Kőolaj-víz emulziók reológiai vizsgálata Brookfield-típusú viszkoziméterrel

ELEKES ANDREA okl. vegyészmérnök[1], – DR. NAGY ROLAND okl. vegyészmérnök[1], – DR. BARTHA LÁSZLÓ okl. vegyészmérnök[2], – VÁGÓ ÁRPÁD okl. vegyészmérnök[3]

[1]Pannon Egyetem, Mérnöki Kar, MOL Ásványolaj- és Széntechnológiai Intézeti Tanszék (Veszprém), [2]Pannon Egyetem, Mérnöki Kar, Vegyipari Műveleti Intézeti Tanszék (Veszprém), [3]MOL Nyrt., Csoportszintű Kutatás és Üzletfejlesztés (Budapest)

A kőolajkitermelés fokozására irányuló polimertenzides harmadlagos kitermelés (EOR) során a vizes tenzidoldatok és a kőolaj keveredésekor különböző stabilitású emulziók alakulnak ki, melyek tároló kőzet pórusaiban történő áramlási sebességét nagymértékben befolyásolja a dinamikai viszkozitásuk és fázisszétválással szembeni stabilitásuk.

Kutatómunkánk során célunk az ülepedő kőolaj-víz emulziók dinamikai viszkozitásának meghatározása volt. A kőolaj tenzides kiszorítási technológiájának kutatásához az emulziók vizsgálati módszerét az ülepített emulziók fázisviszkozitásainak mérésével egészítettük ki, Brookfield-típusú rotációs viszkoziméter alkalmazásával.

A vizsgálati eredmények alapján megállapítottuk, hogy a vizuálisan meghatározott fázishatár különbözött a folyadékoszlop magasságának függvényében mért dinamikai viszkozitás értékek alapján meghatározott fázishatártól. Az alkalmazott eljárás pontosabb fázishatár-meghatározást tesz lehetővé.

Bevezetés

Az energiaigények rohamos növekedésével párhuzamosan a kőolaj gazdaságosan kitermelhető része folyamatosan csökken [1]. Ugyanakkor nem hagyható figyelmen kívül, hogy a napjainkig elsődleges és másodlagos kőolaj-kitermelési módszerrel a tároló réteg olajtartalmának csupán 30-50%-át hozták a felszínre.

A kitermelési hatásfok további növelése érdekében fejlesztették ki a kémiai kiszorításon alapuló harmadlagos (CEOR) eljárást, melynek többféle típusa ismert [2]. Kutatómunkánk során a kémiai, azon belül is a polimertenzides harmadlagos kőolajkitermeléssel foglalkoztunk. Ezen eljárásnál a vizes oldatok és a kőolaj keveredésekor különböző stabilitású emulziók alakulnak ki, melyek reológiai tulajdonságai nagymértékben befolyásolják az ilyen típusú kőolajtermelés hatékonyságát [3, 4].

A CEOR eljárás során alkalmazott felületaktív anyagokkal szemben támasztott egyik fontos követelmény, hogy a tározó körülményei között a lehető legkisebb határfelületi feszültséget biztosítsák, melynek következtében a csapdázódott olaj mobilizálódik és távozik a pórusokon keresztül. Erre a célra gyakran háromféle felületaktív anyag kombinációját alkalmazzák: valamilyen alkil-szulfonátot [5], egy hosszú láncú felületaktív vegyületet és még valamilyen nemionos tenzidet [6]. A felületaktív anyagok megfelelő arányával elősegítik az emulzió előállítását, és lelassítják az elkerülhetetlen szeparációjukat [7].

Az emulziókban stabilizált kőolajok kitermelésének gyakorlata szempontjából fontos kutatások eredményeként számos tanulmány készült a nagy kőolaj-koncentrációjú emulziók reológiai tulajdonságaival kapcsolatban [8, 9]. Az általánosan elfogadott megállapítások szerint az emulziók viselkedését nagymértékben befolyásolja a határfelületi réteg szerkezete [10].

Az egyik iráni egyetem kutatócsoportja két nehézolaj és víz emulziójának viszkozitását befolyásoló tényezőit *Tagushi*-módszerrel vizsgálta [11]. Megállapították, hogy az emulzió viszkozitására a legnagyobb hatással az olaj és az emulgeálószer koncentrációja, valamint a hőmérséklet volt. Az olaj, illetve az emulgeálószer koncentrációjának növekedése a viszkozitás jelentős növekedését okozta, a hőmérséklet emelésével viszont csökkent a viszkozitás.

Brazil kutatók tanulmányozták, hogy miként befolyásolja a dinamikai viszkozitást a V/O típusú emulziók hosszú idejű tárolása [12]. A vizsgált emulziókat brazil kőolajból állították elő, melyek folyási jellemzőit az elkészítés után azonnal 15, illetve 60 nap elteltével is vizsgálták. Megállapították, hogy az emulziók stabilitása a tárolás során csökkent, melynek okaként az emulziók szerkezetváltozását feltételezték. Egyes mintáknál az emulziós fázis viszkozitása a 60 napos vizsgálati időtartam alatt közel 10%-kal növekedett, más minták esetében ez a változás kisebb volt.

2014-ben *Santos* és munkatársai kőolaj-víz emulziók reológiai viselkedésével és fázis-szeparációjával kapcsolatban számoltak be eredményekről [13]. Mérési adatokkal igazolták, hogy az alkil-alkoholok emulzióba keverése jelentősen befolyásolta az O/V típusú emulziók reológiai viselkedését. Ha az emulzolhoz 4% n-oktanolt adtak, akkor a dinamikai viszkozitás 30 mPas-mal csökkent.

Vizsgálatunk során a hagyományos kitermelési módszerek utáni kimerült kőolaj-tározók kitermelésének növelését szolgáló polimer-tenzides EOR-eljárá-

sokhoz kifejlesztett tenzidoldatok kőolajjal alkotott emulzióinak dinamikai viszkozitását határoztuk meg.

A tárolókőzetben jellemző áramlási viszonyok és kialakuló emulziók vizsgálatára Brookfield-típusú rotációs viszkoziméterrel végezhető mérési eljárás kidolgozására volt szükség, amelynek a gyakorlatban is nagy jelentősége lehet.

Célunk az ülepedő kőolaj-víz emulziók dinamikai viszkozitásának jellemzése volt. Meghatároztuk a tenzidoldatok kőolajjal alkotott emulziós fázisának mennyiségét, valamint ezek alapján következtettünk a CEOR célú alkalmazhatóságukra. A felhasználás szempontjából az emulzió nagy stabilitása és kis viszkozitása a kedvező.

Felhasznált anyagok

A vizsgálatokat Magyarországon kitermelt algyői kőolaj és rétegvíz felhasználásával végeztük, figyelembe véve, hogy a tárolóréteg hőmérséklete kb. 80 °C. Az olajvíz határfelületi feszültségének csökkentése céljából anionos és nemionos tenzidekből készült kompozíciót használtunk fel. A tenzidoldat viszkozitásának növelésére folyásmódosító polimert kevertünk a rétegvízhez.

Alkalmazott kőolaj

A vizsgálatok során az *1. táblázatban* feltüntetett tulajdonságú algyői kőolajokat használtunk fel.

Felhasznált rétegvíz

A vizsgálatokat Algyőn kitermelt rétegvízzel végeztük, melynek főbb paramétereit a *2. táblázat* tartalmazza.

1. táblázat: *Felhasznált kőolajok jellemzői*

Jellemző	KO-1	KO-2
Sűrűség, g/cm^3 (20 °C)	0,8365	0,7601
Dinamikai viszkozitás, mPas* (50 °C)	12,8	4,6
Kéntartalom, mg/kg	1470	1810
Savszám, mg KOH/g	0,41	0,52
Watson-féle karakterizáló tényező	13,2	12,3
Karakter	Paraffinos	Paraffinos

*a dinamikai viszkozitás mértékegysége pascalsecundum: Pas

2. táblázat: *A felhasznált rétegvíz paraméterei*

Paraméter	Érték
Fe vezetőképesség (20 °C), mS/cm	3,38
pH-érték	8,4
TDS (összes oldott só) mg/l	3860
Hidrogénkarbonát, mg/l	1620
Nátrium, mg/l	1164
Szilikát (SiO_2 egyenérték), mg/l	164

Vizsgált tenzidkompozíciók

Méréseinkhez CEOR kísérletek céljára a Pannon Egyetem Műszaki Kémiai Kutatóintézetében (MÜKKI) kifejlesztett és szintetizált anionos tenzideket és a Pannon Egyetem MOL Ásványolaj- és Széntechnológiai Intézeti Tanszékén szintetizált nemionos tenzideket használtunk fel. A tenzidkompozíciókból *(3. táblázat)* 15 g/dm^3 koncentrációjú oldatokat készítettünk, majd ezekhez vízben oldódó, poliakrilát típusú folyásmódosító polimert (1 g/dm^3) adtunk.

3. táblázat: *Alkalmazott tenzidkompozíciók összetétele*

Tenzid-kompozíció jele	Anionos tenzid jele (komponens arány)	Nemionos tenzid jele (komponens arány)	Nemionos tenzid jele (komponens arány)
TK-1	AT-1 (60%)	NT-1 (40%)	-
TK-2	AT-2 (55%)	NT-2 (25%)	NT-3 (20%)
TK-3	AT-2 (60%)	NT-2 (40%)	-
TK-4	AT-3 (55%)	NT-2 (25%)	NT-4 (20%)
TK-5	AT-2 (60%)	NT-3 (40%)	-
TK-6	AT-2 (60%)	NT-5 (40%)	-

Alkalmazott mérési módszer

Emulgeáló kapacitás vizsgálata

Az emulgeáló hatás vizsgálata során 10 cm^3 emulgeátort tartalmazó vizes oldatot és 10 cm^3 kőolajat egymás után egy mérőhengerbe mértük, majd a hengert dugóval lezárva 80 °C hőmérsékletű termosztátba helyeztük, és 1 óra elteltével a fázisokat összeráztuk. Ezt követően azonnal, majd 1 órán keresztül 80 °C-on történő hőntartás után a fázisok (alsó, középső, felső) mennyiségét leolvastuk.

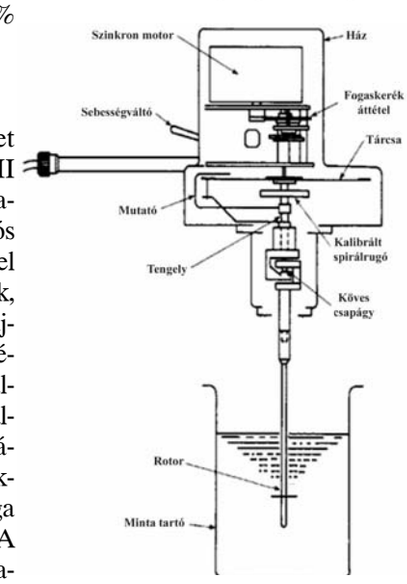
Az alsó fázis túlnyomórészt vizes vagy víz külső fázisú komponenseket tartalmazott. A felette elhelyezkedő középső fázisban a kialakult emulzió típusától függően O/V, illetve V/O típusú emulzió volt jelen. A felső részben kőolajban gazdag V/O fázis helyezkedett el.

A mérési adatokat a teljes térfogatra vonatkoztatott folyadéktérfogat %-ában adtuk meg az alsó, középső és felső fázis esetében.

A párhuzamos mérések között megengedett legnagyobb eltérés 5% alatti volt.

Mérőműszer

A méréseket Brookfield DV-III digitális programozható rotációs reoviszkoziméterrel *(1. ábra)* végeztük, amellyel a kőolaj-tenzidoldat elegyéből készített emulziók viszkozitás-változásait tanulmányoztuk a folyadékoszlop magassága függvényében. A készülék főbb paramétereit a *4. táblázat* tartalmazza.



1. ábra: *Brookfield rotációs viszkoziméter*

4. táblázat: *Brookfield DV-III digitális programozható rotációs reoviszkoziméter főbb paraméterei*

Jellemző	Érték
Fordulatszám-tartomány, RPM	0-250
Viszkozitás-tartomány, cP	15-6000
Viszkozitás-mérés pontossága, %	±1,0 a teljes mérési tartományban egy adott orsónál, adott sebesség mellett*
Hőmérséklet-érzékenységi tartomány, °C	-100 – +300

* A vizsgálatokhoz használt Helipath T-rúd mérőorsó használatakor nem szabad figyelmen kívül hagyni, hogy az 1%-os pontosság a 10-100% ekvivalens forgatónyomaték % tartományban érhető el. A tartomány 10%-a alatti méréseknél a hiba már nagyobb mértékű, így a pontatlanság nagyobb.

A mérési módszer kidolgozása

A polimer-tenzides EOR-eljárások során, a tárolórétegbe sajtolandó polimeres tenzidoldat kőolajjal képzett emulziójának vizsgálata során az volt a célunk, hogy az ülepedő kőolaj-víz emulzió dinamikai viszkozitás-változásait nyomon lehessen követni a folyadékoszlop magasságának a függvényében, annak érdekében, hogy az emulzió szétválásakor létrejövő fázisok valódi fázishatárait, az átmeneti fázisokat és folyási jellemzőket meg tudjuk határozni. Ehhez a kőolaj-víz emulziók készítése során 50 cm^3 össztérfogatban víz-emulgeátor elegyet készítettünk, majd azt 50 cm^3 előzetesen keveréssel homogenizált kőolajjal elegyítettük. Elegyítés során 30-szor történő 180°-os fordítással összerázást alkalmaztunk.

A vizsgálatok során termosztálással biztosítottuk a tárolóban lévőhöz hasonló 80 °C hőmérsékletet. A fázisok viszkozitásának méréséhez az emulziót duplafalú termosztálható edénybe öntöttük, majd az ülepedő emulziónak azonnal megmértük a viszkozitását a folyadékoszlop magasságának függvényében. Ezt követően 80 °C-on 1 órán keresztül nyugalmi állapotban termosztálást végeztünk, majd ezután újra megmértük az elkülönülő fázisok viszkozitását, majd felvettük a dinamikai viszkozitás-folyadékoszlop magasság összefüggést leíró görbét.

A módszer megbízhatósága

Annak érdekében, hogy a Brookfield-típusú rotációs viszkoziméterrel meghatározott dinamikai viszkozitás értékek pontosságáról megbizonyosodjunk, a TK-2 jelű tenzidkompozíciót tartalmazó kőolaj-víz emulzió dinamikai viszkozitását az emulzió-képzést követően a folyadékoszlop magasságának függvényében, 16 mérési ponton hétszer megmértük. A mérési eredményeknek kiszámítottuk az átlagértékét, szórását és e kettő érték hányadosát, a relatív szórást. A mért és számított eredményeket az *5. táblázat* tartalmazza.

Valamennyi mérési ponton a relatív szórás értéke 10% alatti volt, így a módszer megbízhatóságát a statisztikai számítások is megalapozták.

Mérési eredmények

További mérések során Brookfield-típusú rotációs viszkoziméterrel, a folyadékoszlop magasságának függvényében, minden esetben 16 mérési ponton mértük a dinamikai viszkozitást.

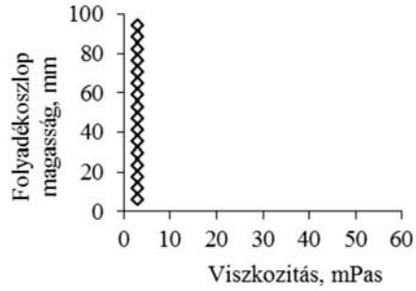
A tenzidkompozíciók vizsgálatát megelőzően megnéztük két különböző kútból termelt kőolaj, valamint a tenzidkompozíció-mentes, azaz csak polimert tartalmazó algyői rétegvizes minta viszkozitásának változását.

5. táblázat: *Megbízhatósági vizsgálat*

Mérési pont	Mérések száma							Átlag	Szórás	Rel. szórás,
	DV_1, mPas	DV_2, mPas	DV_3, mPas	DV_4, mPas	DV_5, mPas	DV_6, mPas	DV_7, mPas	mPas	mPas	%
16.	11,12	12,89	11,06	11,72	12,89	11,60	12,65	11,99	0,81	6,7
15.	12,16	12,89	11,06	12,89	12,89	11,60	12,65	12,31	0,73	5,9
14.	11,12	12,89	9,89	11,72	11,72	10,54	11,60	11,35	0,96	8,5
13.	12,28	14,06	11,06	11,72	11,72	10,54	11,65	11,86	1,12	9,4
12.	12,33	14,06	11,06	11,72	11,72	10,54	12,65	12,01	1,15	9,6
11.	13,20	12,89	11,06	12,89	11,72	10,54	12,65	12,14	1,03	8,5
10.	11,12	12,89	11,06	12,89	11,72	10,54	12,65	11,84	0,97	8,2
9.	11,12	12,89	11,06	11,72	11,72	10,54	12,65	11,67	0,86	7,3
8.	13,24	12,89	11,06	11,72	11,72	10,54	12,65	11,97	0,99	8,3
7.	11,12	12,89	12,23	11,72	11,72	10,54	13,71	11,99	1,07	8,9
6.	12,16	12,89	12,23	11,72	11,72	10,54	13,71	12,14	0,99	8,2
5.	13,20	12,89	12,23	11,72	11,72	10,54	13,71	12,29	1,07	8,7
4.	13,20	12,89	11,06	11,72	12,89	11,60	12,65	12,29	0,82	6,6
3.	13,33	12,89	11,06	11,72	11,72	10,54	12,65	11,99	1,01	8,4
2.	12,16	12,89	11,06	11,72	11,72	10,54	12,65	11,82	0,83	7,1
1.	12,16	10,37	11,00	12,20	10,20	10,18	12,60	11,24	1,05	9,3

Kőolajok vizsgálata

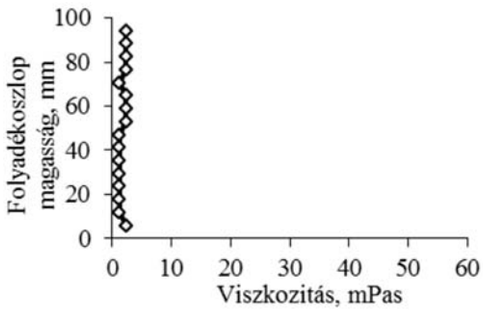
A folyásmódosító polimer és tenzidkompozíció mentes KO-1 jelű kőolaj a vizsgálatának kezdetén, 80 °C-on, a folyadékoszlop teljes magasságában 3 mPas dinamikai viszkozitású volt *(2. ábra)*. Azonban 60 perc nyugalmi állapotot követően a dinamikai viszkozitás értékeknél jelentős változás következett be. A folyadékoszlop felső részében a viszkozitás 5 mPas-ra emelkedett, a folyadékoszlop alsó része felé haladva ez az érték 12 mPas-ig növekedett *(3. ábra)*. A viszkozitás-növekedés az előzetes keverés hatására töredezett kolloid szerkezet viszszarendeződése miatt következett be.



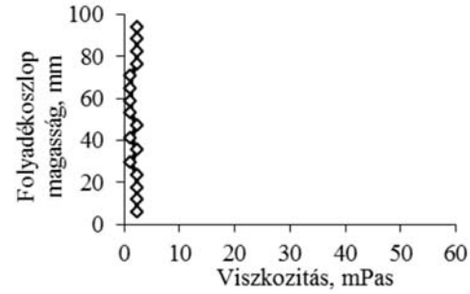
2. ábra: *KO-1 jelű kőolaj dinamikai viszkozitásának változása a folyadékoszlop magasságának függvényében, 0. perc*

3. ábra: *KO-1 jelű kőolaj dinamikai viszkozitásának változása a folyadékoszlop magasságának függvényében, 60. perc*

Egy kisebb viszkozitású kőolaj dinamikai viszkozitásának eloszlása a *4.* és *5. ábrán* látható. Ebben az esetben a kezdeti 1-2 mPas-os dinamikai viszkozitás (4. ábra) 60 perc elteltével sem változott (5. ábra). Az olajminta-vizsgálat teljes időtartama alatt ebben az esetben homogén fázisú maradt, mely annak köszönhető, hogy ez a típusú kőolaj a KO-1 jelű kőolajhoz képest csak nagyon kis mennyiségben tartalmazott nagy szénatomszámú szénhidrogéneket, és a mintában lévő részlegesen oldott kolloid részecskék hiánya miatt szétülepedés nem következett be.



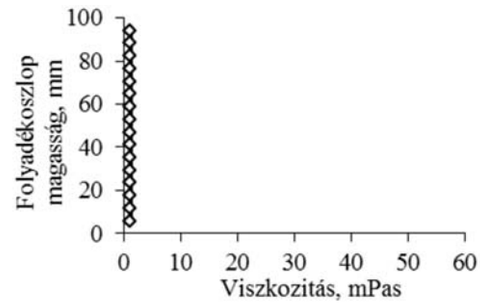
4. ábra: *KO-2 jelű kőolaj dinamikai viszkozitásának változása a folyadékoszlop magasságának függvényében, 0. perc*



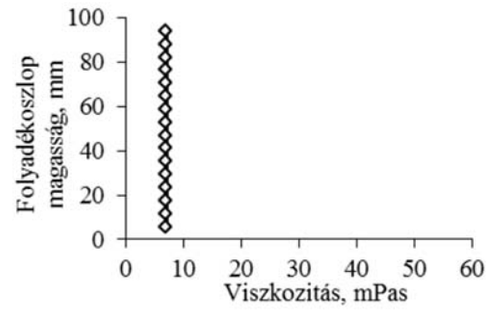
5. ábra: *KO-2 jelű kőolaj dinamikai viszkozitásának változása a folyadékoszlop magasságának függvényében, 60. perc*

A rétegvíz és a folyásmódosító polimert tartalmazó oldat vizsgálata

A rétegvíz és a folyásmódosító polimer vizes oldatának dinamikai viszkozitása is homogén eloszlású volt 80 °C-on, a folyadékoszlop magassága mentén *(6-7. ábra)*. A viszkozitás értékek 1,17 és 7 mPas értékűnek adódtak. Kiülepedést, viszkozitás növekedést 60 perc elteltével egyik esetben sem tapasztaltunk, köszönhetően a rétegvíz homogenitásának és a benne jól diszpergált polimer összetevőknek.



6. ábra: *A rétegvíz dinamikai viszkozitásának változása a folyadékoszlop magasságának függvényében, 0. perc*



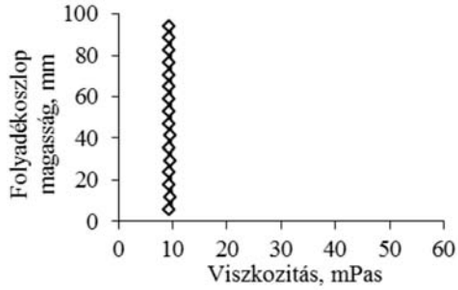
7. ábra: *Folyásmódosító polimer oldat dinamikai viszkozitásának változása a folyadékoszlop magasságának függvényében, 0. perc*

A diagramokon megfigyelhető, hogy a folyásmódosító polimer hozzáadására a rétegvíz dinamikai viszko-

zitása jelentősen megemelkedett. A folyásmódosító polimer oldatban oldott tenzidkompozíciók dinamikai viszkozitásának vizsgálata során a *7. ábrán* látható viszkozitás értékeket tekintettük viszonyítási alapnak.

Tenzidkompozíciót is tartalmazó folyásmódosító polimer oldat vizsgálata

Megmértük a tenzidkompozíciót is tartalmazó folyásmódosító polimer oldat dinamikai viszkozitásának változását a folyadékoszlop magassága mentén *(8. ábra)*.



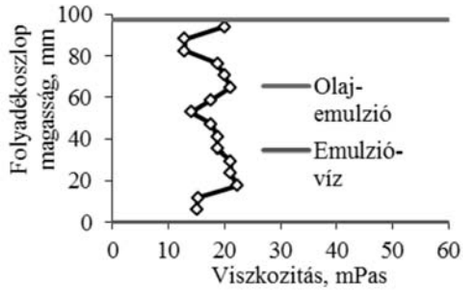
8. ábra: *Tenzidkompozíciót tartalmazó folyásmódosító polimer oldat dinamikai viszkozitásának változása a folyadékoszlop magasságának függvényében, 0. perc*

A *8. ábrán* lévő diagramon megfigyelhető, hogy a TK-1 jelű tenzidkompozíció hozzáadásakor a dinamikai viszkozitás értékek közel 2 mPas értékkel növekedtek, mely bizonyítja, hogy a felületaktív anyag megfelelően szétoszlott a polimer oldatban.

Az emulziók viszkozitásának függése a kőolaj összetételének változásától

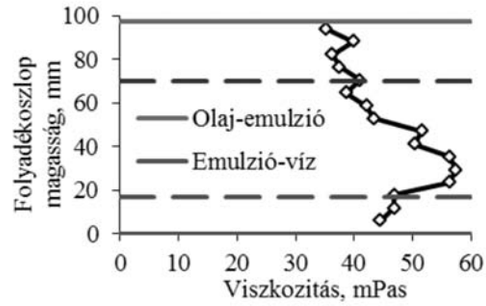
A kőolajat és a folyásmódosító polimert is tartalmazó vizes oldatok vizsgálata során azt tapasztaltuk, hogy a különböző kútból kitermelt kőolajok összetételváltozása is jelentősen befolyásolja a tenzidkompozíció viszkozitásnövelő hatását. Így például vizsgáltuk, hogy hatással van-e a kialakult emulziós fázisok stabilitására, viszkozitásértékeinek nagyságára.

A diagramokon folyamatos vonalakkal ábrázoltuk az olajfázis és az emulzió közötti, valamint az emulzió és a víz közötti fázishatárokat, folyamatos szaggatott vonallal pedig a dinamikai viszkozitás értékeknél bekövetkező ugrásszerű változás alapján megállapítható határt jelöltük.



9. ábra: *TK-1 jelű tenzidkompozícióval készített kőolaj-víz emulzió dinamikai viszkozitásának változása a folyadékoszlop magasságának függvényében, 0. perc*

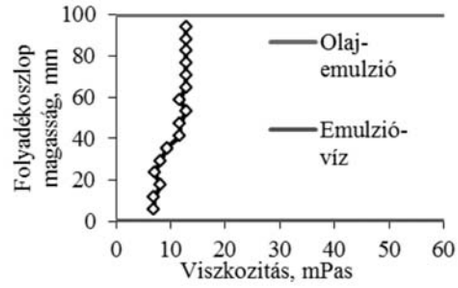
Az algyői rétegvízben oldott TK-1 jelű tenzidkompozíciót és a vizes oldatban diszpergált KO-1 jelű kőolajat tartalmazó homogén emulziós fázis viszkozitása a folyadékoszlop magassága mentén 15-25 mPas közöttinek adódott *(9. ábra)*.



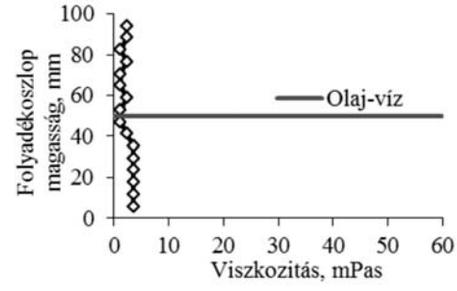
10. ábra: *TK-1 jelű tenzidkompozícióval készített kőolaj-víz emulzió dinamikai viszkozitásának változása a folyadékoszlop magasságának függvényében, 60. perc*

60 perces ülepedést követően mérhető fázisszétválást nem tapasztaltunk, csak kis mértékű olajosfázis-kiválást érzékeltünk a minta felszínén. A dinamikai viszkozitás értékek azonban 35-60 mPas-os nagyságúra növekedtek *(10. ábra)*, jól megfigyelhető fázisszeparáció történt. Ezt valószínűsíthetően az emulziós fázisban bekövetkező összetétel-változás okozta.

A KO-2 kőolajat és a TK-1 jelű tenzidkompozíciót tartalmazó emulzió dinamikai viszkozitásának alakulása a folyadékoszlop magasságának függvényében a *11-12. ábrákon* látható.



11. ábra: *TK-1 jelű tenzidkompozícióval és KO-2 jelű kőolajjal készített kőolaj-víz emulzió dinamikai viszkozitásának változása a folyadékoszlop magasságának függvényében, 0. perc*



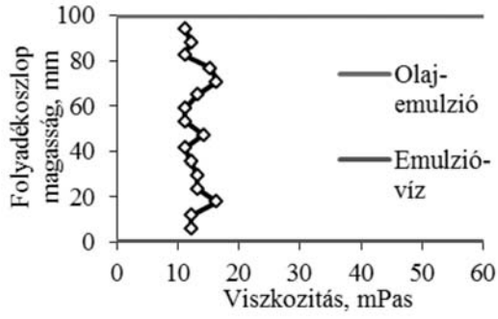
12. ábra: *TK-1 jelű tenzidkompozícióval és KO-2 jelű kőolajjal készített kőolaj-víz emulzió dinamikai viszkozitásának változása a folyadékoszlop magasságának függvényében, 60. perc*

Amint az a két ábrasorozat összehasonlításából kitűnt, a folyadékoszlop-magasság függvényében mért dinamikai viszkozitás értékek szerint a kőolaj minősége jelentősen befolyásolta a kialakult emulzió típusát és stabilitását. Amíg a KO-1 jelű kőolaj esetében stabil, 60 perc elteltével is közel 100 V/V% mennyiségű emulziós fázis volt jelen, addig a kisebb viszkozitású KO-2 jelű kőolaj esetében a kezdeti 100 V/V%-os emulziós fázis 60 perc eltelte után teljesen megbomlott egy olajos és egy vizes fázisra.

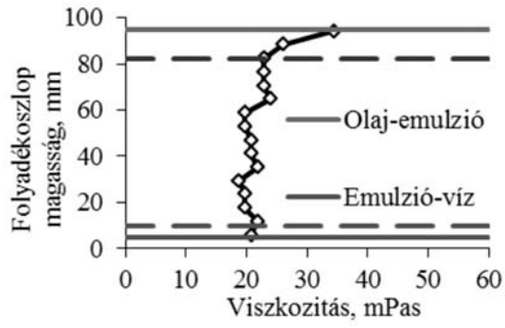
Ez a különbség az emulziók dinamikai viszkozitás értékeinek összehasonlítása esetén is megfigyelhető. Míg a KO-1 jelű kőolajjal kialakult emulzió viszkozitása kezdetben 40-60 mPas dinamikai viszkozitástartományba esett, addig a KO-2 jelű kőolajnál ez az érték csupán 5-15 mPas közöttinek adódott. A különbség jól mutatja, hogy a tenzidkompozíció a könnyebb, KO-2 jelű kőolaj esetében nem tudott az EOR szempontjából előnyös, nagy stabilitású emulziót kialakítani.

Polimeres tenzidkompozíciók összehasonlító vizsgálata

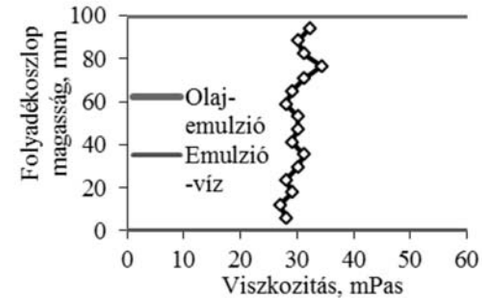
A továbbiakban a vizsgálatokat csak a tervezett polimer-tenzides elárasztási kísérlet helyszínén kitermelhető KO-1 jelű kőolajjal végeztük el. A mérési adatokból szerkesztett diagramok a *13-22. ábrán* láthatóak.



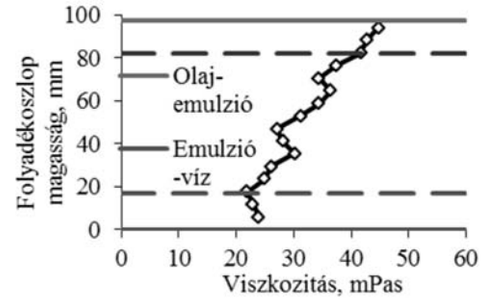
13. ábra: *TK-2 jelű tenzidkompozícióval készített, folyásmódosító polimert is tartalmazó kőolaj-víz emulzió dinamikai viszkozitásának változása a folyadékoszlop magasságának függvényében, 0. perc*



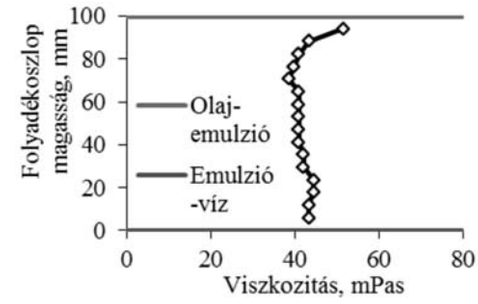
14. ábra: *TK-2 jelű tenzidkompozícióval készített, folyásmódosító polimert is tartalmazó kőolaj-víz emulzió dinamikai viszkozitásának változása a folyadékoszlop magasságának függvényében, 60. perc*



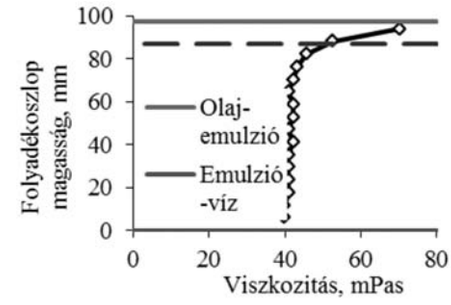
15. ábra: *TK-3 jelű tenzidkompozícióval készített, folyásmódosító polimert is tartalmazó kőolaj-víz emulzió dinamikai viszkozitásának változása a folyadékoszlop magasságának függvényében, 0. perc*



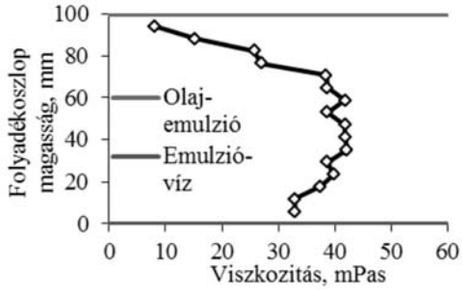
16. ábra: *TK-3 jelű tenzidkompozícióval készített, folyásmódosító polimert is tartalmazó kőolaj-víz emulzió dinamikai viszkozitásának változása a folyadékoszlop magasságának függvényében, 60. perc*



17. ábra: *TK-4 jelű tenzidkompozícióval készített, folyásmódosító polimert is tartalmazó kőolaj-víz emulzió dinamikai viszkozitásának változása a folyadékoszlop magasságának függvényében 0. perc*

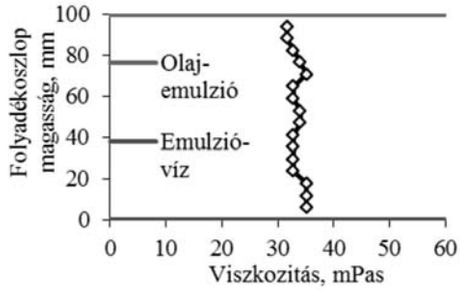


18. ábra: *TK-4 jelű tenzidkompozícióval készített, folyásmódosító polimert is tartalmazó kőolaj-víz emulzió dinamikai viszkozitásának változása a folyadékoszlop magasságának függvényében 60. perc*

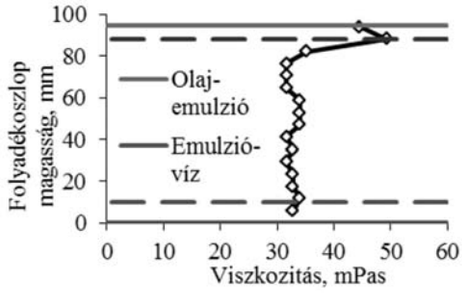


19. ábra: *TK-5 jelű tenzidkompozícióval készített, folyásmódosító polimert is tartalmazó kőolaj-víz emulzió dinamikai viszkozitásának változása a folyadékoszlop magasságának függvényében, 0. perc*

20. ábra: *TK-5 jelű tenzidkompozícióval készített, folyásmódosító polimert is tartalmazó kőolaj-víz emulzió dinamikai viszkozitásának változása a folyadékoszlop magasságának függvényében, 60. perc*



21. ábra: *TK-6 jelű tenzidkompozícióval készített, folyásmódosító polimert is tartalmazó kőolaj-víz emulzió dinamikai viszkozitásának változása a folyadékoszlop magasságának függvényében, 0. perc*



22. ábra: *TK-6 jelű tenzidkompozícióval készített, folyásmódosító polimert is tartalmazó kőolaj-víz emulzió dinamikai viszkozitásának változása a folyadékoszlop magasságának függvényében, 60. perc*

Az ábrákon is megfigyelhető, hogy a tenzidkompozíciókkal készített folyásmódosító polimert tartalmazó kőolaj-víz emulziók dinamikai viszkozitása a kőolaj- és a tenzidkompozíció-mentes folyásmódosító polimert tartalmazó rétegvíz dinamikai viszkozitásának összegénél is nagyobb értékű, vagyis nem additív módon nőtt a viszkozitás, hanem szinergikus módon, egymás hatását erősítve emelkedett a belső ellenállás mértéke.

A TK-2 jelű tenzidkompozíció felhasználásával készített emulzió kezdeti viszkozitása 10-20 mPas közötti *(13. ábra)*.

60 perces ülepedést követően a minta tetején kőolajkiválást, alul 5 V/V% víz kiválást tapasztaltunk. A dinamikai viszkozitás 20 mPas értékre csökkent az alsó 2/3-ad részben *(14. ábra)*. Az olajos fázis alatti átmeneti fázis felső részében 10 mPas mértékű viszkozitás-növekedést figyeltünk meg.

A TK-3 jelű tenzidkompozíció vizsgálatakor a kezdeti homogén, az előbbinél nagyobb, mintegy 30 mPas dinamikai viszkozitású emulziós fázisból *(15. ábra)* a 60 perces ülepedési időt követően felül olajos kiválást tapasztalunk *(16. ábra)*. Az emulziós fázis mennyisége csupán 2,5%-kal csökkent.

A 60 perces ülepedést követően a dinamikai viszkozitás értékek 20-45 mPas-os intervallumban, az alsó vizes fázistól a felső olajos fázis felé haladva fokozatosan növekedtek, ami az O/V típusú emulzió V/O típusúra váltásának következménye *(17. ábra)*.

A TK-4 jelű tenzidkompozícióból előállított emulzió kezdetben homogén, relatíve nagy (40-45 mPas) dinamikai viszkozitású fázist alkotott *(18. ábra)*.

A vizsgálat 60. percében kis mennyiségű olajkiválást tapasztaltunk. A *18. ábrán* olajos fázisú, 10%-nyi térfogatban a dinamikai viszkozitás értékek közel 30 mPas-os növekedése figyelhető meg, amely alapján szintén egy átmeneti fázis kialakulását feltételezzük.

A TK-5 jelű tenzidkompozíció vizsgálatának kezdetén vizuálisan ugyan homogén emulziós fázist találtunk, azonban a folyadékoszlop magasságának függvényében mért dinamikai viszkozitás értékeknél már jelentős változás látható *(19. ábra)*. 10-55 mPas-os intervallumban, a tömbfázis közepétől kezdve, a fázisinverzió miatt, fokozatosan csökkent a viszkozitás.

60 perces ülepedést követően a minta felszínén csak kis mértékű olajkiválást tapasztaltunk. Vizesfázis nem keletkezett. A dinamikai viszkozitás a minta alsó részén a kezdeti 35 mPas-os értékről 15 mPas-ra csökkent. Az e feletti tartományban jelentős változást nem tapasztaltunk *(20. ábra)*.

A tenzidkompozíciók vizsgálati eredményei alapján tehát megállapítottuk, hogy a tenzidkompozícióban lévő anionos és nemionos tenzidek típusa és aránya is nagy mértékben befolyásolta a kialakult emulziós fázisok dinamikai viszkozitását, térfogatarányát és stabilitását. A vizsgált öt tenzidkompozíció közül a legkisebb dinamikai viszkozitású emulziós fázist a két különböző nemionos tenzidet is tartalmazó TK-2 jelű tenzidkompozícióval tudtuk létrehozni. Ebben az esetben a vizsgálat időtartama alatt a viszkozitás nem növekedett 30 mPas fölé.

A folyásmódosító polimert szintén tartalmazó, TK-6 jelű tenzidkompozícióval készített kőolaj-víz emulzió kezdetben homogén volt *(21. ábra)*. Dinamikai viszkozitása a folyadékoszlop teljes magassága mentén 35-38 mPas-nak adódott.

60 perc elteltével a vizuálisan meghatározott emulziós fázis térfogataránya csak kis mértékben, 5%-kal csökkent *(22. ábra)*. Az emulziós fázis felszínén kevés olajos kiválás jelent meg.

A dinamikai viszkozitás értékeknél jelentős változást nem tapasztaltunk, csupán a minta térfogatának felső 20%-ánál figyeltünk meg 15 mPas-os dinamikai viszkozitás növekedést.

A vizuálisan meghatározott és a dinamikai viszkozitás értékek alapján becsült fázishatár ebben az esetben sem egyezett meg.

Mivel EOR szempontjából a kis viszkozitású, nagy olajtartalmú, O/V típusú stabil emulzió kialakulása a kedvező, így a vizsgált tenzidkompozíció közül a háromkomponensű, TK-2 jelű a leghatékonyabb, mivel ezen felületaktív anyag alkalmazásakor a 60 perces ülepedési idő után is csak 20 mPas-os dinamikai viszkozitású volt az emulziós fázis, valamint csak 5-5 V/V%-os olajos és vizes fázis keletkezett.

Fázismegoszlás arányainak összehasonlítása

A *6.* és a *7. táblázatban* összefoglaltuk az 1 óra ülepedési időt követően vizsgált kőolaj-víz emulziók vizuálisan, illetve dinamikai viszkozitás értékek változásából következtetett fázismegoszlások nagyságát.

6. táblázat: *A kőolaj-víz emulziók vizuálisan meghatározott fázismegoszlása 1 óra ülepedési időt követően 80°C-on*

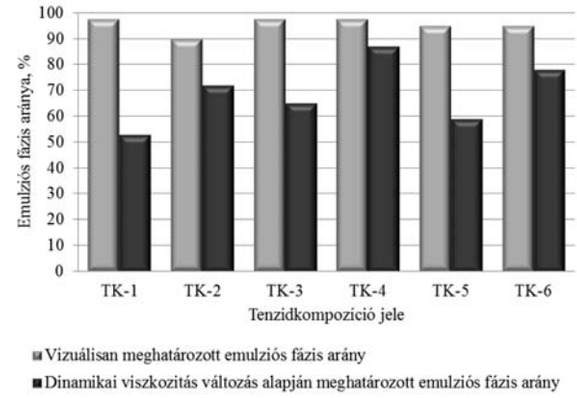
	Alsó fázis V/V%	**Középső fázis** V/V%	**Felső fázis** V/V%
TK-1	0,0	97,5	2,5
TK-2	5,0	90,0	5,0
TK-3	0,0	97,5	2,5
TK-4	0,0	97,5	2,5
TK-5	0,0	95,0	5,0
TK-6	0,0	95,0	5,0

7. táblázat: *A kőolaj-víz emulziók dinamikai viszkozitás változás alapján meghatározott fázismegoszlása 1 óra ülepedési időt követően 80°C-on*

	Alsó fázis V/V%	**Középső fázis** V/V%	**Felső fázis** V/V%
TK-1	17,0	53,0	30,0
TK-2	10,0	72,0	18,0
TK-3	17,0	65,0	18,0
TK-4	0,0	87,0	13,0
TK-5	23,0	59,0	18,0
TK-6	10,0	78,0	12,0

A *23. ábrán* látható a *6-7. táblázatokban* lévő, teljes térfogatra vonatkoztatott, középső, emulziós fázisok arányának oszlopdiagramos ábrázolása.

Amint a fenti táblázatokban és a *23. ábrán* is látható, a vizuálisan megfigyelt és a viszkozitás értékek alapján meghatározott fázishatárok, valamint az emulziós fázisok nagysága minden esetben különbözött. A dinamikai viszkozitás értékek változása szerint meghatározott, vagyis a valódi fázishatárok alapján, minden esetben kisebb emulziós fázist állapítottunk meg. A különbségek 10-45% közé estek. A legkisebb különbséget a TK-4 jelű tenzidkompozíció esetén tapasztaltuk.



23. ábra: *A kétféle módszerrel kimutatható emulziós fázisarányok*

A kétféle meghatározás eredményeinek különbségeit a kőolaj sötét színe miatt nehezen érzékelhető fázishatár okozhatja. Emellett az is szerepet játszik, hogy az olajos, az emulziós és a vizes fázisok határfelületén nem érzékelhető éles szakadás a fizikai jellemzőkben, hanem egy átmeneti fázis érzékelhető, melyben folytonos átmenetű fázisinverzió figyelhető meg. Az alkalmazott módszer előnye, hogy ezt a változást is nyomon lehet követni.

Összefoglalás

A kőolajkitermelés fokozására irányuló polimertenzides harmadlagos kitermelés (EOR) során képződő kőolaj-víz emulziók esetén az ülepedő emulziós fázis arányok meghatározására a korábbi vizuális érzékelésnél pontosabb módszert dolgoztunk ki. A kőolaj tenzides kiszorítási technológia kutatásához az emulziók vizsgálati módszerét Brookfield-típusú rotációs viszkoziméter alkalmazásával az ülepített emulziók fázisviszkozitásainak mérésével egészítettük ki.

Megvizsgáltuk két különböző kútból termelt kőolajnak a tárolás hatására bekövetkező dinamikai viszkozitás-változását és azt, hogy miként befolyásolja a kőolaj összetételének változása a tenzidkompozíció hatékonyságát. Megállapítottuk, hogy eltérő típusú kőolajok esetén a tenzidkompozíciók különböző mértékben fejtik ki emulgeáló hatásukat. Az egyik vizsgált kőolajnál 60 perces ülepedést követően az emulziós fázis teljesen megbomlott egy olajos és egy emulziós fázisra. Ezzel szemben más kútból termelt kőolaj vizsgálatánál ugyanaz a tenzidkompozíció CEOR-felhasználás szempontjából kedvezőnek bizonyult, mivel 60 perces ülepedési időt követően az emulziós fázist nagy stabilitás és kis viszkozitás jellemezte. Ezek alapján különböző területeken végzett EOR-eljárás során célszerű speciális összetételű tenzidkompozíciót előállítani annak érdekében, hogy optimális hatást tudjanak elérni.

A 6 különböző összetételű tenzidkompozíció vizsgálata során értékelt eredmények alapján megállapítottuk,

hogy az anionos és nemionos összetevők szerkezeti vagy koncentráció változása is jelentős hatást gyakorol az emulziók kezdeti és az 1 óra ülepedést követő fázismegoszlásának arányaira és viszkozitásuk nagyságára.

Az emulgeáló hatás miatt kialakuló vizuálisan meghatározott fázishatárok jelentős mértékben különböztek a folyadékoszlop magasságának függvényében mért dinamikai viszkozitás változási tendenciája alapján meghatározott fázishatártól. Az utóbbi eljárás pontosabb fázishatár-meghatározást tesz lehetővé.

IRODALOM

[1] International Energy Agency: World energy outlook 2014 (2014)

[2] *Lakatos István:* Kőolaj és földgáz termelésének és felhasználásának perspektívája a XXI. században; Magyar Tudományos Akadémia nyilvános előadás; (2012)

[3] *William C. Lyons:* Standard Handbook of Petroleum and Natural Gas Engineering: Volume 2, Gulf Professional Publishing, 319-343, (1996)

[4] *Abass A. Olajire:* Review of ASP EOR (alkaline surfactant polymer enhanced oil recovery) technology in the petroleum industry: Prospects and challenges, Energy 77, 963-982, (2014)

[5] *Willi Wuest, Rainer Eskuchen, Bernd Richter:* Enhanced oil recovery using mixture of alkyl ether sulfonate and alkoxylated alcohol produced by reacting alkyl ether sulfate with aqueous alkali metal sulfite solution, US 5318709 A, (1994)

[6] *Mohammad Ali Ahmadi, Sohrab Zendehboudi, Ali Shafiei, and Lesley James:* Nonionic Surfactant for Enhanced Oil Recovery from Carbonates: Adsorption Kinetics and Equilibrium, Ind. Eng. Chem. Res., 51 (29), 9894-9905, (2012)

[7] *Laurier L. Schramm:* Surfactants: Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry, Cambridge Univerity Press, 203-250, (2000)

[8] *Aleksandr Akovlevich Malkin, Alexander Ya Malkin, Avraam I. Isayev:* Rheology: Concepts, Methods & Applications, ChemTec Publishing, (2006)

[9] *Sylvie Cohen-Addad, Reinhard Höhler:* Rheology of foams and highly concentrated emulsions, Current Opinion in Colloid & Interface Science, Volume 19, Issue 6, December, 536-548, (2014)

[10] *Karbaschia, M. Lotfia, J. Krägela, A. Javadia, D. Bastani, R. Millera:* Rheology of interfacial layers, Current Opinion in Colloid & Interface Science, Volume 19, Issue 6, 514-519, (2014)

[11] *Masood Azodi, Ali Reza Solaimany Nazar:* An experimental study on factors affecting the heavy crude oil in water emulsions viscosity; Journal of Petroleum Science and Engineering 106, 1-8, (2013)

[12] *Dílson C. Maia Filho, Joao B.V.S. Ramalho, Luciana S. Spinelli, Elizabete F. Lucas:* Aging of water-in-crude oil emulsions: Effect on water content, droplet size distribution, dynamic viscosity and stability, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 396, 208- 212, (2012)

[13] *Ronaldo Goncalves dos Santos, Antonio Carlos Bannwart, Watson Loh:* Phase segregation, shear thinning and rheological behavior of crude oil-in-water emulsions, Chemical engineering research and design 92, 1629-1636, (2014)

ELEKES ANDREA vegyészmérnök MSc a Pannon Egyetem, MOL – Ásványolaj- és Széntechnológiai Intézeti Tanszékén kőolajipari célú nemionos tenzidek vizsgálatával foglalkozik.

DR. NAGY ROLAND PhD okl. vegyészmérnök, okl. kutató-fejlesztő szakmérnök. 2005 óta a Pannon Egyetem, MOL – Ásványolaj- és Széntechnológiai Intézeti Tanszékén kőolajipari tenzidek előállításával és vizsgálatával foglalkozik.

DR. BARTHA LÁSZLÓ CSc okl. vegyészmérnök, a Pannon Egyetem professor emeritusa. Kutatási területei: ásványolaj- és petrolkémiai technológia, kenőanyagok kémiája és technológiája, olajipari és műanyagipari felületaktív polimer adalékok, műanyagok krakkolása.

VÁGÓ ÁRPÁD okl. vegyészmérnök, MOL Nyrt., Kutatás- és Üzletfejlesztés vezető kutatás-fejlesztési szakértője, a Pannon Egyetem címzetes egyetemi docense. Számos szakmai szervezetben tevékenykedik, nemzetközi és hazai konferenciákon tartott előadásokat, a MOL által szervezett tudományos konferenciákon többszörösen díjazott, és több díjat kapott más szervezetektől is.

Bőhm József Geofil-díjas

A Geofil-díj 2016. évi kitüntetettje *dr. Bőhm József* c. egyetemi tanár, a ME Műszaki Földtudományi Kar korábbi dékánja, a Nyersanyagelőkészítési és Környezeteljárástechnikai Intézet nyugalmazott igazgatója. A díjat *dr. Holoda Attila*, a Geofil-díj kuratórium elnöke, Hajdúszoboszló alpolgármestere és *dr. Kriza Ákos*, Miskolc polgármestere adta át.

A miskolci Geofil-díjat a földtudományokban kiemelkedő közösségi munkáért évente egy kitüntetett veheti át. A kitüntetést a Diósgyőrért Közhasznú Alapítvány javaslatára a Magyar Állami Földtani Intézet alapította 2010-ben.

www.uni-miskolc.hu *Dr. Földessy János*