RECOVERY OF LIGHT COMPONENTS FROM API SEPARATOR SLUDGE

Ms. Kraumas Supaphol

A Thesis Submitted in Partial Fulfilment of the Requirements
for the Degree of Master of Science
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University
in Academic Partnership with
Case Western Reserve University, The University of Michigan,
The University of Oklahoma, and Institut Français du Pétrole
2004

ISBN 974-9651-08-1

I 21618781

Thesis Title: Recovery of Light Components from API Separator Sludge

By: Ms. Kraumas Supaphol

Program: Petroleum Technology

Thesis Advisors: Asst. Prof. Pramoch Rangsunvigit
Asst. Prof. Vissanu Meeyoo
Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon
Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan
Dr. Chatvalee Kalambaheti

Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Master of Science.

....College Director
(Assoc. Prof. Kunchana Bunyakiat)

Thesis Committee:

.... (Asst. Prof. Pramoch Rangsunvigit)

.... (Asst. Prof. Vissanu Meeyoo)

.... (Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon)

.... (Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan)

.... (Dr. Chatvalee Kalambaheti)

.... (Dr. Kitipat Siemanond)

ABSTRACT

4573005063: PETROLEUM TECHNOLOGY PROGRAM
Kraumas Supaphol: Recovery of Light Components from API Separator Sludge
Thesis's advisors: Asst. Prof. Pramoch Rangsunvigit, Asst. Prof. Vissanu Meeyoo, Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon, Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan, and Dr. Chatvalee Kalambaheti, 64 pp. ISBN 974-9651-08-1
Keywords: API separator sludge / Oil recovery / Chemical treatment / pyrolysis Flotation

API separator sludge is usually present in wastewater treatment plants of refineries. It can be treated by chemical process to recover the light oil from the sludge prior to pyrolysis. In this work, the light components were recovered from the sludge by using different chemicals i.e., surfactants, electrolytes, coagulants and flocculants. The sludge was then pyrolized by TGA to study the pyrolysis behavior. It was found that the maximum oil recoveries, 62-64%, could be obtained at the optimum conditions which were 5000 ppm of surfactant with saturated NaCl and operating temperature of 30 and 40°C for Empilan KB-7 and Empilan NP-9, respectively. However, this system requires very high concentration of surfactant and electrolyte which resulted in the economic drawback and corrosion problems. On the other hand, the use of ferric salt and polyelectrolyte together with flotation technique provided higher oil recovery efficiency. The optimum ferric chloride dosage at pH 9 was 50 mg/l which provided 84% oil recovery. However, the performance of ferric chloride depended on pH of the solution and this process required the pH adjustment. The use of polyelectrolyte together with flotation technique was more preferable because the maximum recovery, 90-99.7%, could be achieved at very low concentration of polyelectrolyte without the pH adjustment. The optimum dosages were approximately 5-20 mg/l of polyacrylamide. The TGA results showed that the treated sludge provided less volatile compounds than the original sludge but its pyrolysis behavior did not significantly change compared to the original one. This

indicated that the large fraction of oil was removed during the chemical treatment process. Moreover, the kinetic model of pseudo bi-component provided a good fit to the experimental data of the original and treated sludge.

บทคัดย่อ

เครือมาส สุภาผล: การแยกองค์ประกอบเบาออกจากกากตะกอนน้ำมันจากบ่อแยก API เพื่อนำกลับมาใช้ใหม่ (Recovery of Light Components from API Separator Sludge) อ. ที่ปรึกษา: ผศ. ปราโมช รังสรรค์วิจิตร ผศ. วิษณุ มีอยู่ รศ. ธีรศักดิ์ ฤกษ์สมบูรณ์ ผศ. บุนยรัชต์ กิติยานันท์ และ ดร. ชัชวลี กะลัมพะเหติ 64 หน้า ISBN 974-9651-08-1

กากตะกอนน้ำมันจากบ่อแยก API เป็นของเสียที่สามารถพบได้ทั่วไปในโรงบำบัดน้ำเสียของโรงกลั่นน้ำมัน กากตะกอนเหล่านี้สามารถบำบัดได้ด้วยกระบวนการทางเคมีซึ่งสามารถแยกน้ำมันเบาๆ ออกจากกากตะกอนน้ำมันก่อนการบำบัดด้วยกระบวนการไพโรไลซีส ในงานวิจัยนี้องค์ประกอบเบาถูกแยกออกจากกากตะกอนน้ำมันได้โดยใช้สารเคมี ชนิดต่างๆ คือ สารลดแรงตึงผิว อิเลคโทรไลต์ และสารช่วยตกตะกอนจำพวก โคแอกูแลนท์ และ ฟลอคคูแลนท์ หลังจากนั้นกากตะกอนน้ำมันจะถูกนำไปไพโรไลซ์โดยใช้อุปกรณ์วิเคราะห์เชิงความร้อน (TGA) เพื่อศึกษาพฤติกรรมการไพโรไลซีสของกากตะกอนน้ำมันชนิดนี้ จากผลการทดลองพบว่า การแยกน้ำมันมีค่าสูงสุดมีค่าประมาณร้อยละ 62-64 เมื่อใช้สารลดแรงตึงผิว 5000 ppm ร่วมกับสารละลายโซเดียมคลอไรด์ อิ่มตัวที่อุณหภูมิ 30 และ 40 องศาเซลเซียส ในกรณีที่ใช้ Empilan KB-7 และ Empilan NP-9 ตามลำดับ อย่างไรก็ตาม กระบวนการนี้จำเป็นต้องใช้สารลดแรงตึงผิวและสารละลายอิเลคโทรไลต์ที่มีความเข้มข้นสูงมาก ซึ่งเป็นข้อเสียด้านค่าใช้จ่ายและเป็นสาเหตุให้เกิดการกัดกร่อนได้ ในทางตรงกันข้าม การใช้เกลือเฟอร์ริกและสารโพลีอิเลคโทรไลต์ร่วมกับกระบวนการโฟลทเทชั่นทำให้สามารถแยกน้ำมันได้มากกว่า โดยการแยกน้ำมันมีค่าสูงสุดคือ ร้อยละ 84 เมื่อใช้สารละลายเฟอร์ริกคลอไรด์เข้มข้น 50 มิลลิกรัมต่อลิตรและสารละลายมีค่า pH 9 อย่างไรก็ตาม ประสิทธิภาพของเฟอร์ริกคลอไรด์ขึ้นกับค่า pH ของสารละลายและระบบนี้ยังต้องการการปรับค่า pH อีกด้วย ดังนั้นการใช้สารโพลีอิเลคโทรไลต์ร่วมกับกระบวนการโฟลทเทชั่นจึงเป็นวิธีที่เหมาะสมที่สุด เนื่องจากวิธีนี้สามารถแยกน้ำมันได้สูงสุดประมาณร้อยละ 90-99.7 โดยใช้สารโพลีอิเลคโทรไลต์ปริมาณเล็กน้อยเท่านั้น อีกทั้งยังไม่จำเป็นต้องปรับค่า pH อีกด้วย ปริมาณสารโพลีอิเลคโทรไลต์ที่เหมาะสมในการบำบัดมีค่าประมาณ 5-20 มิลลิกรัมต่อลิตรของโพลีอะคริลาไมด์ เมื่อนำกากตะกอนน้ำมันหลังการบำบัดด้วยกระบวนการทางเคมีมาไพโรไลต์พบว่า กากตะกอนหลังการบำบัดให้สารละเหยได้น้อยกว่ากากตะกอนเดิมก่อนการบำบัด แต่พฤติกรรมการไพโรไลซีสไม่แตกต่างกับกากตะกอนเดิมก่อนบำบัดมากนัก สิ่งนี้แสดงให้เห็นว่าน้ำมันส่วนใหญ่ถูกกำจัดออกไปจากกากตะกอนน้ำมันด้วยกระบวนการทางเคมี นอกจากนี้ จากการศึกษาแบบจำลองทาง

จลนศาสตร์ของการไพโรไลซีสชนิดสององค์ประกอบเทียม (pseudo bi-component model) พบว่า แบบจำลองสามารถอธิบายผลการไพโรไลซีสได้เป็นอย่างดี

ACKNOWLEDGEMENTS

This work has been a very good experience. It would not have been successful without the assistance of the following individuals and organization.

I gratefully acknowledge Asst. Prof. Pramoch Rangsunvigit, Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon, Asst. Prof. Vissanu Meeyoo, Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan, Dr. Chatvalee Kalambaheti, my advisors, for several enlighten suggestions, discussions, and encouragement throughout the course of my work. This thesis would never have been completed without their consistent help. I would also thank Dr. Kitipat Siemanond, who is my thesis committee.

I grateful for the partial scholarship and partial funding of the thesis work provided by Postgraduate Education and Research Programs in Petroleum and Petrochemical Technology (PPT Consortium).

I would like to express my sincere appreciation to PTT Public Co. Ltd., for supporting API separator sludge and V.S. Group Co. Ltd., for kindly support chemicals.

Unforgettable thank are forward to Thailand Research Fund and Ratchadapisaksomphot Endowment of Chulalongkorn University who provided the financial support.

I would like to take this opportunity to thank all The Petroleum and Petrolchemical College's staff, Mr. Puchong Thipkhontod, Mr. Sitthipong Pengpanich, Mr. Charothon Jindarom and all my friends for their friendly help, cheerfulness and suggestions.

Finally, I would like to express deep appreciation to my parents and my family for their endless support, love and understanding.

TABLE OF CONTENTS

		PAGE
Title Page		i
Abstract (in English)		iii
Abstract (in Thai)		v
Acknowledgements		vii
Table of Contents		viii
List of Tables		xi
List of Figures		xii
CHAPTER		
I	**INTRODUCTION**	1
II	**BACKGROUND AND LITERATURE SURVEY**	3
	2.1 The Detachment of Oil from the Solid Surface	3
	2.1.1 Roll-up	3
	2.1.2 Necking or Snap-off	5
	2.2 Emulsification and Emulsion Stability	6
	2.3 Demulsification (Emulsion Breaking)	8
	2.3.1 Chemical Method	8
	2.3.2 Chemicals Used in Demulsification	9
	2.3.2.1 Coagulants	9
	2.3.2.2 Coagulant Aids or Flocculants	9
	2.3.3 Coagulation and Flocculation	10
	2.3.4 Flotation	10
III	**EXPERIMENTAL**	12
	3.1 Materials	12
	3.2 Intruments	13
	3.3 Experimental	15

CHAPTER		PAGE
IV	**RESULTS AND DISCUSSION**	18
	4.1 Recovery of Light Components by Using Surfactant and Electrolyte Solution	18
	4.1.1 Composition of the Sludge	18
	4.1.2 Effect of Surfactant Type and Concentration	18
	4.1.3 Effect of Electrolyte Type and Concentration	20
	4.1.4 Effect of Temperature	22
	4.1.5 Re-use of Surfactant Solution	22
	4.2 Recovery of Light Components by Using Coagulant, Flocculant and Flotation	23
	4.2.1 Effect of Coagulant Dosage and pH	23
	4.2.2 Effect of Surfactant on the Coagulant Performance	24
	4.2.3 Effect of Flocculant Dosage	25
	4.3 Water Recovery	27
	4.4 Pyrolysis Behavior of the Sludge	28
	4.5 Mathematic Modeling	30
V	**CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS**	38
	5.1 Conclusions	38
	5.2 Recommendations	39
	REFERENCES	40
	APPENDICES	43
	Appendix A Optimum condition for the recovery of light components by using surfactant and electrolyte solution	43
	Appendix B Viscosity-average molecular weight of polyelectrolyte	46

CHAPTER **PAGE**

Appendix C Mathematic modeling 54

CURRICULUM VITAE 64

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
4.1	The composition of API separator sludge	18
4.2	Total organic carbon of surfactant solution and percentage of light components recovery	23
4.3	Intrinsic viscosity and viscosity-average molecular weight of each polyelectrolyte	26
4.4	Water recovery by using several chemicals to treat the API separator sludge	27
4.5	Kinetic parameters of the model and the mean relative errors for the original and treated sludge pyrolysis	37

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1 Drop of oil on a solid substrate.	4
2.2 Complete removal of oil droplets from the solid surface when θ remains constant at > 90°.	5
2.3 Rupture and incomplete removal of large oil droplets when θ remains constant at < 90°.	6
3.1 Distillation apparatus.	14
3.2 Ubbelohde viscometer.	14
4.1 Light components recovery at various concentration of surfactant solution.	20
4.2 Light Components recovery at various NaCl concentration.	21
4.3 Light components recovery by using two types of electrolyte.	21
4.4 Light components recovery at various temperature.	22
4.5 Light components recovery at different concentration of $FeCl_3$ as function of pH.	24
4.6 Light components recovery by using surfactant together with $FeCl_3$	25
4.7 Light components recovery by using several types of polymer flocculant.	26
4.8 TG and DTG curves of the original and treated sludge at 5°C/min heating rate.	29
4.9 TG and DTG curves of the original and treated sludge at 10°C/min heating rate.	29
4.10 TG and DTG curves of the original and treated sludge at 20°C/min heating rate.	30
4.11 Comparison of TG curves of the experimental and calculated results at 5°C/min heating rate.	35
4.12 Comparison of TG curves of the experimental and calculated results at 10°C/min heating rate.	36

FIGURE **PAGE**

4.13 Comparison of TG curves of the experimental
and calculated results at 20°C/min heating rate. 36