was $w = 10 \cdot 10^{-2}$. It was impossible to manipulate in the process of production, because the mentioned water fraction caused the cavitations effect. Therefore, it was necessary to decrease the water fraction to below $w = 2.0 \cdot 10^{-2}$, which will be satisfactory for production.

As the water and anthracene oil formed a homogeneous emulsion (similar density at all temperatures), it was impossible to manage decanting the water from the anthracene oil. Additionally, it was impossible to manage evaporation of the water from the oil by heating the whole emulsion, because the flash point of anthracene oil is in the temperature range of $T = 100$ to 105 °C. Distillation of the whole emulsion of 800 tons was also impossible, because there was no distillation column adequate for separating the water from the anthracene oil.

Thus, the use of different demulsifiers proved as a potential solution for separating the homogeneous mixture of anthracene oil and water. Namely, demulsifiers are a special type of high molecular tensides and organic solvents, which serve for separation the water from different hydrocarbons. The most common use is in emulsions with "lighter" hydrocarbons, especially when the density is not above $\rho = 0.850 \text{ g cm}^{-3}$. Since the density of anthracene oil ranges from $\rho = 1.05$ to 1.09 g cm^{-3} , it was necessary to customise the conditions of application, and to choose the most adequate demulsifier for the separation of water from anthracene oil. Therefore, we experimented with different kinds of demulsifiers in cooperation with the companies TEH PROJEKT KEMO d. o. o. and KEM PROJEKT d. o. o. In laboratory conditions, we tested five different demulsifiers with different concentrations, and their efficiency in separating the water from anthracene oil. We then chose the most adequate demulsifier, which was applied on an industrial level.

*Petrokemija d. d., Carbon Black Production
Sisačka bb, 44 320 Kutina, Croatia*

*Received January 2, 2007
Accepted July 4, 2007*