

8º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

INFLUÊNCIA DO TEOR DE ÁGUA, TEMPERATURA E TAMANHO MÉDIO DA GOTA NA VELOCIDADE DE SEDIMENTAÇÃO DE EMULSÕES DO TIPO ÁGUA-EM-ÓLEO

AUTORES:

Walisson de Jesus Souza¹, Katilla Monique Costa Santos¹, Arley Alles Cruz¹, Elton Franceschi¹, Claudio Dariva¹, Alexandre Ferreira Santos² e Cesar Costapinto Santana¹

INSTITUIÇÃO:

¹Núcleo de Estudos em Sistemas Coloidais, ITP, PEP, Universidade Tiradentes (UNIT), NUESC/ITP/UNIT, Avenida Murilo Dantas 300, Aracaju, 49032-490, Sergipe - SE, Brasil.

E-mail: walissonjsouza@hotmail.com

²Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba - PR, 81.531-990, Brasil.

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 8º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás - 8º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás - ABPG, no período de 20 a 22 de outubro de 2015, em Curitiba/PR. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 8º PDPETRO.

INFLUÊNCIA DO TEOR DE ÁGUA, TEMPERATURA E TAMANHO MÉDIO DA GOTA NA VELOCIDADE DE SEDIMENTAÇÃO DE EMULSÕES DO TIPO ÁGUA-EM-ÓLEO

Abstract

Water-in-oil (W/O) emulsions are complex mixtures generally found in crude oil production in reservoirs and processing equipment. Sedimentation studies of water-oil emulsions enable the analysis of the fluid dynamic behavior concerning separation of this system composed of two immiscible liquids. Gravitational settling was evaluated in this article for a model emulsion system consisting of water and a Brazilian crude oil diluted in a clear mineral oil as organic phase. The effects of water content and temperature were considered in the study of sedimentation velocity of water-oil emulsions. Water contents between 10% and 50 % and temperatures of 25, 40 and 60°C were evaluated, and a Richardson-Zaki type correlation was obtained to calculate settling velocities as a function of the process variables investigated. Water contents and average droplet sizes were monitored at different levels in the settling equipment, thus enabling identification of the effect of these variables on the phenomena of sedimentation and coalescence of the emulsions studied. The results showed that the emulsion stability during sedimentation was governed by the emulsion water content, which yielded high settling velocities at low water contents, even when very small droplets were present. A quantitative analysis of the combined effects of drop size and droplet concentration supports the conclusion that a stronger effect is produced by the higher concentration of particles, compared with the relatively smaller effect of increasing the size of the droplets.

Keywords: Water-in-oil emulsions; Stability; Settling velocity; Water-oil separators.

Introdução

Um dos problemas especiais na indústria do petróleo é a formação de emulsões água/óleo nos vasos separadores gravitacionais. Além de causar problemas com o controle de nível, o acúmulo de emulsão diminui o tempo de retenção efetivo, resultando em uma redução na eficiência do processo. Nesse sentido, o acompanhamento da posição da interface óleo/água ao longo do tempo é fundamental do ponto de vista operacional. Além de melhorar a eficiência de separação, evita o derramamento acidental de água oleosa no solo terrestre ou marítimo. As emulsões podem ser classificadas, dependendo dos líquidos que forma a fase contínua em dois tipos, no qual são: as emulsões óleo em água (O/A), onde as gotas de óleos estão dispersas na água e conhecidas como emulsões inversas e emulsões água em óleo (A/O), no qual as gotas de água estão dispersas no óleo (Schramm, 2005).

A separação de sistemas contendo duas fases, incluindo líquidos dispersos e contínuo é um grande desafio em tecnologias avançadas com a utilização de equipamentos eficientes, onde a distribuição do tamanho de gota (DTG) esteja entre 1-50µm (Orciuch *et al.*, 2012). Nesse sentido, a estabilidade de uma emulsão pode ser explicada através da sua condição física dos componentes e sua terminologia utilizada. Existem quatro termos importantes no processo de estabilização, os quais são: sedimentação, espessamento, floculação e coalescência (Myers, 1999).

De acordo com Petsev (2004), a floculação ocorre quando as gotas se aproximam e formam agregados, devido a uma fraca energia de interação. Estes agregados podem ser compactos ou pode ser uma estrutura espalhada. No entanto, as gotas permanecem separadas por uma película fina. Já sedimentação pode ocorrer antes da floculação ou após a coalescência. De acordo com a literatura, a força que governa a sedimentação é regida pela lei de Stokes (Stokes, 1851), referente a um sistema sólido-líquido, no qual se considera uma partícula sólida em um líquido, onde a velocidade terminal (V_{STOKES}) de sedimentação é dada pela equação 1 a seguir:

$$V_{\text{STOKES}} = \frac{d^2(\rho_d - \rho_c)g}{18\mu_c} \quad \text{Eq.(1)}$$

Onde d é o diâmetro da gota (m), $\rho_d - \rho_c$ são respectivamente as massas específicas das fases dispersas e contínua (kg/m^3), g a aceleração da gravidade (m/s^2) e μ_c é a viscosidade dinâmica da fase contínua (Pa.s) (Frising *et al.*, 2008). A literatura apresenta uma correção à lei de Stokes, chamada de equação de Hadamard e Rybczynski (Hadamard, 1911; Rybczynski, 1911), referente a um sistema líquido-líquido, no qual se considera a sedimentação de uma gota em um líquido, onde a velocidade terminal (V_{HR}) de sedimentação é dada pela equação 2 a seguir:

$$V_{\text{HR}} = \frac{d^2(\rho_d - \rho_c)g}{18\mu_c} \frac{1+k}{1+\frac{2}{3}k} \quad \text{Eq.(2)}$$

Onde d é o diâmetro da gota, $\rho_d - \rho_c$ são respectivamente as massas específicas das fases dispersa e contínua, g a aceleração da gravidade e μ_c é a viscosidade dinâmica da fase contínua e k é a razão da viscosidade da fase contínua pela viscosidade da fase dispersa. Para $k = \infty$, temos gotas de gás dispersa em um líquido e para $k = 0$, temos uma partícula sólida dispersa em um líquido (Frising *et al.*, 2008). A literatura também destaca a aplicação da equação de Richardson e Zaki (Richardson e Zaki, 1954), considerando ainda a concentração do sistema, onde a velocidade terminal (V_{RZ}) de sedimentação é dada pela equação 3 a seguir:

$$V_{\text{RZ}} = V_{\text{STOKES}} (1 - \phi)^n \quad \text{Eq.(3)}$$

Onde ϕ é a fração volumétrica da fase dispersa e n é a constante experimental num intervalo entre 2,3 e 5 (Frising *et al.*, 2008). O aspecto fluidodinâmico da sedimentação das gotas é uma parte importante da separação, porém é influenciada também por fenômenos físico-químicos do sistema (Frising *et al.*, 2008). Por exemplo, a correção de Hadamard e Rybczynski em relação à Stokes não leva em conta camadas de tensoativos adsorvidos na superfície da gota o faz com a interface se torne mais rígida, além do fenômeno de coalescência que altera o tamanho das gotas (Hunter, 1986). Por fim, a coalescência é caracterizada pela ruptura do filme interfacial e a fusão das gotas em outra de maior tamanho e peso (Tansel e Sevimoglu, 2006).

Assim, o presente trabalho visa contribuir para o monitoramento do processo de separação de emulsões água/óleo em vasos separadores verticais, através da aferição da posição da interface óleo/água em função do tempo, de forma a melhorar a previsão da separação água e óleo e, consequentemente, a performance dos separadores.

Metodologia

Um emulsão modelo foi estudado neste trabalho. A fase orgânica foi um petróleo Brasileiro (1%) diluído em um óleo mineral. A viscosidade dinâmica e a densidade à 25°C da fase orgânica foram 2,65 mPa.s e 0,83 g/cm³, respectivamente. A fase aquosa foi usada água destilada. Tal petróleo é classificado como um petróleo leve e contemplado pela caracterização SARA: saturados (47,2% wt), aromáticos (26,9% wt), resinas (23,1% wt), e asfaltenos (2,77% wt). As emulsões foram homogeneizadas por 5 minutos à uma rotação de 17500 rpm, usando o homogeneizador Ultra-Turrax T-25 composta pela ferramenta de dispersão S24-25G (IKA). O volume total das emulsões preparadas foram de 1,6 litros. As emulsões modelo eram transferidas rapidamente para o vaso separador cilíndrico na posição vertical, com dimensões internas de 110 x 30 x 380 mm. O vaso separador é

equipado com 6 pontos de coletas das amostras. Os pontos de coletas foram feitas nas alturas de 4 cm, 13 cm e 22 cm, correspondentes ao vaso separador e, foram analisadas os teores de água e os tamanho médio das gotas.

As aferições da altura do óleo/emulsão foram em intervalos de 5 minutos e a partir de 30 minutos, observou-se a cada 10 minutos. A cada teste realizado foram recolhidas amostras das emulsões utilizando uma seringa em diferentes alturas (aproximadamente 4 cm, 13 cm e 22 cm), para todos teores de água e nas temperaturas de 25, 40 e 60°C com intervalos de 20 minutos a 120 minutos. Essas amostras recolhidas foram utilizadas para determinar o teor de água e a distribuição do tamanho médio das gotas presente na emulsão em função do tempo. As emulsões sintetizadas possuíam teores de água entre 10%-50% e o diâmetro médio volumétrico variou entre 3,3 μm e 44 μm , respectivamente.

No presente estudo, foram contados aproximadamente 800 gotas para cada teste realizado. Utiliza-se essas informações do diâmetro das gotas de cada imagem, onde a medida é obtida através do software do equipamento. Em seguida, exporta-se a planilha gerada com o valor de cada medida para software Microsoft Excel®. Calcula-se o diâmetro médio volumétrico das gotas, $D(4,3)$ utilizando o Fortran 2.0, o qual corresponde ao diâmetro da esfera que possui o mesmo volume médio das partículas constituintes do sistema. A viscosidade dinâmica da fase orgânica à temperaturas distintas foram determinadas em um reômetro (Physical Reolab MCR 301, Anton Paar). A densidade da fase orgânica como função da temperatura foi medida usando um densímetro automático, de modelo DMA 4500M (Anton Paar). O teor de água foi determinado usando um titulador via método Karl Fischer (KF), usando uma mistura de metanol e clorofórmio (20% v/v).

Resultados e Discussão

A temperatura experimental é uma variável muito importante, isto porque aplicação do tratamento térmico pode acelerar o processo de separação de emulsões água-óleo devido à diminuição da fase contínua (conforme as Eq. 2 e 3), contribuindo na atuação dos mecanismos de sedimentação e coalescência entre as gotas. A Figura 1 apresenta as aferições da posição das interfaces óleo/emulsão ao longo do tempo para os teores de água entre 10% e 50%, nas temperatura de 25, 40 e 60°C. Observa-se que com o incremento da temperatura houve uma oscilação significativa no sistema, principalmente para teores de água abaixo de 30%, indicando que houve sedimentação de gotas ao longo do vaso separador. Em contraste, para teores de água de 40 e 50% apresentaram uma leve oscilação, provalmente pela baixíssimas taxas de sedimentação e coalescência entre as gotas. A Figura 1 ainda mostra que para teores de água acima de 30% a emulsão, apresentou-se uma alta estabilidade mesmo quando aplicados ao tratamento térmico.

Para o teor de água total e temperatura fixa, os valores médios do teor de água com três posições diferentes (pela ação da gravidade) produz perfis aproximados de teor de água em função do tempo (Figura 2 e 4). Estes perfis ajudam na interpretação da cinética de sedimentação durante o processo de separação. Como já descrito anteriormente, o teor de água desempenha um papel importante nos resultados de sedimentação. Como previsto pela correlação de Richardson-Zaki, as altas taxas de velocidade de sedimentação são dadas para baixos teores de água. Para verificar como o teor de água evolui em função do tempo de sedimentação e do espaço, os perfis de sedimentação foram plotados em gráficos 3D, considerando o tempo e a posição do vaso separador. Para ilustrar o comportamento da sedimentação, a análise foi realizada em dois casos em que as taxas de sedimentação são significativos no sistema: em emulsões com teor de água inicial de 10% e 20%.

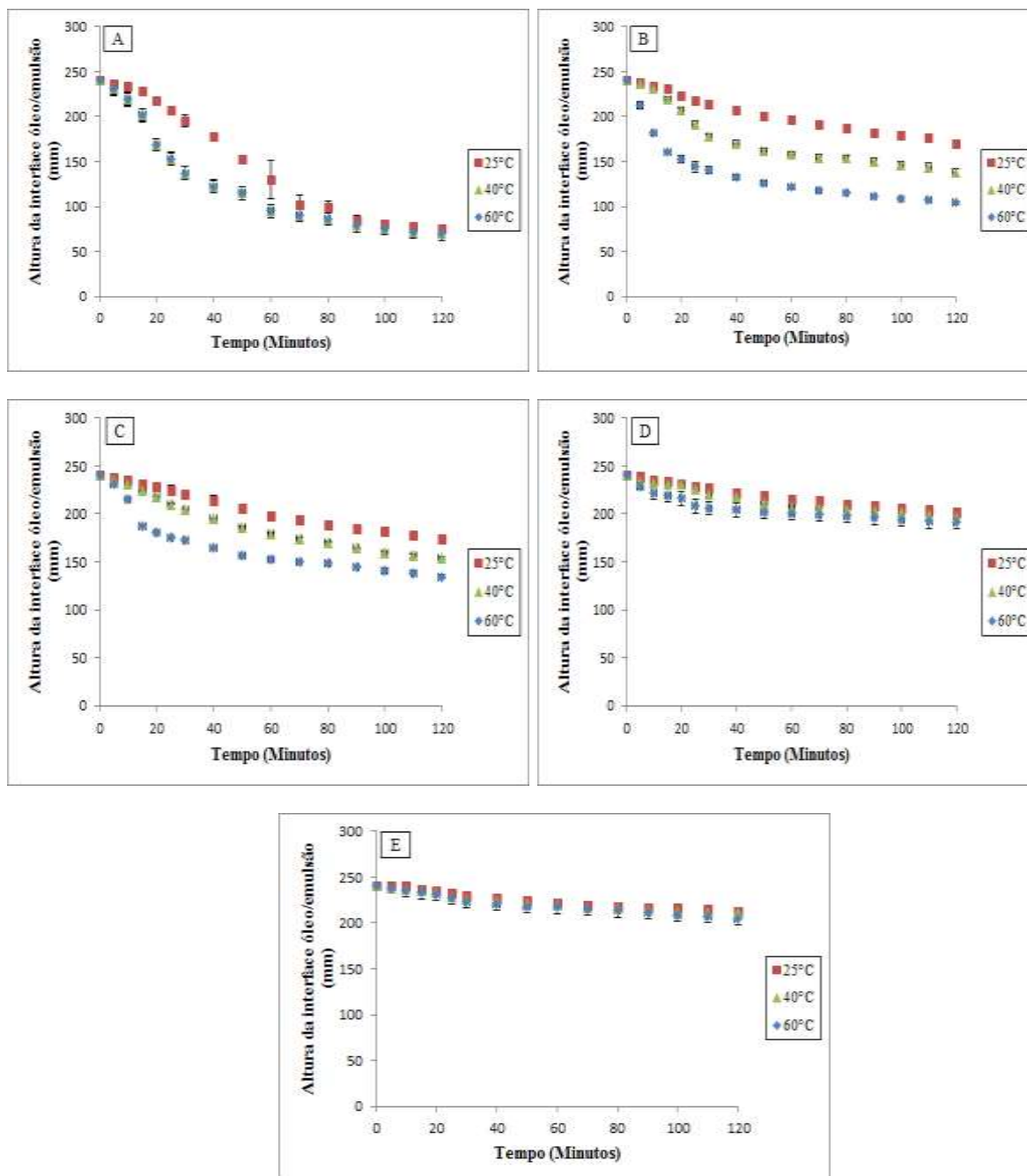


Figura 1: Acompanhamento das alturas da interface óleo/emulsão da emulsão ao longo do tempo para diferentes teores de água nas temperaturas experimental de 25, 40 e 60°C. A) teor de água de 10%, B) teor de água de 20%, C) teor de água de 30%, D) teor de água de 40% e E) teor de água de 50%.

A Figura 2 mostra os perfis de sedimentação de emulsões A/O com teor de água inicial de 10%, a temperatura diferentes. De acordo com estes perfis, as gotas de água se acumulam no fundo do separador ao longo do tempo. A temperatura baixa (Figura 2A), o processo de sedimentação é lento, e as gotas de água acumulando-se no meio de separador. Nesta posição, a coalescência entre as gotas é provável que aconteça (isto será evidente para a Figura 3A). Por outro lado, a altas temperaturas (Figura 2B e 2C), a acumulação de água na parte inferior ocorre rapidamente, de tal forma que não existe qualquer acumulação significativa de água no meio do separador, a ausência de coalescência (novamente, neste ponto será bem claro, olhando para Figura 3B e 3C). Nas temperatura mais elevadas, as gotas tendem a acumular-se rapidamente do topo para base do separador devido as baixas taxas de coalescência binária presente no meio do vaso separador. Como consequência, os perfis de sedimentação de emulsão A/O no topo e no meio do separador devem ser similares.

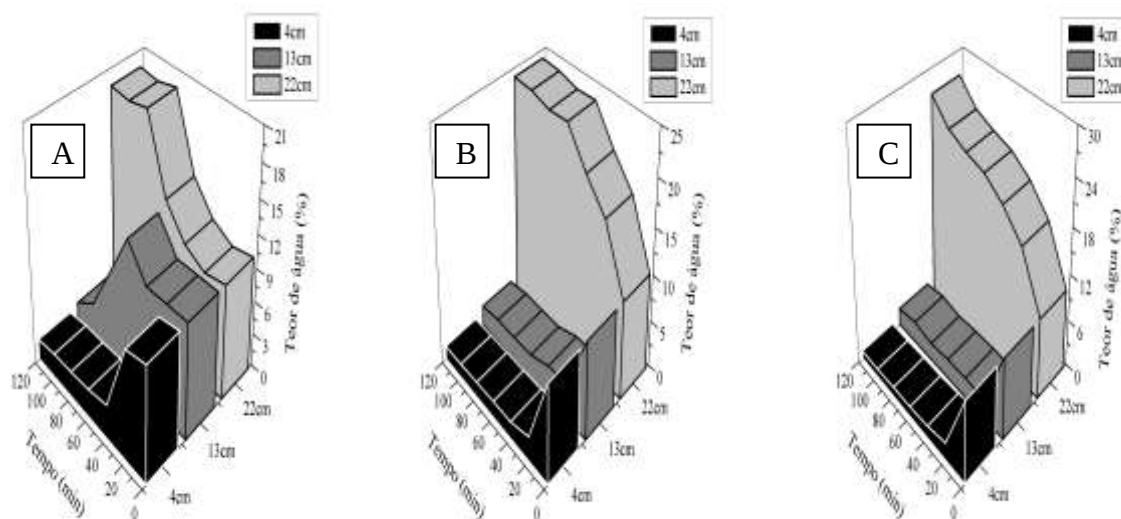


Figura 2: Perfis de sedimentação para emulsão com teor de água de 10% em função do tempo e da posição (pontos de coletas das amostras) nas temperaturas de 25°C (A), 40°C (B) e 60°C (C).

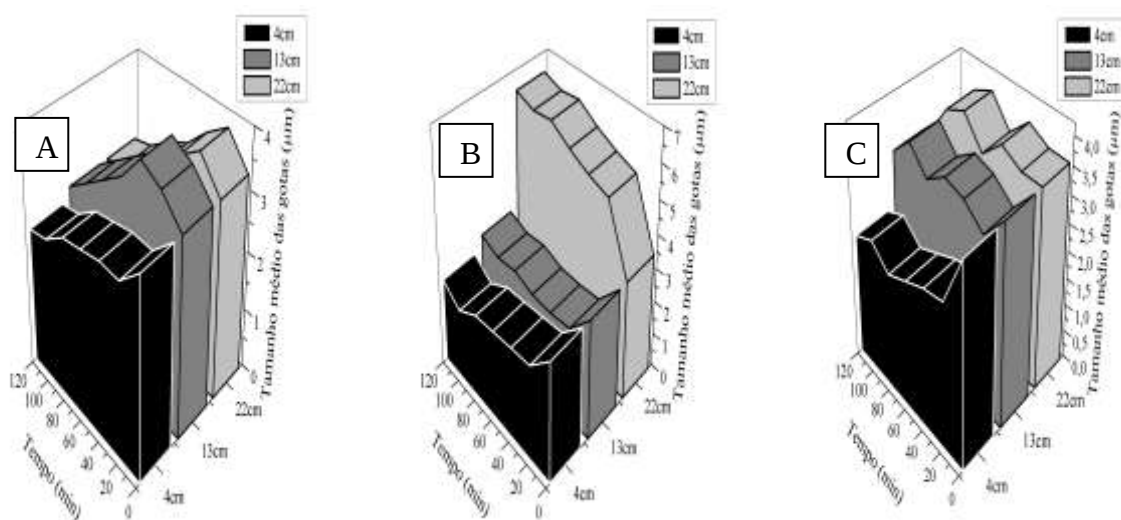


Figura 3: Perfis de sedimentação para emulsão com o tamanho médio das gotas para um teor de água de 10% em função do tempo e da posição (pontos de coletas das amostras) nas temperaturas de 25°C (A), 40°C (B) e 60°C (C).

A Figura 4 apresenta os perfis de sedimentação de emulsões com teor de água inicial de 20%. Como esperado, a sedimentação de água é um processo lento à baixa temperatura (Figura 4A), e o teor de água na parte superior do separador permanece praticamente inalterada em função do tempo (80 minutos). Por outro lado, o acréscimo da temperatura até 40 e 60°C, as gotas de água apresentaram uma sedimentação rápida e, em seguida, a parte superior permaneceu em pequena quantidade de água (Figura 4A e 4C). Além disso, a partir destas Figuras, a altas temperaturas, pode-se notar que a água acumulava-se no meio do separador, o que indica que a coalescência entre as gotas desempenha um papel importante, e em seguida, as gotas podem depositar-se na parte inferior. Os perfis de sedimentação para o tamanho médio das gotas de água com teores de água inicial de 20%, pode ser visto na Figura 5. Nota-se que na Figura 5A, que os tamanhos médios das gotas no início e meio do separador permaneceram constantes durante os primeiros 80 minutos, isto na temperatura de 25°C.

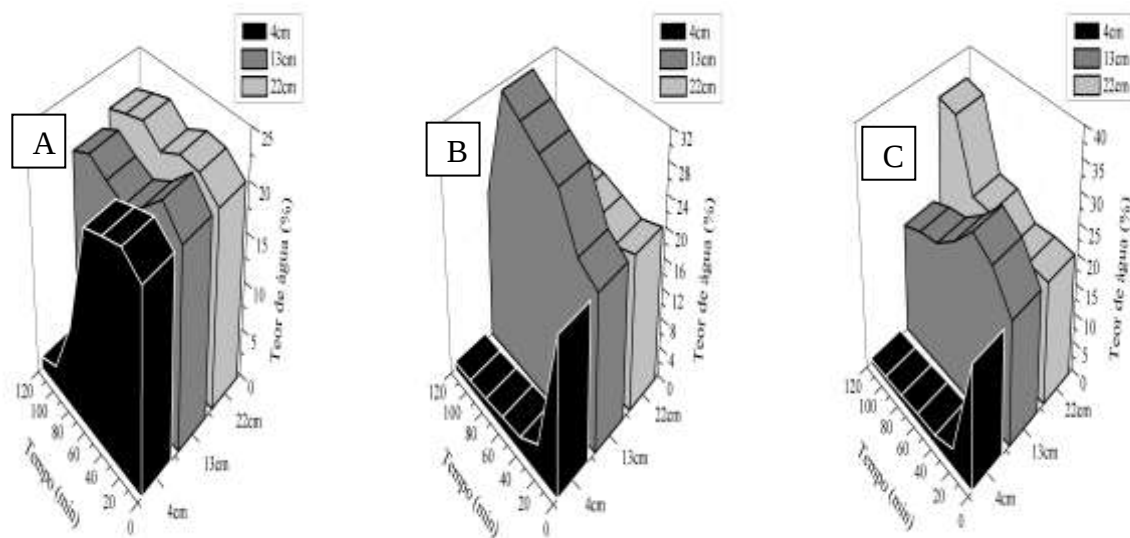


Figura 4: Perfis de sedimentação para emulsão com teor de água de 20% em função do tempo e da posição (pontos de coletas das amostras) nas temperaturas de 25°C (A), 40°C (B) e 60°C (C).

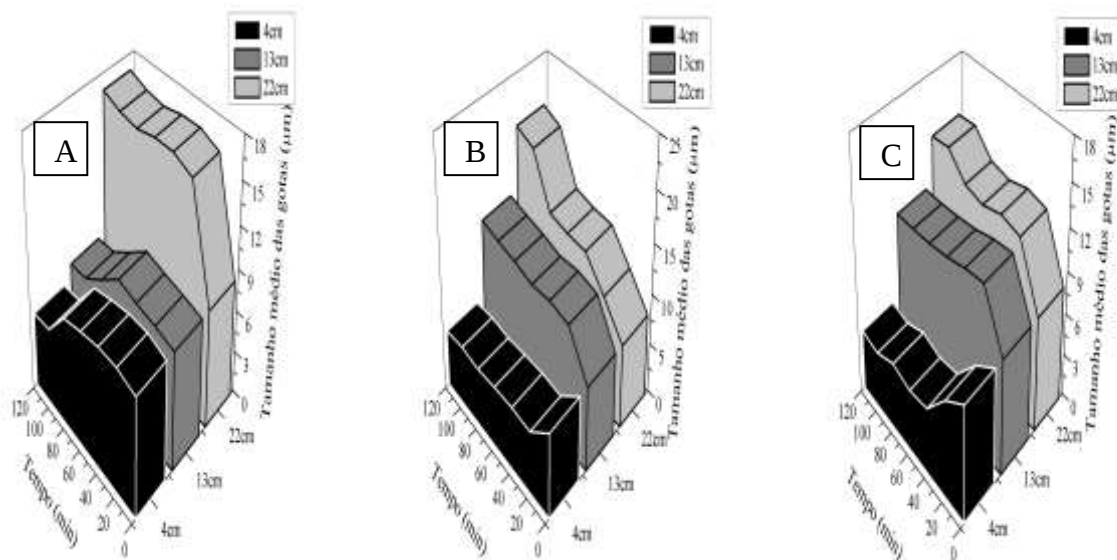


Figura 5: Perfis de sedimentação para emulsão com o tamanho médio das gotas para um teor de 20% em função do tempo e da posição (pontos de coletas das amostras) nas temperaturas de 25°C (A), 40°C (B) e 60°C (C).

Além disso, um aumento significativo dos tamanhos médio das gotas ocorreu quando as gotas de água sedimentavam do meio para o fundo do separador, revelando que as gotas de água sedimentam com uma velocidade controlada em função do tempo. Por outro lado, para os testes com temperatura de 40 e 60°C, a população de gotas (para vários tamanhos) podem ser observados a partir do topo para o fundo do recipiente. Estes resultados estão de acordo com a correlação Richardson-Zaki, que leva em conta o forte efeito do conteúdo de água na velocidade de sedimentação.

Conclusões

A velocidade de sedimentação de emulsões de óleo-água foi analisado experimentalmente, como uma função do teor de água e de tamanhos de gotas. Foram avaliados os conteúdos de água entre 10% e 50% e temperaturas compreendidas entre 25°C a 60°C. Um tipo de correlação Richardson-Zaki foi usada para calcular as velocidades de sedimentação, como uma função da fracção de volume de água. Distribuições de tamanho de gotas em diferentes posições e os tempos foram utilizados para estudar os fenômenos da sedimentação e coalescência. Os resultados demonstraram que o efeito mais forte é produzida por uma concentração maior de partículas, em comparação com o efeito relativamente menor do tamanho médio das gotículas. Além disso, a maior estabilidade das emulsões foi concentrada em boa concordância com as baixas velocidades de sedimentação, assim como previstos pela correlação Richardson-Zaki, que foi capaz de descrever os resultados experimentais obtidos. Por fim, estes resultados são úteis para o dimensionamento e escalonamentos de vasos separadores verticais de emulsões de petróleo.

Agradecimentos

Agradecemos a Universidade Tiradentes, a Fundação de Apoio à Pesquisa e à Inovação Tecnológica do Estado de Sergipe (FAPITEC/SE), CAPES e a Petrobras.

Referências Bibliográficas

- Frising, T.; Noïk, C.; Dalmazzone, C.; Peysson, Y.; Palermo, T. Contribution of the Sedimentation and Coalescence Mechanisms to the Separation of Concentrated Water-in-Oil Emulsions, *Journal of Dispersion Science and Technology*, 29, p. 827-834, 2008.
- Hadamard, J. S. C., Mouvement permanent lent d'une sphère liquide et visqueuse dans un liquide visqueux. *Hebd. Séanc. Acad. Sci.*, 152, 17351738 (1911). (In French).
- Hunter, R. J. **Foundations of Colloid Science**, Cap. 3, p.137, Oxford Science Publications, 1986.
- Myers, D. **Surfaces, Interfaces, and Colloids: Principles and Applications**, Second Edition. Copyright _ 1999 John Wiley & Sons, Inc. ISBNs: 0-471-33060-4 (Hardback); 0-471-23499-0 (Electronic).
- Orciuch, W.; Makowski, L.; Moskal, A.; Gradon, L. Evolution of the droplet size during a two-phase flow through a porous media: Population balance studies, *Chemical Engineering Science*, 68, p. 227-235, 2012.
- Petsev, D. N. **Theory of Emulsion Flocculation**, Cap.8, p.313-350, 2004.
- Richardson, J. F and Zaki, W, N, Sedimentation and Fluidisation. Part 1., *Trans. Inst. Chem. Eng.*, 32, p. 35-53, 1954.
- Rybczynski, W. Ueber die Fortschreitende Bewegung Einer Fluessigen Kugel in Einem Zachen Medium, *Bull. Acad. Sci. Cracovie, A.*, p. 40-46, 1911.
- Schramm, L. L. **Emulsions, Foams, and Suspensions: Fundamentals and Applications**. Weinheim: Wiley VCH, 2005.
- Stokes, G. G., On the effect of the internal friction of fluids on the motion of pendulums. *Philos. Mag.*, 1, 337-339 (1851).
- Tansel, B. and Sevimoglu, O. Coalescence and Size Distribution Characteristics Oil Droplets Attached on Flocs after Coagulation, *Water, Air and Soil Pollution*, 169, p. 293-302, 2006.