

RADMILA ŠEĆEROV SOKOLOVIĆ¹, DRAGAN GOVEDARICA¹,
DUNJA SOKOLOVIĆ², SLOBODAN SOKOLOVIĆ²

Originalni naučni rad
UDC:620.168.3:621.899

Separacija dispergovanog ulja primenom koalescera sa vlaknastim slojem

Iako se koalesceri sa vlaknastim slojem koriste u industriji duže od pola veka njihovo projektovanje još uvek zahteva eksperimentalni rad. Kod njih je vrlo teško doći do nekih postojanih međuzavisnosti i relacija. Strujanje dvofaznog sistema (disperzija tečno/tečno) kroz porozni sloj je složeno i prilično neistraženo. Sloj vlakana je sloj visoke poroznosti, čak i do 98 %, neuređene strukture, on se u potpunosti razlikuje od sloja granulisanog materijala koji je još uvek u fokusu modelovanja istraživača. Polimerna vlakna su elastična i sloj je kompresibilan te je moguće njegovim sabijanjem obezbediti sloj različitih osobina. Kada se želi vršiti separacija kapi različitih ulja ispitivanjem efikasnosti različitih polimera može se konstatovati da je neki od njih izuzetno efikasan na jednom ulju, a krajnje neefikasan na drugom. U ovom radu biće prikazani neki rezultati separacije različitih ulja korišćenjem vlakana različitih polimera. Eksperimenti su realizovani na laboratorijskom uređaju pri horizontalnoj orijentaciji toka fluida, koja se u našim istraživanjima pokazala kao najefikasnija. Model emulzija je pripremana u vodi za piće sobne temperature dispergovanjem 500 mg/l mineralnih ulja uz permanentno mešanje tako da je prosečna veličina kapi u opsegu od 10 μm.

Ključne reči: zauljena voda, koalescer, separacija.

UVOD

Speilmen, najznačajniji istraživač koji je pokrenuo ispitivanja fenomena u vlaknastom sloju za slučaj dve nemešljive tečnosti, je ukazao da se prilikom proticanja nestabilne emulzije kroz porozni sloj dispergovana faza formira u tri oblika: kapilarno-provodna faza, uvećane globule formirane u sloju i male kapi ulja koje nisu uspele da koalesciraju. Navedeni autora svojim saradnicima, smatra da pad pritiska pri proticanju ovog dvofaznog sistema zavisi samo od kapilarno-provodne uljne faze koja se proteže od ulaza u sloj do njegovog izlaza. Taj deo ulja naziva zasićenje. Koalescencija kapi u poroznom sloju dominantno se odvija u površinu/zapreminu toga ulja. Isto tako od od te uljne faze se otkidaju veće kapi ili globule. Količina zasićenog ulja u porama sloja dominantno je uslovljena brzinom fluida [1-6]. Spielman smatra da maksimalna količina kapilarno-provodnog ulja može da bude 30 % od zapremine pora, a da koalescencija počinje već pri zasićenju od 10%.

Tokom više od dve decenije izučavanja fenomena koalescentne filtracije Šećerov Sokolović i saradnici su objavili niz radova u kojima su prikazali segmente svojih istraživanja. Najduže se bave utvrđivanjem metodologije odabiranja adekvatnog filteranskog materijala za separaciju nekog ulja [7, 8]

Adrese autora: ¹Tehnološki fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, Bul. cara Lazara 1, ²Fakultet tehničkih nauka, Univerzitet u Novom Sadu, D. Obradovića 6.

Primljeno za publikovanje: 11. 07. 2013.

Prihvaćeno za publikovanje: 13. 10. 2013.

kao i uticajem prirode ulja na efikasnost njihove separacije [9, 10]. U svojim istraživanjima su utvrdili da postoji velika razlika u efikasnosti separacije različitih polimernih vlakana iako su to svi materijali niske energije. U ovim istraživanjima zanemarna je kako priroda vlakana tako i priroda uljne faze. U okviru svakog istraživanja ispituju uticaj radnih uslova na efikasnost, od kojih smatraju najvažnijim brzinu fluida i geometriju sloja. O značaju radnih uslova objavili su nekoliko radova [11-14]. Bavili su se optimizacijom orijentacije toka fluida s obzirom da se u literaturi objavljuju radovi pri različitoj orijentaciji toka fluida i dobijeni rezultati se porede međusobno. Navedeni autori su neosporno dokazali da je za separaciju sistema tečno-tečno optimalna orijentacija toka fluida horizontalna [15, 16]. Od tada se njihova istraživanja realizuju samo pri toj orijentaciji toka fluida. Uveli su novu veličinu, kritična permeabilnost, koja se javlja pri niskim vrednostima permeabilnosti kao nepovoljna oblast za rad, naročito kod vertikalne orijentacije toka fluida, zbog drastičnog povećanja mesne brzine fluida. Pri tim uslovima količina zasićenog ulja u porama sloja je izrazito mala te i nedovoljna da obezbedi koalescenciju sloja, takođe je malo i vreme kontakta među kapima da bi se realizovala koalescencija između kapi ulja [13].

Istraživanja su uključila i sepraciju realnih sistema i to na mestu nastanka kako bi sva iskustva dobijena u laboratoriji bila povezana sa praksom [17-19]. Šećerov Sokolović i saradnici su do sada objavili i dve publikacije koje opisuju naučne aspekte i globalne fenomene dvofaznih sistema i njihove separacije uz pomoć poroznog sloja visoke efikasnosti kao što su slojevi vlaknastih polimera [20, 21].

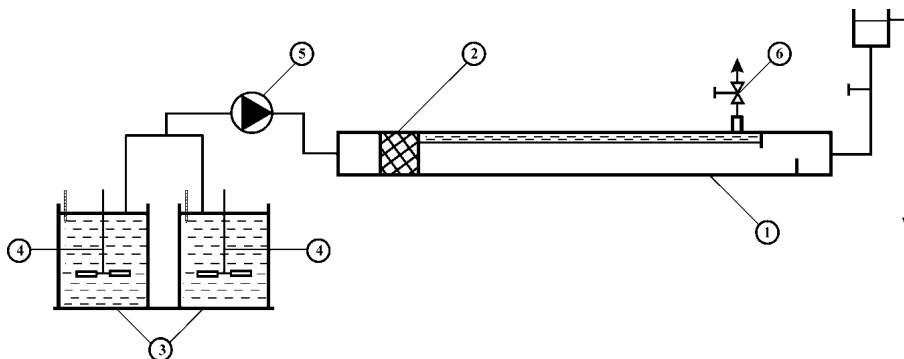
Cilj ovog rada bio je da se ispita efikasnost separacije vlakana poliuretana i polietilena za separaciju četiri ulja različite prirode pri velikim radnim brzinama tečnosti do granice probijanja ulja kroz sloj. Kako radna brzina uslovljava dimenzije uređaja naš cilj je minimiziranje dimenzija uređaja. Taj zahtev je izuzetno važan na brodovima i naftnim platformama.

EKSPERIMENTALNI DEO

Aparatura

Eksperimentalni uređaj se sastoji od horizontalne pleksiglas cevi, slika 1, prečnika 5 cm, (1),

dužine 1,2 m, na čijoj je ulaznoj strani smešten sloj polimernog materijala, (2). Zauljena voda pripremana je korišćenjem vode za piće u dva rezervoara od 80 l, (4). Ulje je dispergovano kontinualnim mešanjem propelerskim mešalicama u rezervoaru brzinom od 650 o/min, u trajanju od 45 min pre početka oglada i kontinualno tokom oglada. Na taj način se održava prosečna veličina kapi od 10 μm . Transport fluida kroz uređaj obezbeđen je membranskom dozir pumpom, (5). Posle prolaska kroz sloj, uvećane kapi ulja se talože, ulje se prikuplja u gornjem delu cevi i ispušta diskontinualno pomoću ventila, (6).



Slika 1 - Šematski prikaz eksperimentalnog uređaja.

Uslovi eksperimenta

Ogled je realizovan pri konstantnoj permeabilnosti sloja K_0 , kroz određeni filtarski materijal pri više brzina, opseg brzina bio je od 30 do 60 m/h. Odabrana brzina držana je konstantnom jedan sat. Uzorkovanje je vršeno na izlazu iz uređaja posle 45 minuta od uspostavljanja brzine, kao petnaestominutni kompozit od po 250 ml na svakih 5 minuta. Koncentracija ulja u vodi na izlazu praćena je iz ugljentetrahloridnog ekstrakta na FTIR spektrofotometru. Koncentracija dispergovanog ulja na ulazu u uređaj u svim eksperimentima bila je konstantna i iznosila je 500 mg/l. Debljina sloja je takođe bila konstantna, 5 cm. Eksperimenti su realizovani na temperaturi od 20 °C.

REZULTATI I DISKUSIJA

U ovom radu je ispitivana efikasnost separacije ulja različite prirode primenom vlakana poliuretana, PU, i vlakana polietilenteraftalata, PE. Osnovne osobine korišćenih polimernih materijala prikazane su u tabeli 1.

Tabela 1 - Osobine korišćenih polimernih vlakana

Materijal	Poliuretan, PU	Polietilenteraftalat, PE
Gustina kg/m^3	1200	1400
Tačka topljenja °C	310,80	250,68
Dielektrična	3,4	4,55

konstanta		
Prečnik vlakana d_v , μm	50	60

Kako su vlakna polimera elastična sloj formiran od njih je kompresibilan. Prema našim istraživanjima veličina koja adekvatno odražava koliko je sloj sabijen jeste permeabilnost. Eksperimenti su realizovani pri pet različitih permeabilnosti u intervalu od 5,389 do 0,180 10^{-9} m^2 za svaki polimer. Tako se poroznost sloja koja je uslovljena njegovom sabijenosti kretala od 0,97 do 0,85.

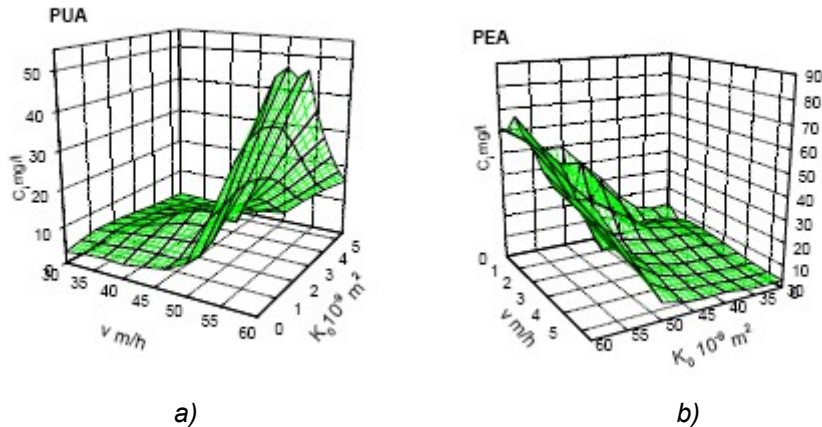
Odabrana ulja koja su korišćena u eksperimentalnom radu su jedna domaća nafta, A, njene dve frakcije, A1 i A4 i jedan blend poluproizvod P1. Neke osobine tih uljnih faza date su u tabeli 2.

Tabela 2 - Osobine ispitivanih ulja

Osobina/uzorak	A	A1	A4	P1
Gustina 20°C kg/m^3	915,5	905,9	918,9	879,0
Viskoznost na 40°C, mPa s	43,350	9,183	168,904	10,316
Neutralizacioni broj, mg KOH/l	1,42	1,13	1,71	0,13
Tačka tečenja °C	-42	-56	-3	+3
Međupovršinski napon, mN/m	18,8	33,8	30,5	32,4
Molska masa kg/kmol	410	150	520	300

Kako je u eksperimentima varirana radna brzina fluida, v , i permeabilnost sloja, K_0 , analiza rezultata je rađena posmatranjem promene koncentracije ulja na izlazu iz uređaja, C_i , u zavisnosti od promene te dve veličine. Korišćeni su 3D dijagrami koji daju mogućnost ne samo uočavanja promena u celom opsegu vrednosti dve promen-

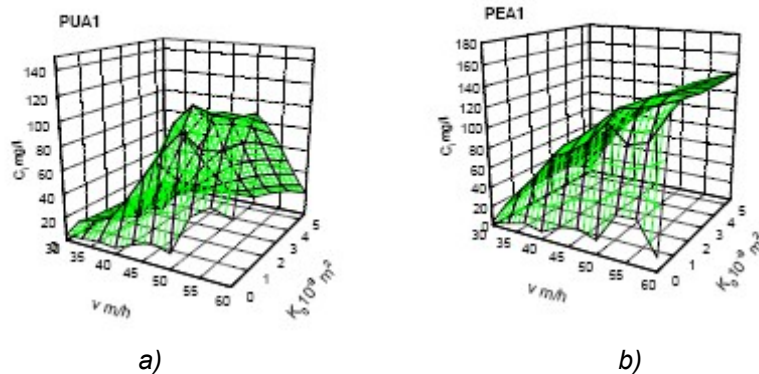
ljive, nego olakšavaju i međusobno poređenje efikasnosti dva korišćena filtarska materijala. Na slici 2 prikazani su 3D dijagrami zavisnosti promene izlazne koncentracije ulja od promene brzine fluida i permeabilnosti sloja i to za sloj poliuretana, PU, slika 2a, i za sloj polietileneraftalata, PE, slika 2b.



Slika 2 - Zavisnost izlance koncentracije ulja A od promene brzine fluida i permeabilnosti sloja a) za sloj vlakana PU b) za sloj vlakana PE.

Kao što se sa dijagrama može konstatovati, oba filtarska materijala pokazuju visoku efikasnost separacije ulja A u oblasti brzina do 45 m/h pri celom ispitivanom opsegu permeabilnosti sloja. Za ovu visoko efikasnu regiju za rad koalescera izlazna koncentracija je niža od 10 mg/l. Pri većim brzinama drastično raste izlazna koncentracija ulja pri svim permeabilnostima, ali najbrže pri srednjim

vrednostima permeabilnosti. Kada je reč o ulju A1 situacija je drastično drugačija kao što se jasno vidi na slici 3. Na slici 3., a), prikazana je zavisnost izlazne koncentracije ulja A1 od brzine fluida i permeabilnosti sloja poliuretana, dok je na slici 3. b) prikazana ista zavisnost ulja A1 ali za materijal polietilenteraftalat.



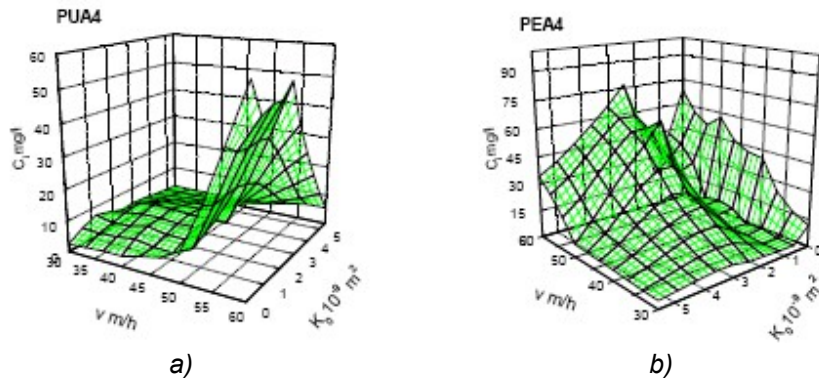
Slika 3 - Zavisnost izlance koncentracije ulja A1 od promene brzine fluida i permeabilnosti sloja a) za sloj vlakana PU b) za sloj vlakana PE.

Lako je uočljivo da za oblast odabranih brzina fluida sloj PU ima usku regiju visoke efikasnosti separacije ulja A1 između 30 i 35 m/h, a da pri većim brzinama nije u mogućnosti da obavi uspešnu separaciju. Pri niskoj i visokoj permeabilnosti sloja i brzinama ispod 50 m/h izlazna koncentracija je takođe niska, ali su to uska područja i ne mogu se birati za rad uređaja. Kada je reč o sloju polietilena

postoji uska oblast niskih izlaznih koncentracija ulja pri skoro svim brzinama ali samo za najnižu permeabilnost sloja. Na osnovu ovih rezultata može se uočiti da priroda ulja drastično utiče na efikasnost separacije. Ulje A1 ima značajno nižu viskoznost od ulja A, niži neutralizacioni broj, veći međupovršinski napon i manju molsku masu.

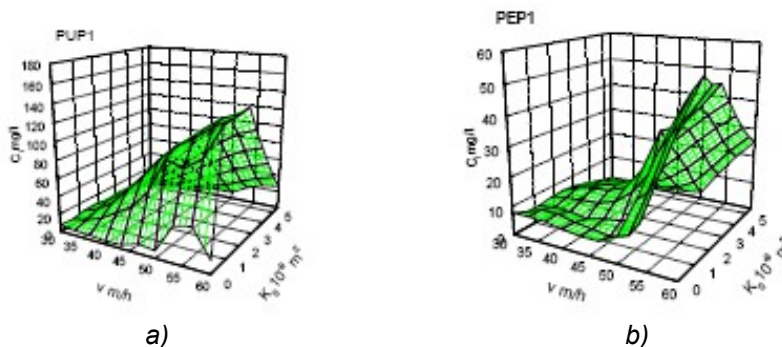
Separacija ulja A4, kao što se sa dijagrama vidi, slika 4, je efikasnija i to primenom oba filtarska materijala. Vidimo da postoje široke oblasti brzina i permeabilnosti sloja u kojima se realizuju niske vrednosti izlazne koncentracije ulja, čak i ispod 10 mg/l. Vrednosti brzina su od 30 do 45 m/h, pa čak i do 50 m/h za sve permeabilnosti sloja. Međutim,

uočljivo je da srednje vrednosti permeabilnosti pokazuju neki porast izlazne koncentracije koje rastu porastom brzine fluida, ovo je naročito uočljivo za sloj PE. Treba istaći da ulje A4 ima najvišu viskoznost, neutralizacioni broj i molsku masu od svih ispitivanih ulja.



Slika 4 - Zavisnost izlaze koncentracije ulja A4 od promene brzine fluida i permeabilnosti sloja a) za sloj vlakana PU b) za sloj vlakana PE.

Četvrti ispitivani uzorak ulja je ulje P1, koje je blend za razliku od predhodna dva ulja koja su frakcije nafte A. Na slici 5. prikazana je efikasnost separacije ulja P1 primenom oba filtarska materijala.

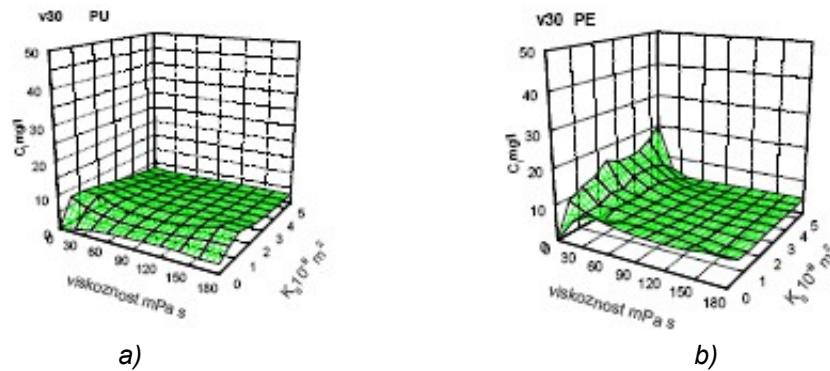


Slika 5 - Zavisnost izlaze koncentracije ulja P1 od promene brzine fluida i permeabilnosti sloja a) za sloj vlakana PU b) za sloj vlakana PE.

Odabrani filtarski materijali pokazuju značajnu međusobnu razliku u efikasnosti separacije jedino pri separaciji ulja P1. Primenom polimera PE kao filtarskog medijuma, proces separacije je visoko efikasan za široki opseg brzina (čak do 50 m/h) i permeabilnosti sloja pri kojima je izlazna koncentracija ulja P1 niža od 10 mg/l. I kod ovog ulja srednje vrednosti permeabilnosti pokazuju blago povećane izlazne koncentracije koje rastu porastom brzine fluida. Kod poliuretana oblast efikasne separacije ulja P1 je izuzetno uska, i nalazi se samo pri brzinama od 30 do 35 m/h. Pojava maksimuma

izlazne koncentracije pri srednjim vrednostima permeabilnosti ovde je drastično izražena i po svom obliku odgovara situaciji kao kod ulja A1.

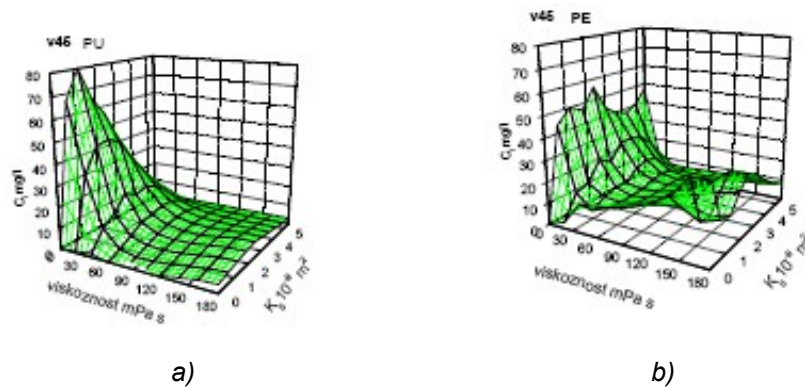
Naša prethodna istraživanja pokazuju da je viskoznost ulja osobina koja najadekvatnije prezentuje njegovo ponašanje kada se radi o separaciji koalescentnom filtracijom [9, 10, 19]. Iz tih razloga prikazali smo zavisnost izlazne koncentracije ulja od njihove viskoznosti i permeabilnosti sloja pri konstantnoj brzini fluida od 30 m/h za oba filtarska materijala, slika 6.



Slika 6 - Zavisnost izlanske koncentracije ispitivanih ulja od njihove viskoznosti i permeabilnosti sloja pri brzini fluida od 30 m/h, a) za sloj vlakana PU b) za sloj vlakana PE.

Možemo konstatovati da pri posmatranoj brzini fluida od 30 m/h sloj poliuretana, PU, efikasno separiše sva ispitivana ulja u celom opsegu permeabilnosti pri čemu je izlazna koncentracija ulja niža od 10 mg/l. Primećuje se da se u oblasti najniže permeabilnosti javlja blagi maksimum izlanske koncentracije koji je odsutan kod separacije

slojem polietilena, PE. Pri istoj brzini fluida materijal PE uspešno separiše sva ulja osim ona sa najnižom viskoznosti, ulja A1 i P1. Kod tih ulja izlazna koncentracija prelazi preko 10 mg/l i to sve više što je permeabilnost sloja veća. Ako poredimo ova dva ispitivana materijala na brzini fluida od 45 m/h situacija je sledeća:



Slika 7 - Zavisnost izlanske koncentracije ispitivanih ulja od njihove viskoznosti i permeabilnosti sloja pri brzini fluida od 45 m/h, a) za sloj vlakana PU b) za sloj vlakana PE.

Kada je brzina fluida visoka, onda je hidrodinamička sila intenzivnija, i tada sloj poliuretana PU pokazuje izrazitu efikasnost separacije ulja visoke viskoznosti, to su ulja A i A4. Sloj polietilena, PE, pri ovoj brzini pokazuje nestabilnost i nižu efikasnost separacije svih ulja nezavisno od njihove viskoznosti. Postoje uske oblasti u kojima je vrednost izlanske koncentracije oko 10 mg/l.

Urađene su jednačine multiregresione analize za oba filtarska materijala. Za materijal PU dobijena je jednačina zavisnosti izlanske koncentracije ulja od njegove viskoznosti, brzine fluida i permeabilnosti sloja koja glasi:

$$C_i \text{ PU} = 2.78397 \cdot 10^{-05} \mu^{-0.41879553} \sqrt{3.292955896} K_0^{-0.09625023}$$

dok je za materijal PE jednačina oblika:

$$C_i \text{ PE} = 6.96112 \cdot 10^{-05} \mu^{-0.18692355} \sqrt{2.98825403} K_0^{-0.08542227}$$

Kod oba materijala je vidljivo da je brzina fluida dominantna veličina koja određuje izlansku koncen-

traciju, iza toga je viskoznost uljne faze, pa zatim permeabilnost sloja.

ZAKLJUČAK

Efikasnost separacije ulja izrazito zavisi od brzine fluida, geometrije sloja, prirode vlakana filtarskog materijala kao i prirode ulja. U tim okolnostima nije jednostavno projektovati koalescer za separaciju ulja. U ovom radu testirana su dva filtarska materijala poliuretan, PU, i polietilenteraftalat visoke gustine, PE, za separaciju četiri ulja različitih osobina. Generalno posmatrano materijal PU je efikasniji za separaciju posmatranih ulja od materijala PE. Uspešnije se separišu ulja više viskoznosti što se može objasniti time da viskoznije ulje postojanije opstaje u zapremini sloja kao zasićena faza koja i dominantno uslovljava koalescenciju i efikasnost separacije.

Zahvalnica

Ovaj rad je urađen uz finasijsku pomoć Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije (projekat br.172022).

REFERENCES

- [1] Spielman, L. A., Separation of finely dispersed liquid-liquid suspensions by flow through fibrous media, Ph. D. Dissertation, University of California, Berkeley, 1968.
- [2] Spielman, L. A., Goren, S. L. *Env. Sci. Technol.*, 1968, 2, 4, 279-287.
- [3] Spielman, L. A., Goren, S. L., *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 1972, 11, 1 66-72.
- [4] Spielman L. A., Goren S. L., *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 1972, 11, 1, 73-83.
- [5] Spielman, L. Goren S. L. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 1970, 62, 10, 11-24.
- [6] Spielman, L. A., Su, Y. P., *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 1977, 16, 2, 272-282.
- [7] Sokolović, S. M.; Šećerov Sokolović, R. M.; Putnik, S. *Env. Technol. Lett.*, 1992, 13(10), 987
- [8] R. Šećerov Sokolović, S. Sokolović, (2004) Effect of the Nature of Different, Polymeric Fibers on Steady-State Bed Coalescence of an Oil-in-Water Emulsion, *Ind. Eng. Chem. Res.* **43**, 6490-6495.
- [9] Šećerov Sokolović R. M., Sokolović S.M, Šević S. N., Mihajlović Đ. S., *Sep. Sci. Technol.* 1996, 31, 2089–2104.
- [10] R. M. Šećerov Sokolović, D. D. Govedarica, D. S. Sokolović, (2010) Separation of oil- in-water emulsion using two coalescers of different geometry, *J. Hazard. Mater.* **175**, 1001–1006.
- [11] Šećerov Sokolović R., Sokolović S., Đoković B., *Ind. Eng. Chem. Res.* 1997, 36, 11, 4949-4953.
- [12] R. Šećerov Sokolović, O. Stanimirović, S. Sokolović, (2003) Uticaj promene nasipne gustine na osobine sloja vlaknastih materijala, *Hem.Ind.* **57** (7-8) 335-340.
- [13] R. Šećerov Sokolović, T. Vulić, S. Sokolović, R. Marinković Nedučin, (2003) Effect of Fibrous Bed Permeability on Steady-State Coalescence, *Ind. Eng. Chem. Res.* **42**, 3098-3102.
- [14] R. Šećerov Sokolović, T. Vulić, S. Sokolović, (2007) Effect of Bed Length on Steady-State Coalescence of Oil-in-Water Emulsion, *Sep. Purif. Technol.* **56**, 79-84.
- [15] Šećerov Sokolović R., Sokolović S. *Chem. Ind.* 1995, 49, 2.
- [16] R. Šećerov Sokolović, T. Vulić, S. Sokolović, (2006) Effect of Fluid Flow Orientation on the Coalescence of Oil Droplets in Steady-State Bed Coalescers *Ind. Eng. Chem. Res.* **45** 3891-3895.
- [17] Šećerov Sokolović R., Sokolović S., Vlašić M., Galešev B., *Voda i sanitarna tehnika*, 1989, 9, 3, 41-44.
- [18] Šećerov Sokolović R., Sokolović S., Šević S., *Hem. Ind.* 1994, 11, 315-318.
- [19] R. Šećerov Sokolović, S. Sokolović, S. Šević, (2009) Oily water treatment using a new steady-state fiber-bed coalescer, *J. Hazard. Mater.* **162** 410–415.
- [20] Šećerov Sokolović R., Sokolović S., *Koalescencija u poroznom sloju-Teorija i praksa*, Tehnološki fakultet, Novi Sad, 1999
- [21] R. Šećerov Sokolović, S. Sokolović, (2004) Višefazni sistemi i porozni sloj, *Hem. Ind.* **58** (2) 49-54.

ABSTRACT

SEPARATION OF DISPESED OIL USING FIBER BED COALESCER

Although coalescers with fibers bed used in the industry for more than half a century, its design still requires experimental work. It is very hard to obtain some lasting relationships and interdependencies. Two-phase flow system (liquid / liquid dispersion) through the porous bed is quite complex and unknown. Fiber bed is a layer of high porosity, up to 98%, disordered structure; it is completely different from the bed of granular material that is still the focus of researchers modeling. Polymer fibers are elastic and their bed can compress provide different geometry. When you are looking to accomplish separation of different oil from waste water efficiency of different polymers can be extremely high for one oil, and low for another. This paper presents some results of the separation of different oils using fibers of different polymers. The experiments were performed in a laboratory device in the horizontal orientation of fluid flow, which in our studies proved the most effective. Model emulsion was prepared in drinking water at room temperature with 500 mg / l of dispersed mineral oil stirring constantly to obtain the average droplet size in the range of 10 μm.

Keywords: oily water, bed coalescer, separation.

Scientific paper

Received for Publication: 11. 07. 2013.

Accepted for Publication: 13. 10. 2013.