

Tenzidek emulgeáló hatásának meghatározására alkalmazott módszerek összehasonlító vizsgálata

Comparative study of the methods to determine the emulsifying effect of surfactants

Hartyányi Máté^a, Nagy Roland^b, Bartha László^c, Puszkás Sándor^d

^aPannon Egyetem, PhD hallgató, hartyanyi.mate@mk.uni-pannon.hu

^bPannon Egyetem, tudományos főmunkatárs, nagy.roland.dr@almos.uni-pannon.hu

^cPannon Egyetem, Professzor Emeritus, bartha.laszlo@almos.uni-pannon.hu

^dMOL Nyrt, EOR főmérnök, puszkas@mol.hu

Kulcsszavak

EOR,
tenzidek,
emulgeáló hatás,
módszerek

Absztrakt

A vegyipari technológiákban és az olajiparban sokszor találkozhatunk emulziókkal. Az emulziót alkotó fázisok rendszerint normál körülmények között egymással nem elegyednek, ezért az emulziós fázis stabilizálásához felületaktív anyagokra van szükség. Ezen felületaktív anyagok minősítésére és vizsgálatára alkalmas módszer lehet az emulgeáló hatás vizsgálata, amit hagyományosan rázóhengeres kézi módszerrel végeznek. Munkánk során a harmadlagos kőolaj kitermelésben alkalmazott tenzidek fejlesztésénél használt rázóhengeres emulgeáló hatásvizsgálat adatait egy szabványosított vizsgálati eljárás elvégzésére alkalmas félautomata vizsgálati módszerrel mért adatokkal hasonlítottuk össze.

Keywords

EOR,
surfactants,
emulsification effect,
methods

Abstract

Emulsions are often used in chemical technologies and in the oil industry. The phases that make up an emulsion do not usually mix under normal conditions, so surfactants are needed to stabilise the emulsion phase. A suitable method for qualifying and testing these surfactants may be the emulsification effect test, which is traditionally performed by manual bottle test methods of mixing the phases. In our work, we compared the traditional emulsification by bottle test used in the development of surfactants for enhanced oil recovery with a semi-automated test method could be more suitable for standardised testing methods.

1. Bevezetés

Emulzióknak az olyan rendszereket nevezzük, amelyek legalább két egymással nem elegyedő fázisból állnak. Ezek közül az egyik apró cseppek formájában oszlik el a másik, folytonos fázisban. Ilyen diszperz rendszerek alkalmazásával ötvözhető az egymással nem elegyedő fázisok előnyös tulajdonságai, ami nagymértékben hozzájárul széleskörű alkalmazásukhoz. A vegyipari technológiákban és a mindennapokban sokszor találkozhatunk emulziókkal. A leggyakrabban a kozmetikumok, gyógyszerek, festékek és élelmiszerek előállításánál fordulnak elő, azonban a kőolajiparban és még számos egyéb iparágban is megtalálhatók ilyen rendszerek [1]. Az olajipari emulziók két nagy csoportja különböztethető meg. Ezek az ún. kívánatos és nemkívánatos emulziók. Utóbbi esetben a kőolajtermelés vagy feldolgozás során keletkező emulziók károsak a berendezések üzemmenetére vagy a céltermékekre. Ezek előfordulása esetén a feldolgozás és vizsgálatok célja a fázisok szeparációja. Ezzel ellentétben, amikor kívánatos a jelenlétük, akkor az emulzióképzés a cél [2]. Ilyenek például a bitumen emulziók, nehézőolaj csővezetési emulziók, emulziós üzemanyagok, a kútfúrásnál alkalmazott fúróiszapok, vagy a harmadlagos kőolaj kitermelésben in-situ előállított kőolaj emulziók [3].

Az emulziót alkotó fázisok normál körülmények között rendszerint egymással nem elegyednek, ezért a stabilizálásához felületaktív anyagokra van szükség. Az emulziók stabilitását és azok minőségét a részben a fázisok szétválási folyamatai határozzák meg. Ezek a következők; felúszás (ülepedés), koaguláció, flokkuláció és aggregáció [4]. Ezen folyamatok végbemenetelét és sebességét a környezeti körülmények (pl. hőmérséklet, nyomás stb.), az alkalmazott fázisok tulajdonságai, az alkalmazott felületaktív anyagok és az előállításakor befektetett energia határozza meg [5].

Az ipari alkalmazásokban az emulziók és az emulgeáló hatás vizsgálatának célját tekintve a vizsgálatok módja különbözhet. Ha az emulgeáló hatás vizsgálatának célja a gyártás ellenőrzése, akkor a felhasznált anyagok és az előállítás módja állandó és sok esetben a vizsgálatok szabványosítottak. Abban az esetben, ha kutatás-fejlesztésben alkalmazzák ezen vizsgálatot, akkor a cél lehet a folytonos és diszperz fázisok alkalmazhatóságának vizsgálata, az alkalmazott felületaktív anyagok és egyéb segédanyagok fejlesztése, vagy az előállítás módjának optimalizálása. Ezen esetekben a vizsgálati módszerek nem, vagy csak ritkán szabványosítottak, azonban fontos a vizsgált paraméteren kívül a többi változó változatlanóságát biztosítani a vizsgálati eredmények összehasonlíthatósága miatt.

A harmadlagos kőolaj kitermelésben alkalmazott tenzidek szelekciós vizsgálatára világszerte előszeretettel alkalmazott módszer az emulgeáló hatás vizsgálata. Ezen vizsgálatok alapjai hasonlóak, azonban kisebb eltérések vannak a fázisok homogenizálása, vagy a vizsgálati idő hosszát tekintve [6-8].

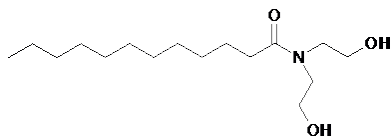
Célunk a harmadlagos kőolaj kitermelésben a tenzidek és kőolajipari adalékok fejlesztésére alkalmazott hagyományos, rázóhengeres kézzel végzett emulgeáló hatás vizsgálati módszer összehasonlítása a szabványosított vizsgálati módszerek elvégzésére alkalmas félautomata vizsgálati eljárással.

2. Felhasznált anyagok

Vizsgálataink során az algyői kőolajmező rétegműködéséről vettük alapul. A réteghőmérséklet 98 °C, azonban laboratóriumi körülmények között ezen a hőmérsékleten a vizsgálatok kivitelezése nem lehetséges, ennek következtében méréseinket 80 °C hőmérsékleten végeztük el.

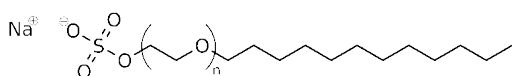
2.1 Felhasznált tenzidek és tenzidkompozíció

A vizsgálatokhoz anionos és nemionos tenzideket, valamint ezekből készített tenzidkompozíciót használtunk. Nemionos tenzidként a kókuszszírsav-dietanolamint (Coco-DEA) választottuk (1. ábra).



1. ábra: Kókuszszírsav-dietanolamin reakciótermék molekulaszervezete

Anionos tenzidként a nátrium-lauriléterszulfátot (SLES) használtuk. Ennek molekulaszervezetét a 2. ábrán mutatjuk be.



2. ábra: Nátrium-lauriléterszulfát molekulaszervezete
 $n_{\text{átlag}} = 2,5$

A felhasznált tenzidek fontosabb tulajdonságait az 1. táblázatban foglaltuk össze.

1. táblázat: Felhasznált tenzidek fontosabb tulajdonságai

Tenzid jelölése	Coco-DEA	SLES
Típus	nemionos	anionos
Fő komponens	kókuszszírsav-dietanolamin	Nátrium-lauriléterszulfát
HLB érték	13,5	40
Hatóanyag tartalom	85%	70%
Küllem	sárgás, viszkózus folyadék	fehér paszta
Gyártó	Croda	EMAL
CAS szám	68603-42-9	151-21-3

A vizsgálatokhoz tenzidkompozícióként a Coco-DEA és SLES jelölésű tenzidek 1:1 tömegarányú elegyét használtuk. A tenzidoldat készítése során a kimért tenzideket 15 g/l hatóanyag koncentrációban oldottuk fel a rétegvízben.

2.2 Felhasznált kőolaj

A vizsgálatok elvégzéséhez az algyői kőolajmező kőolaját használtuk fel, amelynek fontosabb tulajdonságait a 2. táblázatban foglaltuk össze.

2. táblázat: Felhasznált kőolaj fontosabb tulajdonságai

Tulajdonság	Érték
Sűrűség, g/cm ³ (d _{25,4})	0,8242
API sűrűség	38,7
DV, mPas (25 °C)	45,0
KV, mm ² /s (25 °C)	51,5
Kw (Watson féle karakterizáló tényező)	12,8
Kőolaj karakter	Paraffinos

A felhasznált kőolaj tulajdonságait tekintve könnyű paraffinos jellegű kőolajnak tekinthető.

2.3 Felhasznált rétegvíz

A vizsgálatokhoz használt rétegvizet szintetikusan állítottuk elő a kísérletek elvégzése előtt. A rétegvíz elkészítéséhez felhasznált sók mennyiségét a 3. táblázatban foglaltuk össze.

3. táblázat: A szintetikus rétegvíz elkészítéséhez felhasznált sók

Felhasznált só	Koncentráció, g/l
NaCl	0,5
CaCl ₂	0,2
NaHCO ₃	2,6
CH ₃ COONa	2,6
Összes sótartalom	5,9

A szintetikus rétegvíz összetételének alapjául az algyői kőolajmező rétegvize szolgált. A rétegvíz elkészítéséhez analitikai tisztaságú kristályvízmentes sókat használtunk, melyeket először egyesével oldottunk desztillált vízben és az oldódást követően elegyítettük az elkészült sóoldatokat. Elsőként a nátriumsók oldatait, majd végül a kalcium sókét állítottuk elő. Az elkészített oldatot azonnal felhasználtuk.

3. Vizsgálati módszerek

Az emulgeáló hatás mérése az olajos és vizes fázisok (tenzid oldat) elegyítésével történt. A vizsgálatokhoz a két fázis előre meghatározott mennyiségének bemérésére van szükség. Az EOR célú tenzidek vizsgálatánál a két fázis térfogataránya általában 50-50%. Vizsgálatainkhoz mi is ezt a fázisarányt választottuk. A fázisok bemérése után azok elegyítése következik. Ennek módja az egyes vizsgálati módszerektől függően változhat. A homogenizálást követően a vizsgált kőolaj/víz rendszerben jelenlévő fázisok meghatározása az ülepedési idő eltelte után történik. Méréseink során az ülepedési idő egy óra volt. Vizsgálatainkat 80 °C hőmérsékleten végeztük.

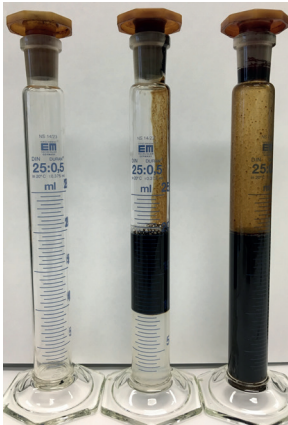
3.1 Emulgeáló hatás vizsgálata rázóhengeres kézi módszerrel

A rázóhengeres kézi módszerrel végzett emulgeáló hatás vizsgálatokhoz 25 ml névleges térfogatú rázóhengert használtunk. A vizsgált fázisok szükséges mennyiségének kimérése ebbe történt. A vizsgálatokhoz összesen 20 ml minta szükséges. 50-50% térfogatarányú minták esetén ez 10 ml olajos és 10 ml vizes fázist jelent [9]. A vizsgálatokhoz használt rázóhengerek a 3. ábrán láthatók.

A fázisok homogenizálását a rázóhengerek lezárása után, azok 30 alkalommal való megfordításával végeztük. A homogenizálást követően a minták temperálására szárítószekrényt alkalmaztunk. A vizsgálati idő letelte után az egyes fázisok meghatározása szemrevételezéssel történt [9].

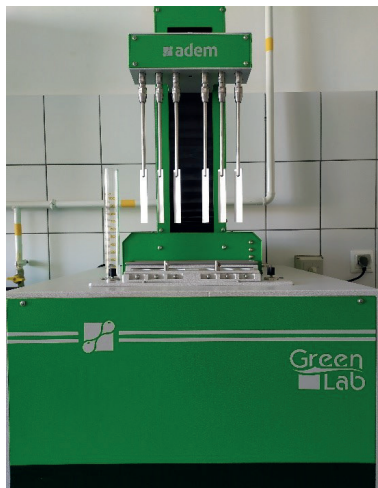
3.2 Emulgeáló hatás vizsgálata automatizált módszerrel

Az automata készülékkel végzett vizsgálati módszer esetén a vizsgálatokhoz 100 ml névleges térfogatú vizsgáló hengert használtunk. Az egyes fázisokat ebbe mértük be.



3. ábra: Rázóhengeres kézi módszerrel végzett emulgeáló hatáshoz használt rázóhengerek
a) minta bemérése előtt (baloldalon);
b) minta bemérése után (középen);
c) homogenizálás után (jobboldalon)

Ezen vizsgálati módszer esetén a teljes mintaigny 80 ml, ami 50-50% térfogatarányú minták esetén 40-40 ml olajos és vizes fázist jelent. Az automata módszerrel végzett emulgeáló hatás vizsgálatokhoz használt készülék a 4. ábrán látható [10].



4. ábra: Automatizált módszerrel végzett emulgeáló hatás vizsgálatához használt készülék

Az olajos és vizes fázis bemérését követően a mintatartót a készülékbe helyeztük. A készülék a mintát vízfürdőben temperálja és a beállított hőmérséklet elérése után az előre megírt program alapján elvégzi a fázisok homogenizálását. Az elegyítés lapátkeverők segítségével a megadott keverési sebességgel és keverési idővel történt. Vizsgálatok során 1500 fordulat/perc keverési sebességet és 30 másodperc keverési időt alkalmaztunk. A vizsgálati idő elteltével a készülék kamerafelvételt készít a mintáról és a felvétel alapján a számítógép meghatározza a fázisok mennyiségét, illetve szükség esetén operátori felülírás is lehetséges [10].

3.3 Módszerek és eredményeik összehasonlítása

A kétféle módszer összehasonlítását a 4. táblázatban foglaltuk össze.

4. táblázat: A módszerek összehasonlítása [9, 11]

Összehasonlítási szempont	Rázóhengeres kézi módszer	Automatizált módszer
Berendezés igény	Rázóhenger és szárítószekrény	Emulgeáló berendezés
Mintaigény összesen	25 ml	80 ml
Temperálás	Szárítószekrényben homogenizálás után	Vízfürdőben homogenizálás előtt
Homogenizálás módja	Kézzel	Automata módon, lapátkeverővel
Eredmények kiértékelése	Szemrevételezéssel	Fénykép alapján, automata módon vagy operátori beavatkozással
Maximális vizsgálat egyidejűleg	Szárítószekrény és munkaerő kapacitásától függ	6 minta/készülék
Ismételhetőség (szakirodalmi)	10 %	5 %

Az automatizált módszer ismételhetősége alapján megbízhatóbb, aminek egyik oka, hogy a keverés intenzitása nem függ a vizsgálatot végző személytől, valamint, hogy a minták keverés előtti temperálása miatt a vizsgálati hőmérséklet pontosabb. Azonban hátránya, hogy egy berendezéssel kevesebb minta vizsgálható párhuzamosan és a vizsgálatokhoz szükséges minta igény is több.

4. Eredmények

Elsőként a módszerek ismételhetőségét Coco-DEA jelű tenzid esetén vizsgáltuk meg. Az eredményeket az 5. táblázatban foglaltuk össze.

5. táblázat: A módszerek ismételhetőségének vizsgálata

Mérés sorszáma	Emulziós fázis térfogataránya rázóhengeres kézi módszerrel, %	Emulziós fázis térfogataránya automatizált módszerrel, %
1	57,5	99
2	52,5	100
3	60	98
4	63	99
5	62	97
Átlag	59	98,6
Szórás	4,20	1,14
RSD%	7,11	1,16

A két módszer közül az RSD% (relatív szórás) érték alapján az automata módszerrel végzett vizsgálatok a megbízhatóbbak az elvégzett vizsgálatok alapján.

A vizsgálatokat végrehajtottuk a többi tenzid alkalmazásával is. A rázóhengere kézi módszerrel végzett emulgeáló hatásvizsgálatok eredményeit a 6. táblázatban foglaltuk össze.

6. táblázat: Rázóhengeres kézi módszerrel végzett emulgeáló hatás eredmények

Alkalmazott tenzid	Coco-DEA	LES	Coco-DEA és LES elegye
Olajos fázis, tf%	0	0	5
Emulziós fázis, tf%	59	53	47,5
Vizes fázis, tf%	41	47	47,5

A rázóhengeres kézi módszerrel végzett emulgeáló hatás vizsgálata során az egyedi tenzidek alkalmazása esetén olajos fázist nem tapasztaltunk, csak vizes és emulziós fázisokat. A két tenzid elegyének alkalmazása esetén viszont mind a három fázis jelenlétét tapasztaltuk. Az automatizált módszerrel végzett vizsgálatok eredményeit a 7. táblázatban foglaltuk össze.

7. táblázat: Automatizált módszerrel végzett emulgeáló hatás eredmények

Alkalmazott tenzid	Coco-DEA	LES	Coco-DEA és LES elegye
Olajos fázis, tf%	1	0	0
Emulziós fázis, tf%	99	56	66
Vizes fázis, tf%	0	44	34

Az automatizált módszerrel végzett emulgeáló hatás vizsgálata esetén a Coco-DEA jelű esetén olajos és emulziós fázist, a másik két esetben vizes és emulziós fázist tapasztaltunk.

A két módszer eredményeit összehasonlítva jelentős eltérést tapasztaltunk. A különbség megmutatkozott egyrészt a jelenlevő fázisok számában, ami minőségi különbségre enged következtetni, és a fázisok térfogatarányában is, ami mennyiségi különbséget is jelent az emulzióban.

5. Összefoglalás

Munkánk során a harmadlagos kőolaj kitermelésben használt tenzidek vizsgálatánál alkalmazott rázóhengeres kézi emulgeáló hatásvizsgálati módszert hasonlítottuk össze egy szabványosított mérés elvégzésére alkalmas automatizált vizsgálati módszerrel. Ellenőriztük a mérések ismételtetését kőolaj-szintetikus rétegvíz rendszer használata esetén. Továbbá megvizsgáltuk az emulgeáló hatást különböző tenzidekkel és egy tenzidkompozícióval. A vizsgálatok során arra a következtetésre jutottunk, hogy a két módszerrel mért eredmények között jelentős eltérés van, aminek oka az emulzió létrehozásakor alkalmazott keverés intenzitása és időtartama közti különbség. Az automata berendezéssel végzett vizsgálatok esetén az ismételtetés jobb, amit a szakirodalom alapján a várakozások és a mérési eredményeink is alátámasztottak. Ezek alapján a két különböző módszerrel mért emulgeáló hatásjellemzők eredményei nem hasonlíthatók össze, azokat külön kell kezelni.

Köszönetnyilvánítás

Az Innovációs és Technológiai Minisztérium Kooperatív Doktori Program Doktori Hallgatói Ösztöndíj Programjának a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Alapból finanszírozott szakmai támogatásával készült.

Irodalomjegyzék

- [1] Binks, P. B.: Modern Aspects of Emulsion Science (1st ed., pp 1-55). The Royal Society of Chemistry, 1998 ISBN 0-85404-439-6
- [2] Schram, L. L.: Emulsions Fundamentals and Applications in Petroleum industry (1st ed.). American Chemical Society, 1992 ISBN 0-8412-2006-9
- [3] Abubakar, A. U., Ismail, B. M. S., Aliyu A. S., Rashidah B. M. P.: A review of petroleum emulsions and recent progress on water-in-crude oil emulsions stabilized by natural surfactants and solids. Journal of Petroleum Science and Engineering, 165, 2018, pp. 673–690. doi:10.2118/77497-pa
- [4] Kokal, S. L.: Crude Oil Emulsions: A State-Of-The-Art Review. SPE Production & Facilities, 20(01), 2005, pp. 5–13. doi: https://doi.org/10.1016/j.petrol.2018.03.014
- [5] Schramm, L. L.: Emulsions, foams, and suspensions: fundamentals and applications (1st ed.). John Wiley & Sons, 2006 ISSN 978-3-527-30743-2.
- [6] Puerto, M., Hirasaki, G. J., Miller, C. A., Barnes, J. R.: Surfactant systems for EOR in high-temperature, high-salinity environments. SPE journal, 17(01), 2012, pp. 11-19 doi: 10.2118/129675-PA
- [7] Kang, W., Sarsenbekuly, B., Turtabayev, S., Yang, H., Zhu, T., Aidarova, S., Issakhov, M.: Study on the influence of emulsification property of functional polymers on enhanced oil recovery and its mechanism. Journal of Petroleum Science and Engineering, 185, 2020, pp. 106627 doi: 10.1016/j.petrol.2019.106627
- [8] Luan, H., Zhou, Z., Xu, C., Bai, L., Wang, X., Han, L., ... & Li, G.: Study on the Synergistic Effects between Petroleum Sulfonate and a Nonionic-Anionic Surfactant for Enhanced Oil Recovery. Energies, 15(3), 2022, pp. 1177 doi: 10.3390/en15031177
- [9] Nagy, R., Sallai, R., Bartha, L., Vágó, Á.: Selection method of surfactants for chemical enhanced oil recovery. Advances in Chemical Engineering and Science, 5(02), 2015, pp. 121 doi: 10.4236/aces.2015.52013
- [10] Hartyányi, M., Nagy, R., Bartha, L., Puskás, S.: Kókuszsírsav-dietanolamid emulgeáló hatásának vizsgálata a keverés intenzitásának függvényében kőolaj-rétegvíz rendszer esetén. Műszaki Szemle, 78, 2021, pp. 16-22. ISSN 2458-0201
- [11] GreenLab: Automated Demulsibility Tester. https://greenlab.hu/admin/data/file/20180122/gl-adem-eng_2018-01.pdf (2022.08.25.)