

O PRZERÓBCE EMULSYI ROPNEJ.

(REFERAT).

Nader aktualny dzisiaj temat porusza krytycznie ze strony technicznej artykuł Dr. St. Pilata i inż. W. Piotrowskiego p. t. „Ueber die Verarbeitung von Rohölemulsion“ w sierpniowym numerze czasopisma „Bergbau u. Hütte“ (1918. str. 261—263). Ponieważ dotyczy on przedmiotu, którym nasza spółka „Metan“ żywo się interesuje, uważamy za stosowne obecnie zreferować powyższy artykuł, przytaczając go niemal dosłownie.

Emulsya ropna, zwana też kałem, towarzysząca występowaniu ropy w licznych szybach Borysławia, a zwłaszcza Tustanowic, była do niedawna a jest częściowo i dzisiaj przykrym materiałem odpadkowym przy procesie dobywania ropy. Obecnej wysokiej koniunkturze handlowej zawdzięczyć należy, że sprawa przeróbki tego materiału, którego produkcję w drohobyckim okręgu górniczym ocenić można na 250 wagonów miesięcznie, stała się przedmiotem technicznej przeróbki.

Występowanie naturalnej emulsyi w ropie należy — wedle zdania prof. Zuber a — przypisać osiągnięciu warstwy bitumicznej, znajdującej się pomiędzy czystą ropą a układającą się poniżej solanką. Szczególnie w emulsye obfitymi okazały się głębokie — do 1300 m sięgające — szyby tustanowickie, położone w sąsiedztwie rzeczki Łoszeni, jak n. p. Luise, Walka, Renata, Wien, obok innych szybów tustanowickich jak: Liliom II, Hermann, Marya, Kate, Zuzia, Jakób i i. Ropa wydobywa się wraz z emulsją, przez podgrzewanie jednak daje się oddzielić od właściwej emulsyi i odpompować. Właściwe rozdzielenie oddzielonej w ten sposób emulsyi na jej składniki jak: olej i solankę wraz z gliną i piaskiem odbywać się musi specjalnie. Widoczne też że ropa może tworzyć mieszaniny z solanką w każdym stosunku różniące się od siebie tak pod względem ilościowym w odniesieniu do zawartości oleju i solanki, jak też jakościowym w odniesieniu do różnej trwałości mieszanin. Daje to podstawę do praktycznego podziału emulsyi ropnych na „ropę zanieczyszczoną wodą“ (emulsye lekkie) i na właściwe emulsye ciężkie.

W toku poniżej przytoczonych badań zauważono charakterystyczną różnicę pomiędzy „ropą zanieczyszczoną wodą“ (verwässerte Rohöle) a pomiędzy właściwymi emulsjami, z których wydzielony olej jest zawsze wybitnie cięższy, niż otrzymany z pierwszego rodzaju mieszanin.

Te obserwacje a zarazem zgodność ich z faktami znanymi z praktyki rafinerijnej, której wiadomo, że najpodatniejszymi do emulgowania się są frakcje wyżej molekularne, pozwalają autorom dopatrzyć się w zjawisku czegoś przypominającego „rozpuszczalność przez dobór“ (auswählende Löslichkeit).

W systematyce Wo. Ostwald a, przedstawionej u P. P. Weimarna¹⁾ należy emulsye ropne uważać za systemy dyspersne o dwu fazach ciekłych, przy których wielkość cząstek wynosi ponad 0.1μ .

W interesującej pracy udowadnia Wo. Ostwald²⁾ istnienie dwóch rodzajów emulsyi systemu dwufazowego n. p. olejowo-wodnego, w których stosunek obu składników jest ten sam.

¹⁾ P. P. Weimarn: Grundzüge der Disperoidchemie s. 8 n.

²⁾ Kolloid-Zeitschrift 6. s. 103 (1910).

Właściwa różnica, będąca w związku z trwałością emulsji polega na tem, że w jednym wypadku woda, w drugim zaś wypadku olej tworzy fazę zamkniętą. Nie jest też wykluczone, że i dwa rodzaje emulsji ropnych z powyższego stanowiska traktować można, uważając łatwo rozdzielającą się emulsię lekką za taką, w której olej jest fazą zamkniętą, woda dyspersyjną, trudno zaś rozdzielającą się emulsię ciężką za taką, przy której zachodzi wypadek odwrotny. Tak jednak przypuszczenie powyższe, jakoteż i tłumaczenie różnym stopniem dyspersji wymagałoby — zdaniem autora — potwierdzenia doświadczalnego.

W dalszej części interesującego artykułu przechodzą autorowie do krytycznego przeglądu metod technicznego rozdzielania emulsji, rozpoczynając od metod przez sączenie.

Do rozdziału trwałych słodkowodnych emulsji, tworzących się z wody kondensacyjnej i oleju cylindrowego używają w Anglii powszechnie metody Perret-Davisa, polegającej na elektrolizie wody kondensacyjnej między elektrodami żelaznymi. Utworzony przy anodzie tlenek żelaza zatrzymuje olej podczas równoczesnego filtrowania, umożliwiając jego regenerację. Rozpatrując krytycznie powyższą metodę udowadnia E. Hatscheck¹⁾, że ma się tutaj do czynienia li tylko z procesem filtrowania przez warstwę rozdrobnionego tlenku żelaza i że równie dobry rezultat osiągnąć można, używając do sączenia węglanu magnezowego, którego ziarenka posiadają średnicę około $1\ \mu$ lub węglanu wapniowego o średnicy ziaren 1 do $2\ \mu$.

Na zasadzie filtrowania polega też metoda inż. L. Dittersdorfa²⁾ polegająca na sączeniu emulsji przez stosunkowo gruby materiał jak ostry piasek, tłuczone szkło i t. p. Działanie takiego materiału polega na rozrywaniu powierzchni poszczególnych kropeł na ostrych krawędziach i ułatwianiu ich zlewania się. Metoda ta znalazła zastosowanie w jednej z nowoczesnych rafinerii galicyjskich w Jaśle.

Metoda Dittersdorfa posiada jednak ograniczony zakres użyteczności, działając korzystnie tylko dla tej części emulsji, która składa się z większych kropeł, nie ułatwiając rozbijania zawiesiny o średnicy mniejszej niż $0,4\ \mu$.

Do specjalnego rodzaju metod rozdziału emulsji zaliczyć należy metody polegające na działaniu czynników chemicznych. Metody te jednak ze zrozumiałych powodów nie mogą wchodzić w rachubę do oczyszczania emulsji surowej ropy. Nie wiadomo też, czy zalecane w swoim czasie przez komitet techniczny w Baku³⁾ użycie kwasu solnego do rozbijania emulsji ropnych znalazło tam zastosowanie praktyczne.

Podstawę rzekomo praktycznie w Ameryce wypróbowanego postępowania Cottrella i Speeda⁴⁾ i Lairda i Raney'a⁵⁾ stanowi działanie wysoko napiętego prądu elektrycznego od 10.000 do 15.000 V. Utworzone pole elektryczne w sferze emulsji ułatwia łączenie się drobnej zawiesiny na większe krople. Nie poparte bliższymi szczegółami doniesienia⁶⁾ wspominają o kosztach oczyszczania emulsji tymi metodami wynoszącymi 0,015 dolara za beczkę.

¹⁾ E. Hatscheck: Journ. soc. Chem. Sud. 27, 538 (1908).

²⁾ Oesterr. Pat. Nr. 2229—11.

³⁾ Njeft. Dieło, 1911, Nr. 14.

⁴⁾ Trans. Am. Inst. Min. Eng. 43, 514.

⁵⁾ Americ. Pat. Nr. 1116299, 1914.

⁶⁾ Bacon and Hamor. The American Petrol-Industry, New-York. 1916, s. 529.

Inne metody posługujące się energią elektryczną próbują działania na drodze elektrolitycznej.

Poza temi metodami przecie najczęściej znajdują zastosowanie metody polegające na ogrzewaniu.

W tym dziale istnieje cały szereg sposobów i urządzeń począwszy od najprymitywniejszych, polegających na prostem wygrzewaniu na drodze bezpośredniej lub pośredniej, z użyciem pary lub bez, w naczyniach otwartych lub zamkniętych, aż do najróżnorodniejszych metod przez destylację emulsyi¹⁾. W naszym przemyśle naftowym znajdowały jednak zastosowanie tylko te pierwsze, nieekonomiczne i nieracjonalne.

Do tej kategorii metod polegających na działaniu energii cieplej zaliczyć należy nową firmę „Metan“ Sp. z o. o. we Lwowie, zgł. pat. austr. Nr. 7706²⁾, która znalazła ostatnio praktyczne zastosowanie na większą skalę przy szybie Renata i na rządowej łapaczce ropnej w Tustanowicach, na rzece Łoszeni.

Ostatnio wymieniona instalacja składa się z kotła o pojemności 40.000 kg, w którym wygrzewa się emulsję 120° do 150° C przy 3—3½ atm. nadwyżki ciśnienia. Rozdział emulsyi następuje przy ciśnieniu 3 atm. w okresie czasu około 5-ciu godzin; pod wyższym ciśnieniem odbywa się ten proces odpowiednio szybciej. Rozdzielenie następuje, praktycznie biorąc, ilościowo. Zawartość oleju w przerabianym materiale waha się od 18 do 25%, tak, że ilość czystego produktu, ze względu na napełnianie kotła, nie przekracza 8.000—10.000 kg. dziennie. Należy zaznaczyć, że przerabia się tam najcięższą i obficie szlamem zanieczyszczoną emulsję, a nie ropę zanieczyszczoną wodą (lekką emulsją).

Celem zapobieżenia przypalaniu się ziemistych osadów na dnie kotła wprowadza się doń pod ciśnieniem przegrzaną parę wodną — w sposób analogiczny jak przy destylacji.

Jak to z przytoczonego opisu Mościckiego i Klinga wynika, następuje rozdzielanie się emulsyi przez ogrzanie do temperatury znacznie wyższej ponad temperaturę wrzenia wody. Samo podniesienie ciśnienia pozostaje bez wpływu, jak tego dowodzi następujące doświadczenie.

100 cm³ emulsyi pozostawiono w zlewce w autoklawie o nadwyżce ciśnienia 5 atm., wywołanej ścieśnieniem powietrzem, przez 2 godziny, przyczem ogrzewano ją do temperatury około 80°. W tych warunkach wydzieliło się około 5% wody. Równoległe doświadczenie na podstawie metody „Metanu“ doprowadziło w tym samym samym czasie do prawie ilościowego wydzielenia się 65% wody.

Uwzględniając wpływ jakościowego składu solanki na rodzaj i trwałość emulsyi poświęcono specjalną uwagę zbadaniu wody:

1. Woda z rzeki Łoszeni powyżej szybów Luisa i Walka przed ujściem kanałów odpływowych tych szybów zawiera 0,108 g pozostałości mineralnej w litrze. Analiza jakościowa wykazała obecność Ca, Mg, Na, Cl, CO₂, i ślady SO₄. Woda jest całkiem przezroczysta i posiada smak przyjemny.

2. Woda z rzeki Łoszeni przed rządową łapaczką wykazała pozostałość mineralną w ilości 14·87 g w litrze, okrągło sto czterdzieści razy więcej niż przed

¹⁾ np. Rosen. E. P. 17954, W. Graaf D. R. P. Nr. 248872, A. A. Melchior. Pat. austr. Nr. 6509 i t. d.; pozatem oryginalny pomysł Busha D. R. P. Nr. 262463; Stone, Americ. Pat. Nr. 1070555, 1913. A. Wilke & Comp. D. R. P. Nr. 248872.

²⁾ por. Prof. Mościcki i Dr. Kling. O wodnych emulsjach olejowych i ich rozdziale. Metan 1, 121 (1917).

szybami Luisa i Walka. Głównymi składnikami pozostałości są chlorki obok małych ilości siarczanów i węglanów.

3. Woda ze stawu zbiornego na łapaczce zawiera 4'35 g pozostałości mineralnych w litrze przy składzie takim samym jak Nr. 2.

4. Woda z kotła ciśnieniowego, którą odpuszcza się po rozdzielaniu, odznacza się znacznie wyższą zawartością soli, wykazując 39'78 g pozostałości solnej w 1 litrze. Skład jakościowy wykazuje: *Na*, *K*, *Ca*, *Mg*, *Cl*, *Br*, *SO₄*, *CO₂* i *HCO₃*. Brom oznaczono ilościowo i znaleziono 0,02 g w 1 litrze.

5. Woda z szybu Luisa wykazuje niezwykle wysoką zawartość 235 g pozostałości solnej w litrze, która składa się głównie z chlorków i węglanów *Ca*, *Mg* i *Na*. Siarczany występują tylko w nieznaczonej ilości. Bromu oznaczonego ilościowo znaleziono 0'01 g w litrze.

Powyższe analizy zgodne z przytoczonymi przez Mościckiego i Klinga¹⁾, odnoszącymi się do solanki wydzielonej z emulsji szybu Mamcia, dają ogólny obraz jakości solanek biorących udział w tworzeniu emulsji, pozwalają też ocenić w jak wybitnym stopniu zanieczyszczają wody szybowe rzeki, do których je odpuszczają.

Jak to już zaznaczono nie można — zdaniem autorów — uznać oleju otrzymanego z prawdziwej emulsji (kału), takiego jak się go produkuje w instalacji rządowej, za identyczny jakościowo z ropą borysławsko-tustanowicką. Potwierdzają to następujące daty:

Próbka z 14. listopada 1917:

ciężar właściwy	0'884
punkt zapłnienia	78° C
punkt krzepnięcia	+ 27'5° C

Próbka z 15. listopada 1917:

lepkość przy 50° C	2'67
ciężar właściwy	0'890
punkt zapłnienia	73° C
punkt krzepnięcia	+ 27° C

Liczne późniejsze analizy potwierdzają powyższe rezultaty i pozwalają stwierdzić wybitną stałość składu tak oczyszczonego materiału. Ze średnich prób z okresu kilku miesięcy zauważono następujące własności:

ciężar właściwy	punkt zapłnienia	punkt krzepnięcia
0'888	107° C	+ 25° C
0'887	93° "	+ 27° "
0'890	105° "	+ 20° "
0'886	100° "	+ 25° "
0'890	99° "	+ 25° "
0'891	99° "	+ 22° "
0'891	100° "	+ 25° "
0'883	99° "	+ 26° "
0'887	106° "	+ 25° "

¹⁾ l. c. str. 124.

Destylacja oleju z kolby Englera wykazała następujący wynik:

Próba oleju z 13. lutego 1918:

ciężar właściwy 0·887 przy 15° C

% objętościowy:

wody	0·30%		
do 200° C	2·2 "	destylat naftowy 0·817 przy 15° C	24·0 g
220° "	4·0 "		
230° "	7·0 "		
240° "	9·5 "		
250° "	11·5 "		
260° "	14·0 "		
270° "	18·5 "		
280° "	22·5 "		
290° "	26·0 "		
300° "	30·0 "		
310° "	32·5 "	olej parafinowy 0·870 przy 15° C	52·2 g
320° "	35·2 "		
330° "	40·5 "		
340° "	44·0 "		
350° "	47·0 "		
360° "	54·0 "		
do koksu	91·5 "		
koks			7·8 g

Zawartość asfaltu tych olejów oznaczono w zwyczajny sposób wielokrotnie na 0·4 do 0·60%.

Podobne wyniki dało badanie oleju otrzymanego metodą „Metanu“ z emulsji szybu Renata w Tustanowicach:

ciężar właściwy	0·897
lepkość przy 50° C	2·78 E ⁰
punkt krzepnięcia	+ 24° C
wody	1·5%

Destylacja wykazała:

oleju świetlnego	18·9%
oleju parafinowego	72·1%
koksu	4·8%

Zawartość parafiny oznaczono metodą Holdego na 11·75%.

W zestawieniu można orzec, że nawet ciężkie emulsje borysławsko-tustanowickiego okręgu naftowego można rozdzielić praktycznie ilościowo na olej, wodę i składniki ziemiste¹⁾. Dokonano tego na rządowej łapaczce na rzece Łoszeni w Tustanowicach na podstawie systemu „Metanu“ Sp. z. o. o. we Lwowie.

Przedyskutowano kilka metod służących do rozdzielania emulsji olejowo-wodnych, opisano sposób pracy rządowych instalacji i podano analizy uzyskanego w ten sposób oleju i solanki.

Dr. Kazimierz Kling.

1) por. C. Engler: Das Erdöl, Bd. I. s. 491.