

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

212353

(11)

(B1)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

(22) Prihlášené 27 10 78
(21) (PV 6995-78)

(51) Int. Cl.³

C 02 F 11/14
B 01 D 17/04

(40) Zverejnené 15 09 80

(45) Vydané 15 07 84

(75)
Autor vynálezu

TRUBAČ KAROL ing., SVENTEK JÁN ing., SUCHÁNEK VLASTIMIL ing.,
BRAUNSTEINER MICHAL, RÉVUS MILOŠ ing., KOPERNICKÝ IVAN RNDr. ing. CSc.,
BRATISLAVA

(54) Spôsob komplexného spracovania ťažko rozložiteľných slopových emulzií

Vynález sa týka spôsobu komplexného spracovania ťažko rozložiteľných slopových emulzií obsahujúcich produkty z rafinérského a petrochemického spracovania ropy, s premenlivým obsahom vody, mechanických nečistôt, organických a anorganických komponent.

Pri spracovaní ropy odchádzajú do chemickej kanalizácie odpadné vody s meniacimi sa vlastnosťami. Kvalita a chemickofyzikálne vlastnosti odpadných vôd závisia od vlastností látok, ktoré sú vo vode obsiahnuté. Množstvo uhlíkových a organických podielov, ktoré sa dostane do odpadných vôd závisí od spôsobu a hĺbky spracovania ropy. V závodoch s palivárskoolejárskou schémou spracovania to býva viac ako 2 % hmotn. na vstupnú ropu. V petrochemických závodoch do odpadných vôd odchádzajú ešte tiež rôzne petrochemické produkty, podiely z katalytických a deštrukčných procesov ako aj rôzne pomocné chemikálie s alkalickou alebo kyslou povahou, ako sú alkalické roztoky s vysokou podnotou pH, sírník sodný, chlorid hlinitý, kyslé vody z iontomeničova apod. K ďalším znečisťujúcim podielom odpadných vôd patria častice hliny, piesok, rozpustené minerálne soli, rôzne mechanické nečistoty z čistenia zariadení, skladovacích nádrží ako aj granuly polymérov. Aby nedochádzalo k ťažkostiam, je potrebné zásadné oddelenie odpadných vôd z rôznych výrobní a ich čistenie v samostatných okruhoch. Ak sa stretávajú v kanalizačnom zbernom systéme vody s rôznymi fyzikálno-chemickými vlastnosťami a vody s uhlíkovými a organickými podielmi, či už pri nedostatočnom vybudovaní samostatných zberných čistiacich okruhov alebo pri rôznych technologických zarážkach, nábehoch alebo havárijných prepojeniach, dochádza k tvorbe viac alebo menej stabilných emulzií. Zvláštny prípad je, keď vznikajú ťažko rozložiteľné stabilné slopové emulzie. Skladovaním slopových emulzií v nádržiach dochádza k ich starnutiu, k zvyšovaniu stability, v dôsledku čoho majú štruktúrnú viskozitu a nevyhovujúce tokové vlastnosti. Slopové emulzie sa čiastočne spracovávajú rozsádzaním ohrevom v nádržiach. Po niekoľkých dňoch státia sa odpustí spodná vrstva vody a odčerpá sa vrchná

uhlíkovodíková vrstva. Ostáva stredná vrstva slopu, ktorá sa skladuje v nádržkách. Keď vznikajú ťažko rozložiteľné slopové emulzie, separácia za tepla nevedie k požadovanému rozloženiu emulzie. Známe postupy rozloženia emulzie za použitia deemulgátorov ionogenného, neionogenného typu v rôznych oblastiach pH, elektrolytov s polyvalentnými ionmi, adsorpcie iónov, použitia elektrostatického poľa alebo odstredovania, nedávajú uspokojivé výsledky, keďže zastúpenie komponent a látok stabilizujúcich slopové emulzie je premenlivý. Využitie slopových emulzií ako energetického paliva vyžaduje špeciálne upravené spaľovacie zariadenia, keďže slopové emulzie sa od komerčného vykurovacieho oleja líšia vo viacerých základných kvalitatívnych ukazovateľoch. Majú štruktúrnú viskozitu, nevyhovujúce tokové vlastnosti, premenlivý obsah vody a vo vode rozpustených alebo dispergovaných látok a v závislosti od obsahu vody aj premenlivú zníženú výhrevnosť. V skladovacích nádržkách sa nachádzajú v nehomogénnych vrstvách s meniacimi sa vlastnosťami a obsahujú zväčšený obsah mechanických nečistôt, tiež granuly polymérov, ktoré veľkosťou prevyšujú bežné otvory trysiek v olejových horákoch.

Ťažkosti pri spracovaní a využití ťažko rozložiteľných slopových emulzií sa odstraňujú spôsobom podľa vynálezu, ktorého podstata je v tom, že k dosiahnutiu tekutosti slopových emulzií sa emulzia intenzívne zamieša pri teplote 20 až 95 °C a/alebo pridá sa za intenzívneho miešania pri teplote 20 až 95 °C kyselina, ktorá je schopná vytvárať so zásaditými zložkami emulzie vodorozpustné soli v množstve 0,01 až 5 % hmotn., a/alebo kyselina schopná vytvárať kovové mydlá so zásaditými zložkami emulzie v množstve 0,01 až 5 % hmotn., a/alebo látka s dispergačnými vlastnosťami v množstve 0,01 až 3 % hmotn. a s takto modifikovanej emulzie v prípade potreby sa oddelia mechanické nečistoty odstredovaním alebo filtráciou a emulzia sa po homogenizácii spaľuje priamo alebo sa mieša s vykurovacím olejom v hmotnostnom pomere 1:1 až 1:100, alebo sa modifikovaná slopová emulzia po homogenizácii nechá rozdeľovať usadzovaním, pričom vrchná vrstva s prevahou emulzie typu v/o sa vracia do prvotného spracovania ropy, stredná vrstva s prevahou emulzie typu o/v alebo zmesného typu sa spaľuje priamo alebo po zamiešaní s vykurovacím olejom. Spodná vrstva tvorená prevažne vodou sa odpustí do chemicky znečistených odpadných vôd. V modifikácii k dosiahnutiu tekutosti slopových emulzií ako kyselina schopná vytvárať vodorozpustné soli so zásaditými zložkami emulzie sa pridá kyselina sírová, kyselina dusičná, kyselina octová, kyselina citrónová alebo vedľajšie produkty z výroby, ktoré kyselinu obsahujú ako napr. kyslé gudrony alebo ich vzájomná kombinácia. Ako kyselina schopná vytvárať kovové mydlá so zásaditými zložkami emulzie sa pridá kyselina stearová, kyselina palmitová, kyselina olejová, nafténové kyseliny, alkylarylsulfokyseliny alebo technické produkty alebo vedľajšie produkty z výroby, ktoré obsahujú uvedené kyseliny. Ako látka s dispergačnými vlastnosťami sa použije organická soľ viacmocných kationov napr. petrol-sulfonan vápenatý, alebo technické produkty alebo vedľajšie produkty z výroby, ktoré organické soli viacmocných kationov obsahujú alebo ich vzájomná kombinácia. Modifikovaná emulzia sa po homogenizácii mieša s vykurovacím olejom za intenzívneho miešania pri teplote 20 až 95 °C, pričom podiel emulzie typu v/o sa s vykurovacím olejom zmieša, podiel emulzie typu o/v alebo zmesný typ, prípadne nevydelená voda vytvorí s vykurovacím olejom emulzný systém, kde vonkajšiu spojitú fázu tvorí vykurovací olej.

Vynálezom sa dosahuje pokrok v tom, že spôsob umožňuje komplexné spracovanie ťažko rozložiteľných slopov a ich zhodnotenie ako energetického paliva alebo v prvotnom spracovaní ropy. Dosiahne sa odstránenie štruktúrnej viskozity, zlepšenie tekutosti a odstránenie granúl polymérov. Miešaním s vykurovacím olejom získava sa palivo s definovateľným obsahom vody a mechanických nečistôt, ktoré je vhodné pre komerčné spaľovacie zariadenia. Spôsob komplexného spracovania slopových emulzií je variabilný a umožňuje modifikovať rôzne typy slopových emulzií, ktoré sú stabilizované rôznymi alebo kombinovanými látkami s emulgačnými vlastnosťami.

Na vyhodnotenie spôsobu komplexného spracovania ťažko rozložiteľných slopových emulzií použilo sa testovacie laboratórne zariadenie. Vzorok ťažko rozložiteľných slopových emulzií získali sa zo skladovacích nádrží v rafinérsko-petrochemickom závode. Podmienky skúšok umožňovali meniť koncentráciu účinných látok, ich vzájomnú kombináciu, odstránenie hrubých mechanických nečistôt, homogenizáciu, sedimentáciu a miešanie modifikovanej emulzie s vykurovacím olejom ťažkým. Vlastnosti slopových emulzií sú uvedené v tabuľke 1.

Pr í k l a d 1

Emulzia typ A sa intenzívne zamiešala pri teplote 90 °C a za intenzívneho miešania sa pri teplote 90 °C pridala kyselina sírová v množstve 2,5 % hmotn. a roztok petrosulfonátu vápenatého v ľahšej uhľovodíkovej frakcii tak, aby petrosulfonan vápenatý sa pridal v množstve 0,1 % hmotn. Získala sa modifikovaná emulzia s dobrými tokovými vlastnosťami, ktorá sa podrobila filtrácii na odstránenie hrubých mechanických nečistôt a granúl. V ďalšom sa previedlo miešanie s vykurovacím olejom ťažkým v pomere 1:1. Získal sa emulzný koncentrát, kde vonkajšiu spojitú fázu tvoril vykurovací olej, ktorý sa v ďalšom zmiešal s vykurovacím olejom ťažkým v takom pomere, aby sa dodržal obsah vody a mechanických nečistôt maximálne 1 % hmotn. Vlastnosti výsledného paliva sú v tabuľke 2.

Pr í k l a d 2

Emulzia typu B sa zamiešala pri teplote 40 °C a za intenzívneho miešania sa pridala kyselina octová v množstve 1 % hmotn. a technický produkt obsahujúci zmes mastných kyselín rozpustených v ľahšej uhľovodíkovej frakcii v množstve 0,5 % hmotn. a petrosulfonan vápenatý rozpustený v ľahšej uhľovodíkovej frakcii v množstve 0,1 % hmotn. Získal sa homogénny za bežných teplôt dobre čerpateľný materiál, ktorý sa podrobil filtrácii na odstránenie mechanických nečistôt a granúl polymérov. V ďalšom sa previedlo miešanie s vykurovacím olejom ťažkým v pomere 1:1. Emulzný koncentrát sa potom zmieša s vykurovacím olejom v takom pomere, aby vo výslednom palive obsah mechanických nečistôt bol maximálne 1 %. Vlastnosti výsledného paliva sú v tabuľke 2.

Pr í k l a d 3

Emulzia typu C sa zamiešala pri teplote 90 °C a za intenzívneho miešania sa pri teplote 90 °C pridal technický produkt obsahujúci kyselinu steárovú rozpustenú v ľahšej uhľovodíkovej frakcii v množstve 0,5 % hmotn. a petrosulfonan vápenatý rozpustený v ľahšej uhľovodíkovej frakcii v množstve 0,05 % hmotn. Získal sa homogénny dobre čerpateľný materiál, ktorý sa podrobil filtrácii na odstránenie hrubých mechanických nečistôt a granúl polymérov. V ďalšom sa previedlo miešanie s vykurovacím olejom ťažkým. Vlastnosti výsledného paliva sú v tabuľke 2.

Pr í k l a d 4

Emulzia typu A sa zamiešala pri teplote 60 °C a za intenzívneho miešania sa pridal vodný roztok kyseliny citrónovej tak, aby množstvo kyseliny citrónovej bolo 1 % hmotn. a technický produkt obsahujúci mastné kyseliny rozpustený v ľahšej uhľovodíkovej frakcii v množstve 0,5 % hmotn. Získal sa homogénny produkt so zlepšenými tokovými vlastnosťami, ktorý sa podrobil filtrácii na odstránenie granúl polymérov. V ďalšom sa previedlo miešanie s vykurovacím olejom ťažkým. Vlastnosti výsledného paliva sú v tabuľke 2.

Pr í k l a d 5

Emulzia typu B sa podrobila účinku látok ako sú uvedené v príklade 2. Modifikovaná emulzia sa po homogenizácii nechala usadzovať. Po 24 hodinách usadzovania získali sa tri vrstvy emulzie. Na porovnanie účinku rozloženia emulzie použila sa doporučovaná účinná látka na rozpad emulzie NALCO 7721. V tabuľke 3 sú uvedené výsledky získané usadzovaním po 24 hodinách usadzovania. Vrchná vrstva rozdelenej emulzie typu o/v je vhodná na spracovanie v prvotnom spracovaní ropy, stredná vrstva emulzie sa zamiešala s vykurovacím olejom. Spodná vodná vrstva sa odpustila.

Pr í k l a d 6

Emulzia typu A sa intenzívne zamiešala pri teplote 90 °C a pri teplote 90 °C sa pridala kyselina sírová v množstve 4 % hmotn. Získala sa modifikovaná emulzia, ktorá sa podrobila filtrácii na odstránenie hrubých mechanických nečistôt a granúl. V ďalšom sa previedlo miešanie s vykurovacím olejom ako v príklade 5.

Pr í k l a d 7

Emulzia typu C sa zamiešala pri teplote 90 °C a pri teplote 90 °C sa pridal technický produkt obsahujúci alkylarylsulfokyseliny rozpustený v ľahšej uhľovodíkovej frakcii v množstve 0,8 % hmotn. Získala sa modifikovaná emulzia, ktorá sa podrobila filtrácii na odstránenie hrubých mechanických nečistôt a granúl. V ďalšom sa previedlo rozsadzovanie a miešanie s vykurovacím olejom ako v príklade 5.

Pr í k l a d 8

Emulzia typu B sa zamiešala pri teplote 90 °C a pri teplote 90 °C sa pridal petrol-sulfonan vápenatý rozpustený v ľahšej uhľovodíkovej frakcii v množstve 1 % hmotn. Získala sa modifikovaná emulzia, ktorá sa podrobila filtrácii na odstránenie mechanických nečistôt a granúl. V ďalšom sa previedlo rozsádzovanie a miešanie ako v príklade 5.

T a b u l' k a 1

Slopová emulzia typ	Obsah % hmotn.		Vlastnosti
	vody	mechan. nečistoty	
A	48	10,24	Kašovitá konzistencia, nehomogenné vrstvy, zmesný typ emulzie s prevahou o/v
B	50	7,12	Hnedá klkovitá emulzia, štruktúrna viskozita, nehomogenné vrstvy
C	12,3	5,12	Hrubodisperzná emulzia, hodnota pH 6,8

T a b u l' k a 2

Vlastnosti výsledného paliva

Príklad	Viskozita pri 80 °C mm ² /s	Obsah % hmotn.	
		mechanické nečistoty	voda
1	58	0,8	0,9
2	50	0,7	0,9
3	63	0,6	0,9
4	60	0,9	1

T a b u l' k a 3

Výsledky sedimentačnej skúšky

Účinné látky	Obj. % vydelenej vrstvy		
	vrchná	stredná	spodná
NALCO 7721	30	70	0
Príklad 5	38	32	30
Príklad 6	45	37	18
Príklad 7	20	68	12
Príklad 8	15	78	7

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Spôsob komplexného spracovania ťažko rozložiteľných sľopových emulzií obsahujúcich produkty z rafinérského a petrochemického spracovania ropy s obsahom vody 3 až 70 % hmotn., s obsahom mechanických nečistôt 0,5 až 20 % hmotn., vyznačujúci sa tým, že na dosiahnutie tekutosti sa emulzia intenzívne zamieša pri teplote 20 až 95 °C a/alebo pridá sa za intenzívneho miešania pri teplote 20 až 95 °C kyselina, ktorá je schopná vytvárať so zásaditými zložkami emulzie vodorozpuštné soli v množstve 0,01 až 5 % hmotn., a/alebo kyselina, ktorá je schopná vytvárať kovové mydlá so zásaditými zložkami emulzie v množstve 0,01 až 5 % hmotn. a/alebo látka s dispergačnými vlastnosťami v množstve 0,01 až 3 % hmotn. a z takto modifikovanej emulzie v prípade potreby sa oddelia mechanické nečistoty odstreďovaním alebo filtráciou a emulzia sa po homogenizácii spaľuje priamo, alebo sa mieša s vykurovacím olejom v hmotnostnom pomere 1:1 až 1:100.

2. Spôsob podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že modifikovaná emulzia sa po homogenizácii rozdelí usadzovaním, pričom vrchná vrstva s prevahou emulzie typu v/o sa vracia do prvotného spracovania ropy, stredná vrstva s prevahou emulzie typu o/v alebo zmesného typu sa spaľuje priamo alebo po zamiešaní s vykurovacím olejom, spodná vrstva tvorená prevažne vodou sa odpustí do chemicky znečistených odpadných vôd.

3. Spôsob podľa bodu 1 a 2, vyznačujúci sa tým, že ako kyselina schopná vytvárať vodorozpuštné soli so zásaditými zložkami emulzie sa pridá kyselina sírová, kyselina solná, kyselina dusičná, kyselina octová, kyselina citrónová a podobne alebo vedľajšie produkty z výroby, ktoré kyselinu obsahujú ako napríklad kyslé gudróny alebo ich vzájomná kombinácia.

4. Spôsob podľa bodov 1, 2 a 3, vyznačujúci sa tým, že ako kyselina schopná vytvárať kovové mydlá so zásaditými zložkami emulzie sa pridá napríklad kyselina stearová, kyselina palmitová, kyselina olejová, nafténové kyseliny, alkylarylsulfokyseliny alebo technické produkty, ktoré obsahujú masťné kyseliny, nafténové kyseliny, alkylarylsulfokyseliny alebo vedľajšie produkty z výroby, ktoré kyselinu obsahujú alebo ich vzájomná kombinácia.

5. Spôsob podľa bodov 1, 2, 3 a 4, vyznačujúci sa tým, že ako látka s dispergačnými vlastnosťami sa použije organická soľ viacmocných kationov ako napríklad petroilsulfonan vápenatý alebo technické produkty alebo vedľajšie produkty z výroby, ktoré organickú soľ alebo organické soli viacmocných kationov obsahujú alebo ich vzájomná kombinácia.