

KŐOLAJ-VIZ RENDSZER EMULZIÓKÉPZŐDÉSÉNEK ÉS A
KÉPZŐDÖTT MAKROEMULZIÓK KOLLOIDKÉMIAI
TULAJDONSÁGAINAK MEGHATÁROZÁSA

Doktori értekezés

Irta és a József Attila Tudományegyetem
Természettudományi Karához benyújtotta

Felián Borbála

okl. vegyész

Miskolc, 1983.



Dolgozatomat az MTA Bányászati Kémiai Kutatólaboratóriumában készítettem Dr. Lakatos István kandidátus vezetésével, akinek dolgozatom tárgykörének kijelöléséért e helyen is köszönetet mondok.

Hálás köszönetemet fejezem ki Dr. Szántó Ferenc professzor urnak, amiért lehetővé tette számomra, hogy kísérleti munkám egy részét a József Attila Tudományegyetem Természettudományi Karának Kolloid-kémiai Tanszékén végezzem el, valamint Dr. Balázs János egyetemi adjunktus urnak hasznos gyakorlati és elméleti utmutatásaiért és értékes tapasztalatainak átadásáért.

KŐOLAJ-VIZ RENDSZER EMULZIÓKÉPZŐDÉSÉNEK ÉS A
KÉPZŐDÖTT MAKROEMULZIÓK KOLLOIDKÉMIAI
TULAJDONSÁGAINAK MEGHATÁROZÁSA

T a r t a l o m j e g y z é k

	oldal
BEVEZETÉS ÉS CÉLKITÜZÉS	1
I. IRODALMI ÁTTEKINTÉS	6
I.1. Felületaktív anyagok alkalmazása az intenzív kőolajtermelésben	6
I.2. Felületaktív anyagok HLB értékének szerepe . .	10
I.3. Az emulziók stabilitása	16
I.4. Az emulziók reológiai sajátosságai	20
II. KISÉRLETI ANYAGOK ÉS MÓDSZEREK	29
II.1. Kísérleti anyagok	29
II.1.1. Kőolaj	29
II.1.2. Felületaktív anyagok	32
II.1.3. Felhasznált egyéb anyagok és vegyszerek	35
II.2. Kísérleti módszerek	36
III. KISÉRLETI EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKEELÉSÜK	39
III.1. A tenzid nélkül előállított emulziók tulajdonságai	39
III.1.1. A diszperz rész koncentrációjának hatása a kőolaj-desztillált víz alkotta rendszerek emulzióképző- désére	39
III.1.2. A hőmérséklet hatása az emulziók reológiai jellemzőire	47

III.1.3. Elektrolitok hatása az emulziók reológiai tulajdonságaira és a határfelületi feszültségre	50
III.1.4. Kőolajfrakciók emulgeálása	59
III.2. Felületaktív anyagot tartalmazó emulziók	63
III.2.1. Tenzid minőségének és mennyiségének hatása	63
III.2.2. Fázisok relatív mennyiségének hatása. .	74
III.2.3. A hőmérséklet hatása az emulziók stabilitására és viszkozitására	81
ÖSSZEFOGLALÁS	90
JELÖLÉSEK	94
IRODALOMJEGYZÉK	95

BEVEZETÉS ÉS CÉLKITÜZÉS

A kőolajtermelés három periódusát különböztetjük meg. Az elsődleges olajtermelésnél az olajat a természetes rétegenergia hozza a felszínre. Ha a tárolónyomás oly mértékben lecsökken, hogy több olajat már nem képes a felszínre hozni, akkor az olajkitermeléshez szükséges nyomás újbóli fenntartása érdekében vizet vagy gázt sajtolnak a tárolóba. Ezt nevezik vizes elárasztásnak vagy másodlagos kőolajtermelésnek. Az elsődleges és másodlagos termelési módszerrel a termelőréteg szénhidrogéntartalmának megközelítően 30-35 %-a kerül a felszínre. A harmadlagos kőolajkitermelés célja egyrészt az áramlással érintett tárolótérben a maradékolaj csökkentése, tehát a kiszorítási hatásfok növelése, másrészt az áramlással érintett tárolótér, azaz az elárasztási /térfogati/ hatásfok növelése. Erre különböző módszerek ismeretesek, pl. szén-dioxidot sajtolnak a kutba, gőzt áramoltatnak át, polimeroldatot injektálnak be, nagyviszkozitású emulziót, valamint felületaktív anyag oldatokat alkalmaznak [1,2].

Mindegyik kitermelési módszernél gyakori az emulzióképződés, amit az támaszt alá, hogy a világ kőolajtermelésének legnagyobb része emulzió formában kerül a felszínre [3].

A kőolaj és a víz az olaj keletkezése és vándorlása folyamán szinte elválaszthatatlanul összetartoznak. Ennek ellenére nem valószínű, hogy az olajtároló rétegekben a kőolaj és a víz emulzió állapotában van jelen. Ha az emulzió az olaj keletkezése közben létre is jöhetett a geológiai idők alatt a rétegben, az olaj lassu mozgása közben vagy egyszerűen gravitációs okból újra szét is vált. Az átlagosan elfogadott nézet szerint a kitermelt kőolajemulziók csaknem kizárólag termelés közben képződnek úgy, hogy azonos vagy különböző rétegekből a kutba kerülő olaj és víz az áramlás mechanikai hatása következtében benső keveréket alkot. Az emulzióképződés már a rétegben az olajnak és a víznek a kut felé történő áramlása közben megkezdődhet. Nagymértékben fokozza az emulzió képződését a gáz, amely kiterjedéskor szinte az olajba porlasztja a vízcseppeket. Tovább folytatódik az emulgeálódás a kutak termelését szabályozó fuvókában, ahol az áramlási viszonyok kedveznek a cseppképződésnek és a cseppapritásnak /diszpergálásnak/. Az emulzió képződése vagy a már képződött emulzió diszperzitásfokának növekedése a külszínen tovább folytatódhat az olaj szállítása közben mindenütt, ahol a gyors áramlás vagy más mechanikai hatás következtében az olajtól el nem választott víz bensőségesen érintkezik az olajjal.

A keletkezett emulziók stabilitását és reológiai tulajdonságait ennek ellenére elsődlegesen nem az emulgeálódás körülményei, hanem a kitermelt olaj kémiai összetétele határozza meg [4]. Ugyanakkor az sem vitatható, hogy a harmadlagos kőolajtermelésben felhasználásra kerülő felületaktív anyagok és polimerek a keletkező emulzió stabilizátorai lehetnek.

Vizsgálataim célja az, hogy a tárolórétegben a vizes elárasztás, illetve a tenzidoldatokkal történő kiszorítás során keletkező emulziók tulajdonságainak pontos megismerésével adatokat szolgáltatassak arra, hogy az emulziók hogyan befolyásolhatják a kitermelés hatásfokát, elősegítik-e vagy gátolják-e a megbízható mozgékonyagszabályozást. A kőolaj nagy része emulzió formában jut a felszínre. Az emulzió egyrészt termelés közben, mechanikai hatás következtében keletkezhet, másrészt pl. egy vizes elárasztás vagy egy felületaktív anyaggal történő kiszorítás során létrejöhet a két fázis érintkezési felületén, melyet vagy a kőolajban lévő felületaktív tulajdonságu komponensek, vagy a bevitt felületaktív anyag stabilizál. Bármilyen uton is keletkezik az emulzió, felszínre kerülése után a kőolaj további feldolgozása céljából demulgeálni kell. A demulgeálás módszerének kiválasztásához azonban ezen emulziók kolloidkémiai sajátságainak ismerete szükséges.



A cél elérése érdekében a kísérletek első részében természetes kőolajból és vizből álló rendszereket tanulmányoztam, ezen belül vizsgáltam, hogy milyen hatása van a fázisok relatív mennyiségének, a hőmérsékletnek és az elektrolitoknak az emulziók reológiai tulajdonságaira. Ezen eredmények alapján szükségesnek látszott annak kiderítése, hogy az Algyő-2 kőolajnak melyik az az összetevője, amelyik alapvető szerepet játszik az emulzió stabilizálásában és reológiai tulajdonságainak meghatározásában.

Laboratóriumunkban jelenleg is folynak kőolajkiszorítást modellező kísérletek. Kiszorító folyadékként ionos jellegű alkil-szulfonátot, alkil-aril-szulfonátot és nemionos etoxilált-alkil-aril származékokat használnak. A nemionos felületaktív anyagok kőolajkiszorítási célra történő alkalmazása az utóbbi évtizedben egyre jobban előtérbe került. Ennek oka egyrészt az, hogy a nemionos felületaktív anyagok sokkal kisebb mértékben adszorbeálódnak kőzeten, mint az ionosak, másrészt nem lép fel ioncsere a felületaktív anyag kationja és a kőzet kationja között, ugyanakkor mindkét fajta tenzid közel azonos mértékben csökkenti a határfelületi feszültséget.

Mindezek figyelembevételével a vizsgálatok második részében egy ionos, etoxilált-nonil-fenol-szulfonát, valamint különböző számú etilénoxid csoportot tartalmazó nonil-fenol származékok, mint nemionos tenzidek felhasználásával készítettem az emulziókat. Vizsgáltam, hogy milyen hatása van a tenzid minőségének és mennyiségének, a fázisok relatív mennyiségének és a hőmérsékletnek az emulziók kolloidkémiai tulajdonságaira.

I. IRODALMI ÁTTEKINTÉS

I.1. Felületaktív anyagok alkalmazása az intenzív kőolaj-kitermelésben

Feltételezések szerint a vizes elárasztás után az olaj diszkontinuous gangliák /foltok/ formájában van a tároló pórusaiba zárva [5]. Az olajgangliákra két fő erő hat, a viszkózus és kapilláris erők, melyek egymáshoz való viszonya határozza meg a kiszorítás hatékonyságát egy olajtermelési folyamatban. Vizes elárasztás után a kapilláris szám $N_{ca} / 10^{-6}$ nagyságrendű.

$$N_{ca} = \frac{v}{\phi} \frac{u}{\sigma} \quad /1/$$

Annak érdekében, hogy kémiai anyagokkal történő elárasztás során többletolajat lehessen kitermelni, a kapilláris számnak 10^{-2} - 10^{-3} nagyságrendűre kell növekednie. A gyakorlatban ezt a 3-4 nagyságrendbeli növekedést az olaj-viz határfelületi feszültség csökkentésével lehet elérni, aminek következtében lecsökken az a munka, ami az olajgangliák határfelületének olyan mértékű deformálásához szükséges, hogy azok a szűk pórusokon is keresztül juthassanak.

Az olajpad kialakulásának szükséges feltétele az olajgangliák összefolyása, koaleszcenciája, melyet az érintkezési felületen létrejövő film nagy határfelületi viszkozitása akadályoz, kis határfelületi viszkozitása gyorsít. A sikeres olajkiszorítási folyamathoz jelentős követelmény az olajpad és a kiszorítófázis mozgékonyságának szabályozása, ehhez általában polimeroldatokat használnak. A felületaktív anyaggal történő kiszorítás hatékonyságát befolyásolja a közet nedvesíthetősége, az olajgangliák felületi töltéssűrűsége, továbbá a rendszer sótartalma. Megfigyelések szerint az optimális sótartalmu rendszerben a határfelületi feszültség 10^{-3} mNm^{-1} nagyságrendű, a koaleszcencia idő minimális, és egy ilyen rendszert közeten keresztül sajtolva a felületaktív anyag vesztesége is a legkisebb [6].

A kőolaj-viz rendszer határfelületi tulajdonságai a kőolaj és a kiszorító folyadék természetétől függenek. A kőolaj olyan kolloid rendszernek tekinthető, amelyben nagy molekulatömegű aszfaltén részecskék vannak diszpergálva, melyeket a kisebb molekulatömegű komponensek /maltenek/ különböző mértékben peptizálnak. Így az asszociáció során az olajban micelláris szerkezet alakul ki.

Összehasonlítva az egyes kőolajfrakció-viz rendszerek határfelületi viselkedését az eredeti kőolaj-viz rendszer

határfelületének tulajdonságával, megállapították, hogy elsősorban az aszfalténkomponensek felelősek a nagy határfelületi aktivitásért [7].

A felületaktív anyag oldatok kiszorító fázisként való alkalmazása nem újkeletű. Már 1929-ben DE GROOT [8] nyújtott be szabadalmat a víz-felületaktív anyag rendszer alkalmazásáról az olajkihozatal növelésére. HOLBROOK [9] különböző kémiai összetételű, elsősorban nemionos és anionos felületaktív anyagokat szabadalmaztatott ugyancsak erre a célra. A laboratóriumi vizsgálatok folyamán már ekkor megfigyelték, hogy felületaktív anyagok jelenlétében az egymással nem elegyedő vizes és olajos fázis porózus közegen keresztül történő áramlásakor nagyon stabilis emulzió alakulhat ki. Ezek a makroemulziók termodinamikailag nem stabilis rendszerek, mert idővel tiszta olajos és vizes fázisra különülnek el. A kiszorító folyadékként alkalmazásra kerülő felületaktív anyagok tehát a keletkező emulziók stabilizátorai lehetnek, azaz nagymértékben meghosszabbíthatják a teljes fázisszétválás bekövetkezésének időtartamát [10]. Ami pedig a gyakorlatot illeti, a képződött emulziók lassíthatják vagy gyorsíthatják az olajkitermelést attól függően, hogy adott körülmények között milyenek az emulzió tulajdonságai.

Áramlási szempontból meghatározó jelentőségű az emulziók jellege, cseppmérete és cseppméret-eloszlása, stabilitása és reológiai jellemzői [6]. Ha az emulgeált cseppek kisméretűek és az emulzió nagy csepp és eloszlási állandósággal rendelkezik, akkor a kitermelést ugyan lényegesen nem befolyásolja, de az emulzió demulgeálása, az olaj elválasztása a vizes fázistól újabb ipari problémát jelent [11]. Ha viszont a cseppek mérete összemérhető a pórusok méretével, akkor azok lényegesen kisebb átlagsebességgel haladnak a kiszorító folyadékhoz képest, s ezáltal nehezítik a mozgékonyagszabályozást. Sőt az emulgeált cseppek a szűk pórusokba beszorulhatnak és ilyenkor dugóhatás, u.n. gátképződés jön létre, minek következtében nullára csökken az adott tárolószakaszon az áramlás sebessége [12].

MoAULIFFE [13] olyan kísérleti eredményekről számol be, miszerint a vizes elárasztás után a tárolórétegben maradt kőolajat "olaj a vízben" típusu emulzióval szorítják ki. Az elgondolás alapja az, hogy egy tárolókőzet a pórusméretek szempontjából mindig heterogén, és vizes elárasztás folyamán a víz csak a legnagyobb áteresztőképességű területekről szorítja ki a kőolajat. Az emulzióval történő kiszorítás célja az, hogy a nagyobb permeabilitású részeket mintegy leblokkolja, és a kisebb áteresztőképességű helyekről a bennmaradt olajat mozdíthatóvá tegye.

I.2. Felületaktív anyagok HLB értékének szerepe

Az emulzió készítéséhez, valamint közvetlenül az olajkiszorításhoz használt felületaktív anyagok minőségének és mennyiségének megválasztásánál figyelembe kell venni többek között annak a kiszorítandó olajra és rétegvizre gyakorolt emulgeáló hatását, a keletkező emulziók jellegét, stabilitását és reológiai jellemzőit. A felületaktív anyagoknak, mint emulgeátoroknak az emulziók tulajdonságaira gyakorolt hatásával kapcsolatban a szakirodalom nagyon sok ismeretanyagot közöl, de a vizsgálatokat elsősorban modellanyagokkal végezték. BANCROFT [14] már 1913-ban megállapította, hogy az emulziók jellegét döntően az emulgeálószer határozza meg és az a fázis képezi a diszperzióközeget, amelyben az emulgeátor jobban oldódik.

A legmegfelelőbb emulgeálószer kiválasztásához nyújt gyakorlati segítséget a GRIFFIN [15] által nemionos felületaktív anyagokra felállított HLB skála. A HLB betűk a hidrofil-lipofil balance, vagyis a hidrofil-lipofil-egyensúly kifejezést helyettesítik. E módszer szerint mindegyik felületaktív vegyületet egy HLB szám jellemez, amelynek alapján egy skáláról kiválasztható az adott célra alkalmas emulgeálószer. Az I. Táblázat a különböző rendszerek előállításához szükséges HLB értéktartományokat mutatja. Így pl. a W/O emulzió emulgeálószerüként csak azok az anyagok

használhatók, amelyeknek HLB száma 3-6-ig terjedő tartományban van, míg az O/W emulzió készítésére a 8-tól 18-ig terjedő HLB értékű tenzidek alkalmasak.

I. Táblázat

HLB értéktartományok és ezek alkalmazásai

Értéktartomány	Alkalmazás
3 - 6	W/O emulgeálószer
7 - 9	nedvesítőszer
8 - 18	O/W emulgeálószer
13 - 15	detergens
15 - 18	szolubilizátor

Az említett osztályozás szerint az ettől eltérő tartományba eső HLB számú vegyületek, ha jelentős mértékben felületaktívak is, nem használhatók emulgeálószerként.

A HLB számokat meghatározó eredeti módszer hosszú és munkaigényes kísérleti eljárást igényel. DAVIES [16] HLB csoportértékeket vezetett be a felületaktív anyagok HLB értékének egyszerűbb számolására. A csoportértékekből egy vegyület HLB értéke az alábbi egyenlet alapján számítható ki,

$$HLB = \sum \text{/hidrofil csoportérték/} - n \text{/CH}_x \text{ csoportérték/} + 7$$

Az egyes csoportértékeket a II. Táblázat tartalmazza.

II. Táblázat

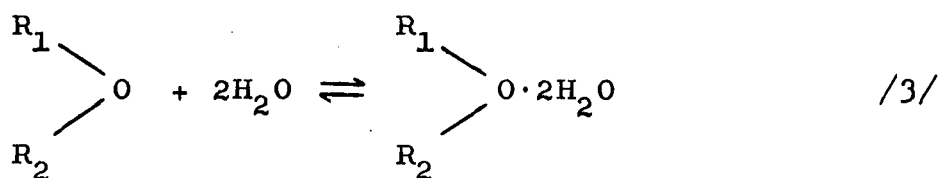
Csoportok		Csoportértékek
hidrofil	- SO ₄ ⁻ Na ⁺	38,7
	- COO ⁻ K ⁺	21,1
	- COO ⁻ Na ⁺	19,1
	szulfonát	kb. 11,0
	észter /anhidroszorbit gyűrűhöz kapcsolódó/	6,8
	észter /szabad/	2,4
	- OH /szabad/	1,9
	- O -	1,3
	- OH /anhidroszobit gyűrűben/	0,5
	etilénoxid csoport	0,33
lipofil	- CH - , - CH ₂ - ,	0,475
	- CH ₃ , = CH -	

A nemionos felületaktív anyagok HLB számát különböző tényezők befolyásolhatják, SHINODA [16] többek között rámutatott arra, hogy a HLB érték függ az olajos fázis természetétől, a vízben és az olajban oldott adalékanyagoktól. A HLB számot megváltoztathatja a hőmérséklet, mivel alapvetően befolyásolja az emulgeálószer hidrofíli részét és a víz közötti, valamint a lipofíli részét és az olaj közötti kölcsönhatást.

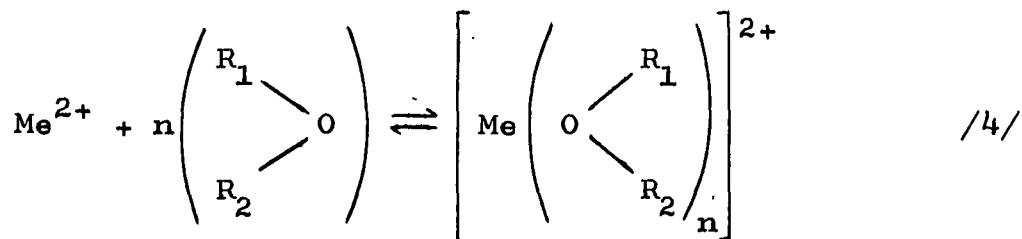
Hidrofíli részként csak etilénoxid csoportokat tartalmazó nemionos tenzidek vízben való oldhatóságát a hidratáció, az éterkötésben lévő oxigénatomok és a vízmolekulák között kialakuló hidrogén-hid kötések teszik lehetővé. A hidrogén-hid kötések energiája $2,931 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1}$. Vizes oldatokban a hőmérséklet emelésének hatására dehidratáció következik be, és a tenzid nagy része kevés vizet tartalmazva külön fázist alkot. Ezen tenzidek vízben való oldhatóságát a zavarosodási ponttal lehet jellemezni. A zavarosodási pont az a hőmérséklet, amelyen a nemionos tenzid vizes oldata a legnagyobb zavarosságot mutatja. A zavarosodási pont az etilénoxid tartalommal gyorsan növekszik, míg adott felületaktív anyag esetében kis tenzid-koncentráció-tartományban $/0,1-0,3 \text{ gdm}^{-3}/$ függ a koncentrációtól, efelett pedig függetlennek tekinthető [17]. MARSZALL [18] szerint a zavarosodás, mint jelenség, a

nemionos felületaktív anyag HLB értéke hőmérséklet hatására bekövetkező változásának következménye. Ennek alapján a zavarosodási ponton keresztül vizsgálta az adalékanyagok hatását a HLB-re.

Az elektrolitok nagy része dehidratálja a polietilén-oxid láncot, kiszózza a tenzidmolekulát, s így csökkenti a zavarosodási pontot, a HLB értéket és a kritikus micellaképződési koncentrációt. Vannak azonban olyan elektrolitok /NaSCN, NaJ, NaClO₄/, amelyek a víz szerkezetére, annak depolimerizációjának /2/ elősegítésével hatnak, megnövelve így módon a polietilén-oxid lánc hidratációjának mértékét /3/. Ez a hatás végeredményben a nemionos felületaktív anyagok HLB értékének növekedéséhez vezet.



Kationok nitrátjai, az egyértékű kationok kivételével stabilis komplexet képeznek a polietilén-oxid lánc oxigénatomjaival az alábbi formula szerint:



Az ilyen elektrolitok mintegy "besózzák" a felületaktív anyagot, növelik a zavarosodási pontot és a HLB-t. MARSZALL [19] tanulmányozta azt, hogy a különböző szénatomszámu egyértékű alkoholok hogyan befolyásolják a HLB-t. Vizsgálataink eredménye szerint, ha az egyértékű alkoholok szénatomszáma kisebb mint 3, akkor nő a HLB szám, míg a C_4 és C_5 láncu alkoholok csökkentik a HLB értéket.

A nemionos felületaktív anyagok hőmérséklet növelésekor fellépő HLB számuk megváltozásának következménye, hogy ezek a tenzidek alacsonyabb hőmérsékleten az O/W emulziók emulgeátorai, míg magasabb hőmérsékleten W/O emulziót stabilizálnak. Az emulzió típusváltásának hőmérséklete a fázisinverziós hőmérséklet vagy HLB hőmérséklet, ahol a tenzid hidrophil és lipofil sajátosságai éppen egyensúlyban vannak. A fázisinverziós hőmérsékletet a nemionos tenziddel stabilizált emulziók lényeges és jellemző tulajdonságának tekintik [20-23].

BOYD és munkatársai [24] rámutattak arra, hogy több olyan kísérleti tapasztalat van, amit a HLB koncepcióval nem lehet megmagyarázni. Az emulziók jellege nemcsak az emulgeálószer minőségétől, hanem annak relatív mennyiségétől is függ. Nagy olajtartalmu emulzióknál pl. kis emulgeátorkoncentráció mellett O/W, viszonylag nagy emulgeátorkoncentráció esetén W/O típusu emulzió keletkezik.

Ugyanakkor vannak olyan nemionos tenzid típusok, melyekből igen különböző HLB értékű változatok készíthetők, de széles, $HLB = 2-7$ tartományban O/W emulziót stabilizálnak. Emulgeálószer-keverékek alkalmazásánál is bizonytalanná válik a HLB skála alkalmazása. Emulgeátorkeveréknél a keverék HLB száma az azt alkotó tenzidek HLB értékéből algebrailag könnyen kiszámítható [25]. BOYD és munkatársai [24] megállapították továbbá, hogy a HLB-nek elméleti úton történő számítása félrevezető, mivel a különböző emulgeálószer az olaj-víz határfelületen molekulárisan asszociálódnak, és ezen asszociációs komplexeknek /molekula asszociátumoknak/ egészen mások a tulajdonságai, mint amit az egyedi emulgeálószerből az említett módon származtatni lehet.

I.3. Emulziók stabilitása

Definíció szerint az emulzió olyan heterogén rendszer, amelyben legalább egy nem elegyedő folyadék van a másik folyadékban bensőségesen diszpergálva átlagosan $0,1 \mu\text{m}$ -t meghaladó átmérőjű cseppek formájában [25]. Az emulzió akkor tekinthető termodinamikailag egyensúlyi rendszernek, ha az egyik folyadék önként, spontán emulgeálódik a másikban az elegyítés után. Spontán emulzióképződés abban az esetben következik be, amikor a nem elegyedő folyadékok

határfelületének egyes helyein pillanatnyilag a határfelületi feszültség nullává vagy negatívvá válik.

Az emulziók nagy része csak külső energia befektetésével állítható elő. Ilyenkor a diszperzió nem tekinthető termodinamikailag egyensúlyi rendszernek, és az instabilitás háromféleképpen nyilvánulhat meg: krémesedés, átcsapás /inverzió/ és megtörés.

A krémesedés eredményeképpen az emulzió két olyan emulzióra válik szét, amelyek közül az egyik gazdagabb diszperz részben /krém/, a másik szegényebb.

Az átcsapás az emulzió típusával kapcsolatos instabilitás megnyilvánulása, az emulzió hirtelen átváltozik O/W típusból W/O típusúvá és fordítva. E folyamat legfontosabb irányítója a diszpergált fázis térfogatkonzentrációja, az emulgeálószer minősége és mennyisége.

A megtörés első szakasza a flokkuláció, amikor a diszpergált fázis cseppjei aggregátumokat alkotnak, de a cseppek még megtartják individualitásukat. A második szakaszban az aggregátum cseppjei nagyobb cseppeket alkotva összefolynak és a rendszer két fázisra válik szét [26].

Az emulziók stabilitásának meghatározására és vizsgálatára az irodalom sok ismeretanyagot közöl. REDDY és FOGLER [27] az emulziók zavarossága időbeli változásának tanulmá-

nyozását javasolja a stabilitás mérésére, annak alapján, hogy a zavarosság a részecskeméret és a részecskekoncentráció függvénye. Számos kutató vizsgálta azokat a jellemzőket, amelyek szélsőértéket mutatnak az adott folyadék-párhoz megkívánt /required/ HLB értéknél és ezt kapcsolatba hozták a stabilitással. GARTI [28] vezetőképességi mérésekből származtatott olyan hányadost, amely az alkalmazott emulgeátor HLB-jének függvényében ábrázolva a megkívánt HLB-nél minimumot mutatott. MARSZALL [29] az emulzió fázisarányának változtatásával jutott el az inverzióig. Kísérleteinek eredménye szerint a különböző HLB számú emulgeálószerekkel stabilizált emulziók inverziós pontja egy jellemző HLB értéknél minimumot mutatott. Bizonyos olajfázisok emulgeálásakor viszont nincs összefüggés az emulzió HLB értéke és az emulzió stabilitása között. Az emulgeálószer-keverékekkel készült emulzió stabilitása is változik attól függően, hogy a két emulgeálószer hogyan oszlik meg az olajos és vizes fázis között [24]. A legnagyobb stabilitású emulzióban a cseppek összefolyásának sebessége a legkisebb. Ezt annál a HLB-nél tapasztalták, ahol a fázis-inverzió hőmérséklete maximális volt, azaz a legnagyobb stabilitású emulzió megtöréséhez szükséges a legtöbb termikus energia [21]. Az O/W emulzió összefolyással szembeni stabilitása akkor maximális, ha a tárolás hőmérséklete 20-55 °C-kal alacsonyabb, mint a rendszer fázisinverziós hőmérséklete.

Nemionos felületaktiv anyag oldatok hőmérsékletének emelésével gyakorlatilag ugyanaz a hatás érhető el, mint állandó hőmérsékleten az emulgeátor etilénoxid láncának a csökkenésével [23].

Korábban a határfelületi feszültséget tekintették az emulzió stabilitásában meghatározó szerepet betöltő tényezőnek [26]. Kimutatták, hogy a határfelületi feszültség csökkenés mértéke a megkívánt HLB-nél vagy annak közelében a legnagyobb [30]. Ugyanerre a megállapításra jutott MARSZALL [31]: az etoxilált nonil-fenolokat tartalmazó paraffin olaj-viz rendszer határfelületi feszültségének minimuma a megkívánt HLB-nél volt. A jelenséget a polioxi-etilén lánc konformációjának megváltozásával magyarázta, miszerint a polioxi-etilén lánc 9-12 polimerizációs foknál a cikcakk formából a kigyózó alakba megy át. A tanulmány rámutat továbbá arra, hogy a kis határfelületi feszültség a stabilitás szükséges, de nem elégséges feltétele.

A határfelületi reológiai vizsgálatok eredményeiből az következik, hogy kapcsolat van a határfelületi film elaszticitása, viszkozitása és az emulzió stabilitása között. A stabilitás legnagyobb mértékben a határfelületi film elaszticitásától függ [24]. Ugyanakkor WASAN és munkatársai [32] megállapításai szerint a legkisebb határfelületi viszkozitású rendszerben az összefolyás sebessége a legnagyobb, azaz az emulzió a legkevésbé stabilis.

I.4. Az emulziók reológiai sajátosságai

Az emulziók reológiai tulajdonságai a diszperzióközeg és a diszperz rész viszkozitásától, az utóbbi térfogatkoncentrációjától, az emulgeálószer minőségétől és mennyiségétől, valamint a diszperzításhoz, a cseppméreteloszlástól és a hőmérséklettől függenek.

Az emulziók reológiájában az elméleti és kísérleti vizsgálatoknál a folytonos fázis η_s viszkozitását tekintik elsőrendű fontosságúnak. Az erre vonatkozó legtöbb egyenlet közvetlen arányosságot tüntet fel az emulzió és a diszperzióközeg viszkozitása között. Igen sok emulzióban az emulgeálószer a külső fázisban van oldva, ennél fogva η_s inkább ennek az oldatnak, nem pedig a tiszta folyadéknak a viszkozitása. Ennek olyan emulgeálószerknél van jelentősége, amelyek a viszkozitást jelentősen befolyásolják [25].

A diszperz rész viszkozitása hatásának általában kevesen szenteltek figyelmet. TAYLOR [33] a klasszikus Einstein féle összefüggés hidrodinamikai megfontolásait terjesztette ki emulziókra, feltételezte, hogy a cseppek deformálhatók:

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_s} = 1 + 2,5 \left(\frac{\eta_i + 2/5 \eta_s}{\eta_i + \eta_s} \right) \quad /5/$$

A Taylor-féle összefüggés érvényességének azonban még így is szigorú korlátai vannak, mivel az Einstein egyenlet feltételei közül /azaz a diszpergált részecskék merev gömböknek tekintendők, a részecskék között nincsenek kölcsönhatások, tökéletes a nedvesedés, $\phi < 0,02$ és a részecskék tehetetlensége elhanyagolható/ annak kivételével, hogy a diszpergált részecskék merev gömböknek tekinthetők, a többi fennáll.

Az emulzió viszkozitása és a diszperz rész térfogat-törtje közötti összefüggést az Einstein egyenletből kiindulva hatványsorral próbálták leírni. A GUTH, SIMHA és GOLD [34] elméletileg levezetett

$$\eta_r = 1 + 2,5 \phi + 14,1 \phi^2 \quad /6/$$

egyenlete $\phi = 0,06$ körüli értékig érvényes.

LEVITON és LEIGHTON [35] a Taylor egyenletet szintén hatványsorral módosították azért, hogy nagyobb koncentrációkra is alkalmazható legyen:

$$\ln \frac{\eta}{\eta_s} = 2,5 \left(\frac{\eta_i + 2/5 \eta_s}{\eta_i + \eta_s} \right) (\phi + \phi^{5/3} + \phi^{11/3}) \quad /7/$$

A $\eta - \phi$ közötti összefüggés kifejezésére teljesen eltérő alakú egyenletet is levezettek. HATSCHEK [36]

$$\eta = \eta_s \left(\frac{1}{1 - \phi^{1/3}} \right) \quad /8/$$

alakú összefüggése az 50 %-nál több diszperz részt tartalmazó emulziókra bizonyult érvényesnek.

SIBREE [37] paraffinolaj-viz emulziók mélyreható sorozatvizsgálata során szükségesnek tartotta a Hatschek-féle egyenlet módosítását a következők szerint:

$$\eta = \eta_s \left[\frac{1}{1 - (h \phi)^{1/3}} \right] \quad /9/$$

A h állandót SIBREE [37] térfogati tényezőnek nevezte, és azt találta, hogy h értéke közel 1,3 volt egy sor különböző részecskénagyságu O/W típusu emulzió esetében.

Az emulziók típusát alapvetően az emulgeálószer minősége határozza meg [14]. SHERMAN [26] azonos fázisarány mellett részletesen vizsgálta az emulgeálószer kémiai természetének és mennyiségének hatását az emulziók viszkozitására. Az emulgeálószer minősége főleg a kis nyírássebesség-gradiens tartományokban lényeges, mivel mind a

W/O, mind az O/W emulziókban befolyásolja a cseppek egymás közti távolságát. Egy olaj diszperzióközegű emulzióban a különálló cseppek közötti távolság közelítőleg a tenzid szénhidrogén lánchossza kétszeresének felel meg, míg a víz diszperzióközegű emulzióknál az emulgeálószer a potenciálját magasságát befolyásolja, megakadályozva ezzel, hogy a cseppek közelebb kerüljenek egymáshoz. Az emulgeálószer mennyiségének a relatív viszkozitásra gyakorolt hatása a diszperz rész koncentrációjának növekedésével hangsúlyozottabbá válik. Nagy emulgeálószer koncentrációnál bekövetkező viszkozitásnövekedést a cseppek körül megnövekedett adszorpciónak tulajdonítják, bár bizonyos felületaktív anyagokat kivéve nem tartják valószínűnek, hogy az adszorbeált réteg vastagabb lenne, mint egyetlen molekula hossza. Amint kialakul a monomolekulás réteg a cseppek felületén, a fölös tenzid micellákat alkot a folytonos fázisban, ezáltal mintegy immobilizálja a diszperzióközeget. A "viz az olajban" típusu emulziókra azt a megállapítást tették, hogy azonos nyírássebesség-gradiensnél η_{∞}/η_s közel lineárisan növekszik az emulgeálószer-koncentrációval. A felületaktív anyag koncentráció befolyásolja továbbá azt a fázisarányt, ahol az emulzióinverzió bekövetkezik. Így pl. viszonylag nagy, 6 % emulgeálószer-koncentráció alkalmazása esetén az emulzió kisebb fázisaránynál invertálódik, mint kisebb emulgeátortartalomnál.

Az inverziót megelőző, nagy diszperz rész tartalmu emulziók többfázisúak, az összetett cseppek száma, mérete és összetettsége az emulgeálószer koncentrációjával növekedett [38].

A klasszikus Einstein-féle egyenletben $\eta_r = 1 + a \phi$ a diszpergált cseppek mérete, mint az emulzió viszkozitását befolyásoló tényező nem szerepel. Mivel az emulziók viszkozitását leíró egyenletek ennek az összefüggésnek a kiegészített változatai nagyobb diszperz rész tartalmu emulziókra, a cseppek méretét figyelmen kívül hagyták, vagy megadták azt a részecskeméret tartományt, amelyben az egyenlet érvényesnek bizonyult. LEVITON és LEIGHTON [35] megfigyelései szerint hig O/W emulziók viszkozitása nem változik a cseppek méretével, ha az átmérő $3 \mu\text{m} - 0,7 \mu\text{m}$ tartományba esik. A cseppméretnek nagyon kicsi a hatása azon hig emulziók viszkozitására, amelyekben a cseppek nem illeszkednek szorosan egymáshoz. RICHARDSON [39] a tömény, $\phi = 0,75$ térfogati koncentrációju emulziókat vizsgálta és azt találta, hogy a viszkozitás η_∞ az átlagos részecskeátmérő D_m reciprokával arányos és a $\eta_\infty D_m$ szorzat nem változik, ha a cseppek mérete szűk intervallumba esik. RAJAGOPAL [40] közölte az első olyan összefüggést az emulzió viszkozitására, amelyben szerepel a csepp mérete, bár ez az egyenlet is csak nagyon hig emulziókra érvényes:

$$\eta_r = 1 + \frac{2,5 \left[\eta_i + \frac{2}{5} \eta_s + \frac{2 \eta_s \eta_i}{S_c} \left(\frac{1}{r_m} \right) \right] \phi}{\eta_i + \eta_s} \quad /10/$$

ROSCOE [41] az Einstein egyenletet kétféleképpen módosította. Az

$$\eta = \eta_s \left(1 - \phi \right)^{-2,5} \quad /11/$$

összefüggés olyan rendszerekre alkalmazható, melyekben a részecskeméret-eloszlási görbe széles, az

$$\eta = \eta_s \left(1 - 1,35 \phi \right)^{-2,5} \quad /12/$$

pedig a keskeny megoszlási görbéjű emulziókra érvényes.

SHERMAN [26] részletesen tanulmányozta a diszpergált cseppek méretének hatását különböző diszperz rész koncentrációknál mind a W/O, mind az O/W emulziók viszkozitására. A W/O emulziókra a cseppátmérő - viszkozitás görbék 2 μ m átlagos cseppátmérőig alig változnak, majd ennél kisebb tartományban a viszkozitás a diszperz rész koncentrációtól függően meredeken nő /a növekedés mértéke a kis ϕ értékeknél nagyobb/, ugyanakkor O/W emulziókra a görbék lineárisak.

A szerző ezt a jelenséget azzal magyarázta, hogy a W/O emulziót stabilizáló emulgeálószer a cseppek körül nagyon merev filmet képez, míg az O/W emulzió emulgeátora kis határfelületi viszkozitású filmet alkot. Az emulziók reológiai tulajdonságaiban nagy szerepe van a cseppek közötti távolságnak, ha a cseppek 0,5 μm -nél közelebb kerülnek egymáshoz, a viszkozitás hirtelen megnövekszik. Figyelembe véve a cseppek közötti távolságot is, az

$$\ln \frac{\eta_{\infty}}{\eta_s} = \frac{0,036 D_m}{3 \sqrt{\frac{\phi_{\max}}{\phi} - 1}} - 0,15 \quad /13/$$

egyenlet érvényesnek bizonyult olyan emulziókra, melyekben $D_m > 1 \mu\text{m}$, a cseppek egymástól függetlenek, és az emulzió monodiszperz.

Összességében megállapítható tehát, hogy nincs olyan függvénykapcsolat az emulzió viszkozitása és a viszkozitást befolyásoló tényezők között, ami általános érvényű lenne [25-27].

A tixotrópia jelenségét először szervetlen szolokon észlelték. Ez tükröződik a FREUNDLICH-től [42] származó definícióban is, miszerint a tixotrópia izoterm, reverzi-

bilis módon végbemenő szol-gél átalakulás. PRYCE-JONES [43] főleg kvalitatív jellegű vizsgálatokat végzett, és megállapította, hogy számos olyan rendszer van /pl. krémek, zselatin, ragasztók, emulziók, festékek stb./, melyeknek reológiai tulajdonságai időfüggőek. Ennek megfelelően a tixotróp rendszerek viszkozitása az igénybevétel során izoterm reverzibilis módon csökken és a folyamat függ az igénybevétel idejétől [44].

A tixotrópia valamilyen belső szerkezet létezésével van összefüggésben, amelyet viszonylag kis mechanikai hatással könnyű megbontani. Az igénybevétel során a felhasznált erő egy része a szerkezetet összetartó erők, kötések megszüntetésére, másik része a folyás fenntartására fordítódik. A folyamat során a rendszer viszkozitása csökken, majd egy állandó érték felé tart. Az igénybevétel megszűnésekor elkezdődik a szerkezet újraépülése. A visszaalakulás nem pillanatszerű, hanem meghatározott időt igényel. Emiatt a nyirófeszültség csökkenésével nem következik be azonnal az előző állapot, s ez eredményezi a hiszterézishurkot. Az eredeti állapot visszanyerésének idejét azok a tényezők határozzák meg, amelyek a diszperzió stabilitását befolyásolják: a diszperzióközeg viszkozitása, a részecskék diffúziósebessége, valamint olyan tényezők, melyek a vonzó és taszító erőkre hatnak, így

az elektrolitkoncentráció, a szolvatáció, a zeta potenciál és a felületaktív anyagok tulajdonságai.

A tixotrópia kvantitatív vizsgálatának alapja általában az, hogy valamilyen mechanikai beavatkozással a rendszer szerkezetét megbontják és részben a szerkezet lebomlását, részben pedig a regenerálódást tanulmányozzák. A legelterjedtebben alkalmazott módszerek két fő csoportra oszthatók. Egyik csoportban valamelyik reológiai jellemző /viszkozitás, nyírófeszültség/ időbeni változását kísérik figyelemmel, másokban a D- $\dot{T}$ vagy $\dot{T}$ -D folyásgörbék felszálló és leszálló ágai által határolt hiszterézishurok területét használják a tixotrópia mértékéül. Sajnálatos tény azonban, hogy a kutatók nemcsak a tixotrópia definíciójában nem egységesek, hanem annak kvantitatív meghatározásában sem teljes az egyetértés [45,46].

II. KISÉRLETI ANYAGOK ÉS MÓDSZEREK

II.1. Kisérleti anyagok

II.1.1. A modellként használt kőolaj jellemzése

Kísérleteimben az emulziók olajfázisaként Algyő-2 telepből származó természetes kőolajat használtam.

A kőolaj tárolóközete "Magyarország szénhidrogéntelepei Algyő" című OKGT kiadvány [47] szerint agyagmárga betelepülésekkel tagolt, változatos kifejlődésű homokkő, amelyben az aleurolitos finomszemű homokkőtől a középszemű homokkőig minden átmenet megtalálható /0,01-0,5 mm szemcseátmérőig/. A homokkővek agyagtartalma max. 12,5 %. Az agyagásvány tartalmat minimális illit szennyeződésű montmorillonit adja, amelynek mennyisége eléri a 3,52 %-ot. A tiszta homokkővek átlagos porozitása 26,15 %, az agyagos homokkőé 22,1 %. A kőzet átlagos permeabilitása 0,25-0,45 μm^2 , az agyagos szakaszokban azonban csak 0,04-0,06 μm^2 . Az Algyő-2 telep rétegvizsgálati eredményeinek középértékeiből megállapított átlagos gáz-olaj határ 1935 m /-1851 m tsza/, az átlagos olaj-viz határ 1967 m /-1883 m tsza/ mélységben van, így a kőolajtest magassága 32 m. Az olajtest átlagmélységében, 1950 m-ben a telephőmérséklet 367 K, a telepnyomás 19,473 MPa.

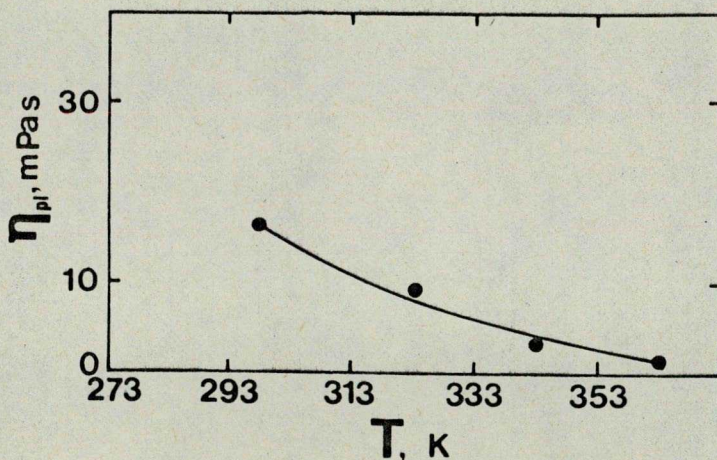
A gáztalan kőolaj néhány jellemzője:

Sűrűség 293 K-en	0,8291	kg dm ⁻³
Dermedéspont	290	K
Viszkozitás 311 K-en	4,29	mPas
Összetétel		
összes benzin	26,05	tf%
petróleum	17,54	tf%
maradék	55,90	tf%
A kőolaj jellege	paraffin	

Meghatároztam a kísérletekhez használt Algyő-2 kőolaj emulgeálhatósága szempontjából legfontosabb sajátságait, melyeket az alábbiakban foglaltam össze. A kísérleti módszereket a II.2. fejezet tartalmazza.

Sűrűség 293 K-en	0,8375	kg dm ⁻³
Viszkozitás 293 K-en	15,6	mPas

A kőolaj viszkozitásának hőmérsékletfüggését az 1. ábrán tüntettem fel.



1. ábra Az Algyő-2 kőolaj viszkozitásának függése a hőmérséklettől

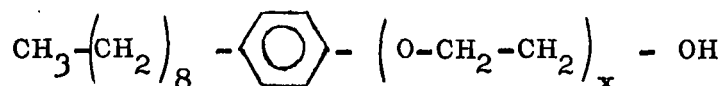
A vizsgált nyírássebesség-gradiens tartományban a kőolaj newtoni folyadékként viselkedik, 363 K-en a viszkozitása 1,6 mPas-ra csökken.

Összetétel	s%	sűrűség kg dm ⁻³
atmoszférikus desztillátum 473 K-ig	27,2	0,748
ebből víz	1,9	
vákuum /53,32 Pa/ desztillátum 423 K-ig	28,9	0,825
423-473 K-ig	12,8	0,866
473-523 K-ig	10,5	0,870
atmoszférikus desztilláció vesztesége	2,5	
vákuum desztilláció vesztesége	3,0	
aszfalténtartalom	3,5	
gyantatartalom	0,6	
aszfaltén és gyantamentes maradék	10,7	
a vákuum desztillációs maradék feldolgozási vesztesége	0,3	

Szobahőfokon az első két frakció - atmoszférikus desztillátum 473 K-ig, vákuum desztillátum 423 K-ig - folyékony, a többi szilárd halmazállapotú.

II.1.2. Felületaktív anyagok

Az emulziók vizes fázisát anionos vagy nemionos tenzidek vizes oldatai alkották. A nemionos tenzidek a DOW Chemical Company /USA/ termékei, nonil-fenol-poli-
etilén-glikol-éterek /NFE/,



melyek csak a polimerizációfokban különböznek egymástól /NFE jel jobb alsó indexe/. Az anionos tenzid /A/ a Servo Chemische Fabriek /Hollandia/ gyártmánya, és a 4-etoxi-nonil-fenol szulfonált származéka 35 % hatóanyag-tartalommal.

Meghatároztam a kísérletekhez használt tenzidek ill. tenzidoldatok legjellemzőbb tulajdonságait. Ezeket a III. Táblázatban foglaltam össze, a mérések 298 K-en történtek.

A HLB értéket a DAVIES [16] formula alapján számoltam ki, bár meg kell említeni, hogy hidrófil részként csak etilénoxidot /EO/ tartalmazó felületaktív anyagokra a Griffin által javasolt formula $\text{HLB} = \frac{E}{5}$, E: etilén-oxid tartalom, s%/ szerint nem ugyenezek az értékek adódnak.

III. Táblázat

A tenzid jele	HLB	c_M / $\times 10^{-1}$, gdm^{-3}	γ / mNm^{-1} / 0,5 gdm^{-3}	σ / mNm^{-1} / 0,5 gdm^{-3}	Zavarosodási pont [*] /K/ 10 gdm^{-3}	η_s /mPas/ 40 gdm^{-3}
NFE ₈	3,8	0,45	31,6	1,93	318 /1/	1,95
NFE ₁₀	4,5	0,44	31,6	2,03	329 /1/	1,33
NFE ₁₅	6,1	0,88	35,6	2,38	364 /1/	1,05
NFE ₂₀	7,8	1,83	41,7	2,70	346 /2/	1,10
NFE ₃₀	11,1	3,53	42,7	4,80	348 /2/	1,20
NFE ₄₀	14,4	4,44	45,7	5,85	349 /2/	1,26
A	-	0,86	31,2	5,59	-	1,03

^{*} A DOW Chemical Company által megadott értékek

/1/ vizben

/2/ 100 gdm^{-3} koncentrációju NaCl oldatban

A mért kritikus micellaképződési koncentrációk jó egyezést mutatnak az irodalmi adatokkal [48]. A homológ sorban /az EO csoportok számának növekedésével/ a micellatömeg és az aggregációs szám csökken. Az etoxilált alkil-aril tenzidek c.m.c.-jéről megállapítható, hogy adott apoláros csoportnál a c.m.c. az EO csoportok számának növekedésével nő, míg az apoláros lánc szénhidrogén lánchosszának növekedésével, adott EO szám esetén csökken egy meghatározott hőmérsékleten. Ha a hőmérséklet hatását a c.m.c.-re 1-nek vesszük, akkor az EO csoportok számában bekövetkező változásnak 3-szoros, míg az alifás lánchosszban történő változtatásnak 40-szeres a hatása [49].

Adott, a c.m.c.-nél nagyobb koncentrációju oldatok felületi feszültsége γ a molekula hidrofilitásának növekedésével növekszik, azaz az oldatok felületi aktivitása csökken.

A határfelületi feszültség σ - EO csoportszám görbék alakja nem mindig hasonlít a felületi feszültség - EO csoportszám görbéhez. BECHER [50] 10 gdm^{-3} koncentrációju, 4-23 EO csoportot tartalmazó nonil-fenol oldatok határfelületi feszültségét vizsgálta alifás és aromás szénhidrogénekkel, mint olajfázisokkal szemben. Az EO csoportok számának függvényében az oktánnal mért határfelületi feszültség 5-10 EO csoportnál minimumot mutatott,

ugyanakkor toluollal szemben a kis EO csoportszámnál nagy volt a határfelületi feszültség, és az EO csoportszám növekedésével csökkent.

Az Algyő-2 kőolaj és a $0,5 \text{ gdm}^{-3}$ koncentrációju oldatok között mért határfelületi feszültség $/\sigma/$ növekszik az EO csoportok számának növekedésével. Ennek feltehetően az az oka, hogy a 10 EO csoportot tartalmazó tenzidtől kezdve a hidrofíli EO lánc nem cikcakk, hanem kigyózó alakot vesz fel. A kigyózó láncnak nagyobb a felületigénye [49], ennek következtében kevesebb felületaktív molekula fér el a határfelületen.

A 40 gdm^{-3} koncentrációju tenzidoldatok viszkozitása kicsi, az NPE_{15} jelű tenzidnél minimumot mutat, ennél kisebb koncentrációknál a sorozat egyes tagjai közötti különbség nem számottevő.

II.1.3. Felhasznált egyéb anyagok és vegyszerek

A kőolaj összetevőire való bontásához p.a. minőségű n-pentánt, alt. minőségű metanolt, alt. minőségű benzolt, továbbá 0,063-0,200 mm szemcseátmérőjű Kieselgél-t használtam.

Az ionok hatásának vizsgálatához p. minőségű NaCl , p.a. minőségű vízmentes Na_2SO_4 , $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, valamint $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ vegyszereket alkalmaztam.

II.2. Kisérleti módszerek

A vizes tenzidoldatok felületi feszültségét a Du Nouy-féle tenziométerrel mértem 298 K-en. A tenzidoldatok c.m.c.-jét a logaritmus koncentráció - felületi feszültség görbék metszéspontjából határoztam meg.

A felületaktiv anyag oldatok és az Algyő-2 kőolaj közötti határfelületi feszültség méréseket függő csepp módszerrel határoztuk meg [51].

Az oldatok viszkozitását Ostwald-féle kapilláris viszkoziméterrel mértem meg.

A kőolaj frakcionálását illetve összetevőire bontását az alábbiak szerint végeztem: atmoszférikus körülmények között 473 K-ig desztillálódott párlat képezte az első frakciót. Az atmoszférikus maradékot vákuumdesztillációnak vetettem alá 53,32 Pa nyomáson, és külön-külön szedtem a frakciókat 423 K-ig, 423 és 473 K, valamint 473 és 523 K között. A vákuumdesztillációs maradékból n-pentán hozzáadásának hatására az aszfaltének csapadékként kiváltak. Az n-pentánt ledesztilláltam, és a maradék maltént kevés benzolban oldottam, majd Kieselgélre, mint adszorbensre vittem fel, amely az aszfalténmentes frakcióból a gyantát kötötte meg. Több órás benzolos extrahálás után a benzolt ledesztilláltam, a maradékot bepároltam és

igy kaptam az aszfaltén és gyantamentes frakciót. A Kieselgélre adszorbeálódott gyantát metanollal deszorbeáltattam. A metanol ledesztillálása és a maradék bepárlása után jutottam a gyantafrakcióhoz.

A folyadékoldatok sűrűségét piknométerrel határoztam meg.

Az emulziókat mindig azonos módon készítettem úgy, hogy a vizes és az olajos fázisokat összeöntöttem, majd az UNIVERSAL LABORATORY AID-309 típusu lengyel homogenizátorral 2800 ford/perc fordulatszám mellett, 10 percig kevertettem.

Az emulziók jellegét a higitási próbával határoztam meg.

A reológiai vizsgálatokat RHEOTEST-2 rotációs viszkoziméterrel /NDK gyártmány/ S1 jelű mérőfejjel végeztem. A nyírássebesség-gradienst $/D/$ 1,5 és 656 s^{-1} közötti tartományban 12 fokozatban változtattam, a nyirófeszttség $/T/$ 0-360 Pa között változott. Felvettem a folyásgörbék növekvő és csökkenő nyírássebesség-gradiensekkel kapott ágait is. A Bingham-féle folyáshatár $/T_B/$ értékét a növekvő sebességgradiensekkel kapott ág végső lineáris szakaszának $D = 0$ értékre történő extrapolálásával kaptam. A plasztikus viszkozitást $/\eta_{pl}/$, amely ugyanezen

ág meredeksége, a következő összefüggéssel számoltam:

$$\eta_{pl} = \frac{T_{max} - T_B}{D_{max}}$$

Az emulziók mikroszkópos felvételeit a Szegedi József Attila Tudományegyetem Kolloidkémiai Tanszékén lévő AMPLIVAL^R mikroszkóp-fotométer /NDK gyártmány/ segítségével készítettem el.

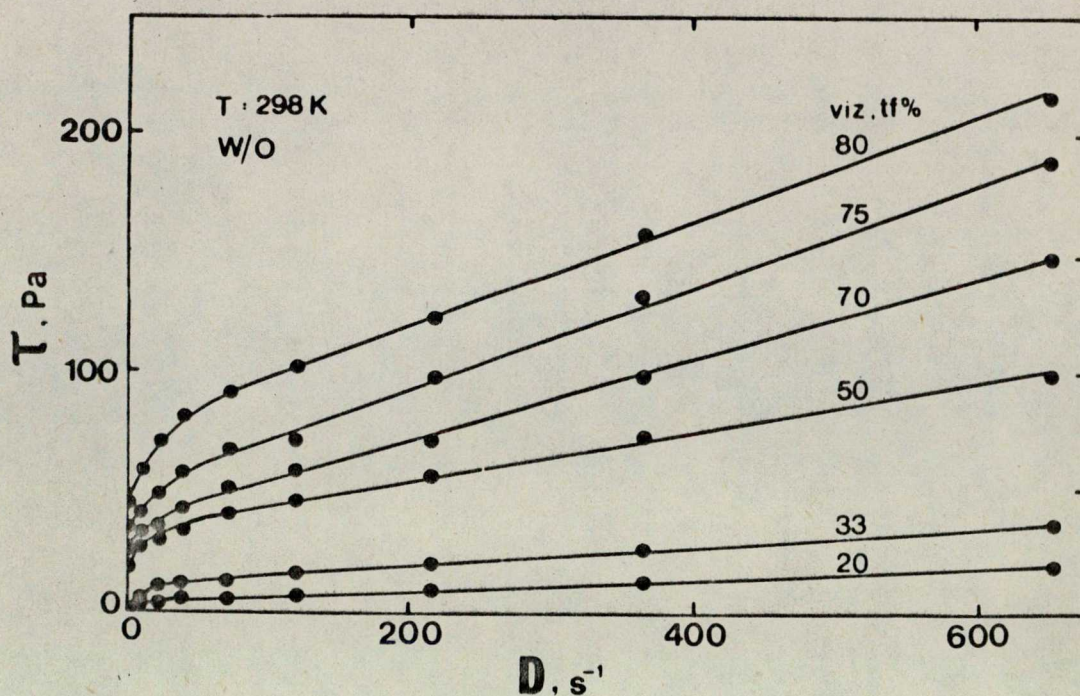
III. KISÉRLETI EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELEÉSÜK

III.1. A tenzid nélkül előállított emulziók tulajdonságai

III.1.1. A diszperz rész koncentrációjának hatása a kőolaj-desztillált víz alkotta rendszerek emulzióképződésére

Algyő-2 kőolajból, valamint desztillált vízből egyszerű összekeveréssel stabilis emulzió képződik, amely mindig olaj diszperzióközegű. Az emulziók kinetikai állandósága meglepően nagy, sem a diszperzióközeg, sem a diszperz rész szobahőmérsékleten egy hétig tartó állás után nem különült el a rendszerből. Ha a víz, mint diszperz rész mennyisége meghaladta a 80 tf%-ot, akkor az emulzió stabilitása jelentősen csökkent. Felületaktív anyag alkalmazása nélkül víz diszperzióközegű emulzió nem keletkezett. A természetes kőolaj-víz rendszerekben keletkező olaj diszperzióközegű emulziók folyásgörbéi a 2. ábrán láthatók.

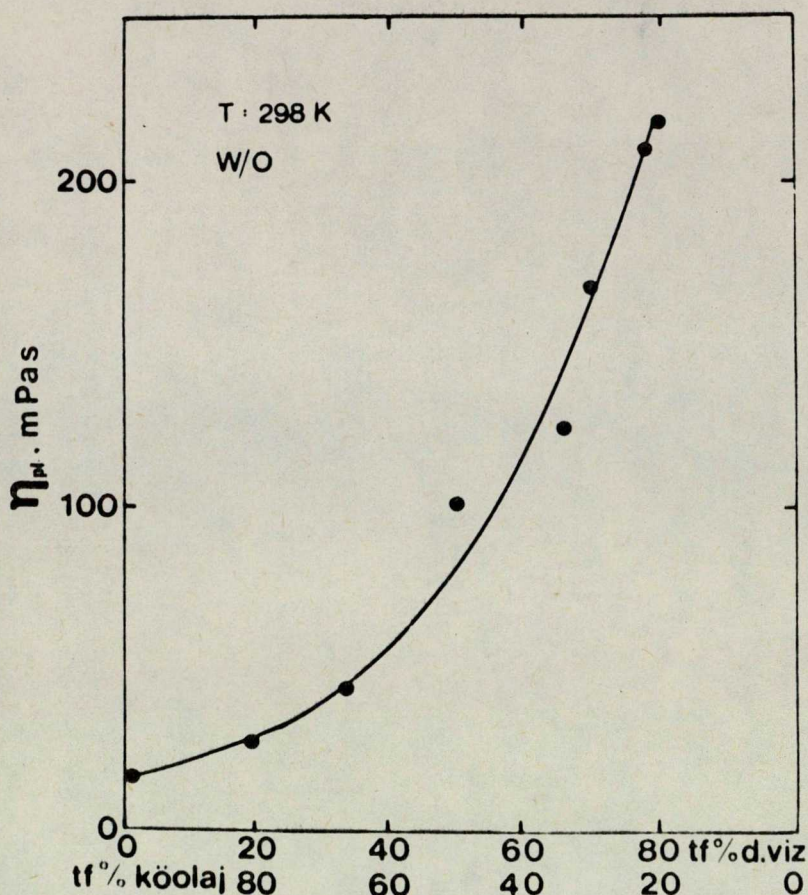
A kis víztartalmu emulziók reológiai szempontból pszeudoplasztikus sajátságaik, folyásgörbéik az origóból kiinduló hajló szakasszal kezdődnek. A nagy diszperz rész koncentrációju emulziók határozott folyáshatárral rendelkező plastikus rendszerek.



2. ábra Desztillált vizből és kőolajból előállított különböző vıztartalmu emulziók folyásgörbéi

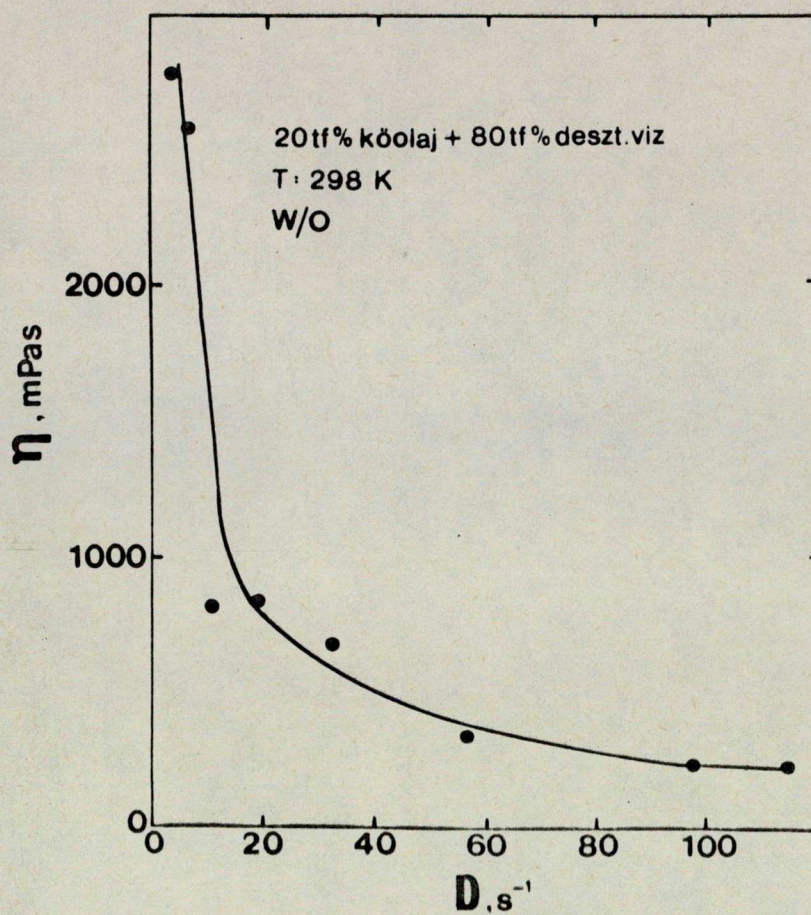
A reológiai görbék felszálló ágából számolt plastikus viszkozitásnak a diszperz rész mennyiségétől való függését mutatja a 3. ábra.

Az ábrából kitűnik, hogy már viszonylag kis vıztartalomtól /20 tf%/ kezdve a plastikus viszkozitás hirtelen növekszik a vıztartalommal, 80 tf%-nál a viszkozitás nagyobb, mint 200 mPas.



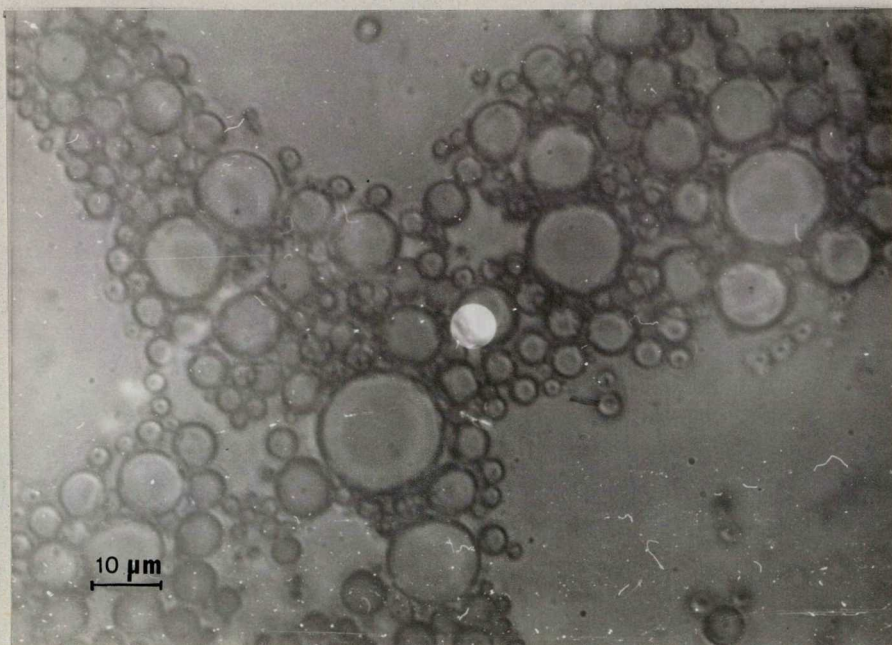
3. ábra Tenzidmentes emulziók plasztikus viszkozitásának függése a víztartalomtól

A 4. ábrán látható, hogy az emulzió látszólagos viszkozitása néhány s^{-1} nyírássebesség-gradiens értékeknél rendkívül nagy /2800 mPas/ és gyorsan csökken a sebesség-gradiens növekedésével 100 s^{-1} értékig, majd ettől kezdve a viszkozitás nem változik lényegesen a nyírássebesség-gradiens növekedésével. Ez a változás azzal hozható kapcsolatba, hogy az emulzió koherens térbeli strukturája a nyírássebesség-gradiens növelésével fokozatosan "letörik".

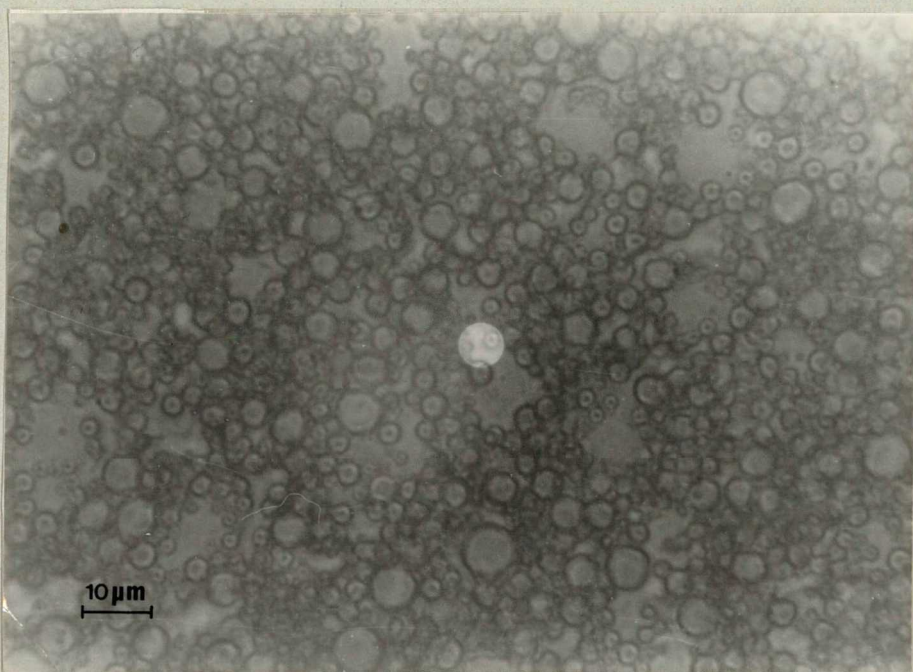


4. ábra 80 tf% desztillált vizet tartalmazó W/O emulzió látszólagos viszkozitása a nyírássebesség-gradiens függvényében

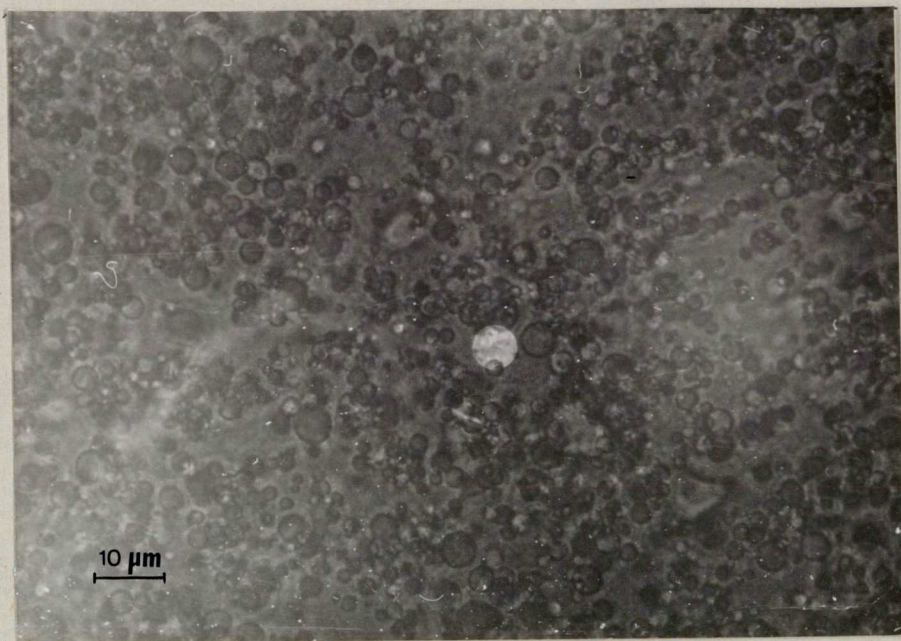
Az emulzió fázisösszetételének változásával megváltozik a diszpergált cseppek mérete és méreteloszlása, amint azt az 5., 6. és 7. ábrák mutatják.



5. ábra 20 tf% kőolajból és 80 tf% desztillált vizből álló W/O típusu emulzió mikroszkópos felvétele



6. ábra 50 tf% kőolajból és 50 tf% desztillált vizből álló W/O típusu emulzió mikroszkópos felvétele



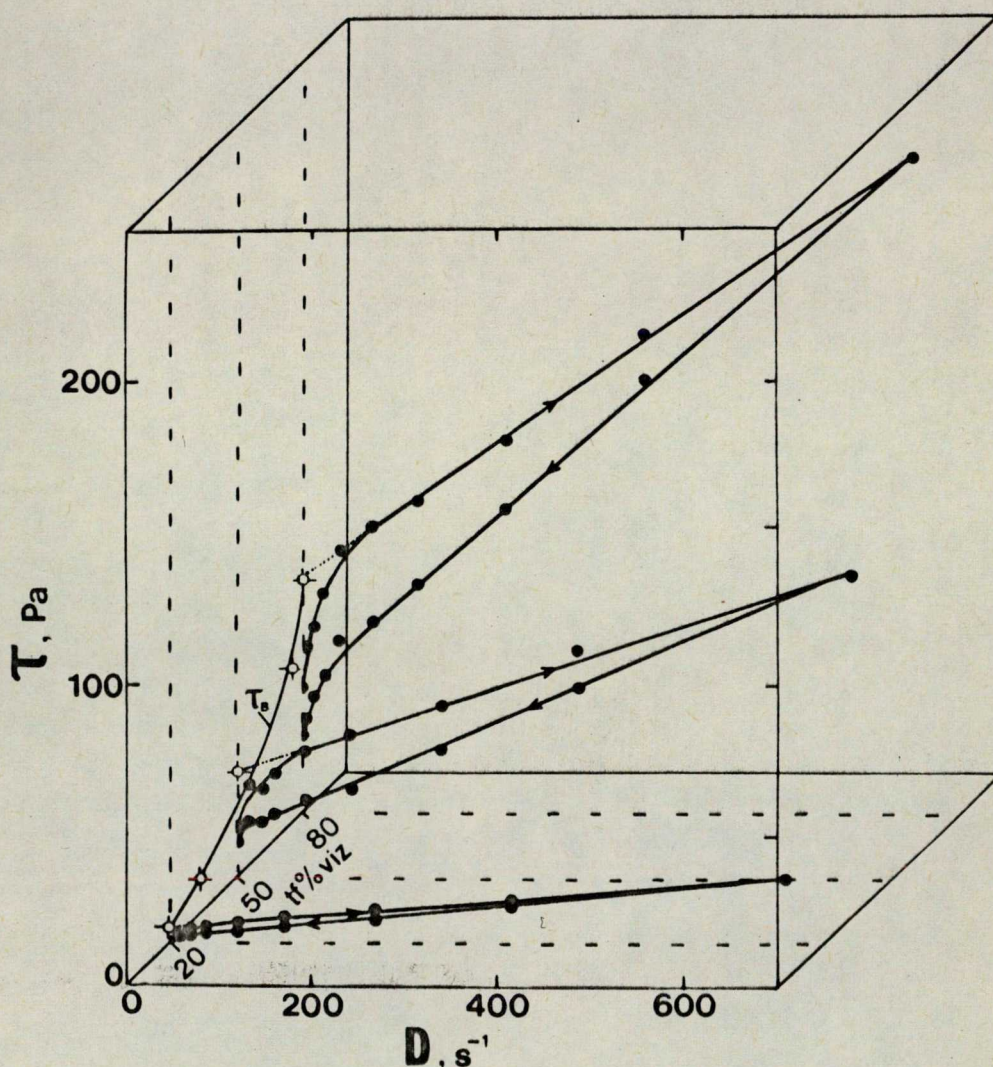
7. ábra 80 tf% kőolajból és 20 tf% desztillált vizből álló W/O típusú emulzió mikroszkópos felvétele

Az 5. ábra alapján az emulzió legnagyobb cseppjeinek átmérője $17\ \mu\text{m}$, a rendszer polidiszperz és a minimális cseppátmérő $1,5\text{--}2\ \mu\text{m}$. A 80 tf% diszperz részt tartalmazó emulzióhoz viszonyítva az 50 tf%-os emulzió /6. ábra/ kevésbé polidiszperz, a maximális cseppátmérő $8\ \mu\text{m}$ és a minimális $1\ \mu\text{m}$ körül van. Az olajfázis túlsúlya esetén /7. ábra/ viszont megfigyelhető, hogy a polidiszperzitás mértéke tovább csökken, a nagy cseppek átmérője $6\ \mu\text{m}$, a kis cseppeké $1\ \mu\text{m}$ körüli érték.

Megállapítható tehát, hogy négyszeres mennyiségű diszpergált anyag cseppjei csak úgy tudnak elhelyezkedni, hogy a nagy cseppek közötti térben a kisebb cseppek fog-

lialnak helyet /5. ábra/. A polidiszperzitás mértékének növekedésével magyarázható az, hogy az emulziók plasztikus viszkozitása gyorsan nő a diszperz rész mennyiségének növelésével /3. ábra/.

A tenzidet nem tartalmazó emulziók folyásgörbéinek növekvő és csökkenő nyírássebesség-gradiens értékeinél kapott ágai nem egyeznek egymással, amint azt a 8. ábra mutatja.



8. ábra Különböző mennyiségű desztillált vizet tartalmazó emulziók teljes folyásgörbéi és Bingham-féle folyáshatárai

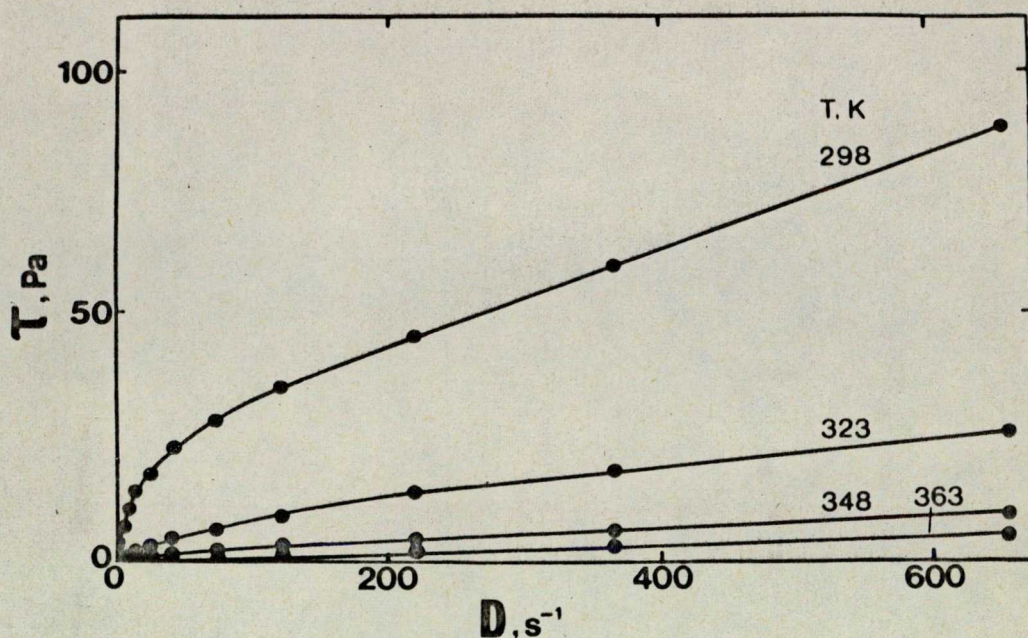
A 8. ábra alapján látható, hogy a növekvő sebesség-gradienssel kapott ág mindig a csökkenő nyírássebesség-gradienssel kapott ág felett fut. Ha azonos nyírássebesség-gradiensnél vizsgáljuk az emulziókat, akkor a nyírás hatására szerkezet-leépülés következik be, azaz a nyirófeszültség csökken, majd kellő nyugalmi idő után a rendszer az eredeti nyirófeszültség értéket veszi fel, tehát a koherens szerkezet újraalakul.

Ezek a tények a tixotrópia jelenségére utalnak. Amennyiben a tixotrópia mértékéül a hiszterézishurok területét fogadjuk el, akkor a 20 tf% desztillált vizet tartalmazó emulzióra kapott $3,82 \text{ cm}^2$, az 50 tf%-ot tartalmazóra a $19,26 \text{ cm}^2$, míg a 80 tf% diszperz részt tartalmazóra kapott $28,76 \text{ cm}^2$ értékek jól jelzik, hogy a diszpergált anyag mennyiségének növekedésével a tixotrópia mértéke fokozatosan nő. Hasonló tendenciát mutat a Bingham-féle folyáshatár is /8. ábra, T_B görbe/, ami arra utal, hogy az emulzió koncentrációjának növekedésével a cseppek közelebb kerülnek egymáshoz, ezáltal a köztük működő adhéziós erők szerepe megnő.

III.1.2. A hőmérséklet hatása az emulziók reológiai jellemzőire

A hőmérséklet hatását a desztillált vizet és kőolajat azonos mennyiségben tartalmazó emulziók esetében vizsgáltam. Az emulziókat a kívánt hőmérsékleten előállítottam és az előállítás hőmérsékletén 24 órát állni hagytam. Az emulziók mindegyike W/O típusúnak bizonyult és a 24 órás hőkezelés után az emulzióból a diszperz rész külön fázist alkotva nem különült el. Ennek ellenére az emulziók nem nevezhetők egyértelműen stabilisnak. Szobahőmérsékleten a két folyadékfázis között meglévő nagy viszkozitáskülönbség megakadályozza, hogy a diszperz rész nagyobb sűrűsége ellenére kiüledjen a rendszerből. Az emulgeált cseppeket a kőolajban lévő aszfaltének, az emulzió szerkezetét a nagy szénatomszámu, 298 K-en még szilárd paraffinkristályok stabilizálják. Növekvő hőmérséklettel 323, 348 és 363 K-en vizuálisan is megállapítható volt a vízcseppek méretének növekedése és azok ülepedése. Az olaj viszkozitásának a hőmérséklet emelkedésekor bekövetkező csökkenése megteremtette a lehetőséget a cseppek ülepedésére, a rendszer eloszlási állandósága csökkent. A hőmérséklet növekedésével a szilárd paraffinszemcsék megolvadnak, és már nem játszanak szerepet az emulzió látszólagos stabilizálásában, azaz strukturájának stabilizálásában.

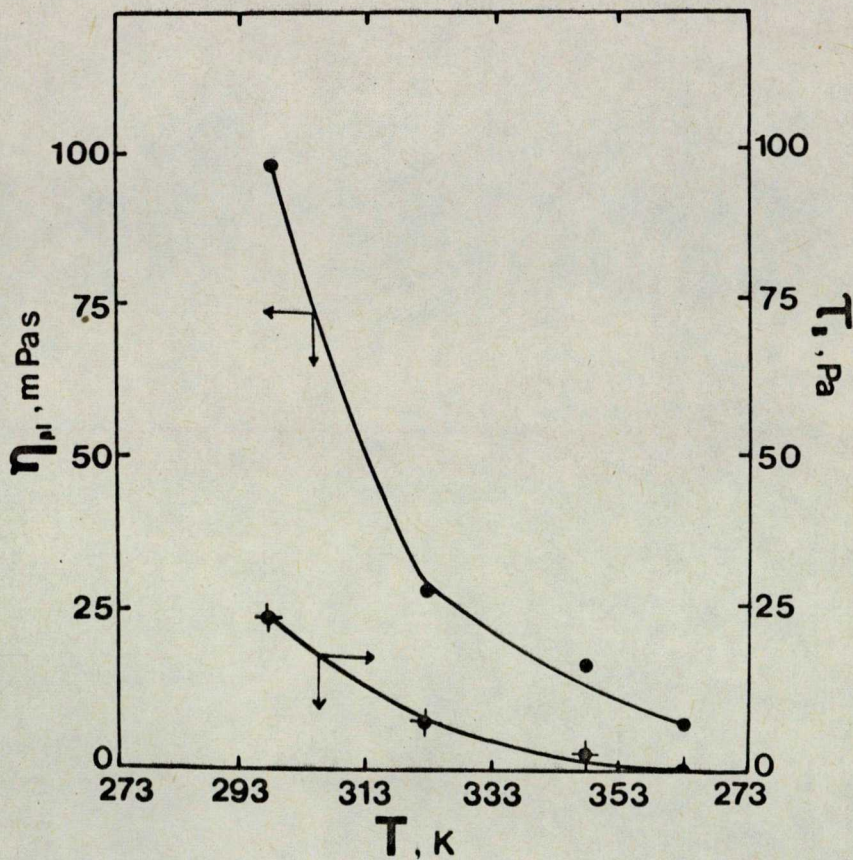
A hőkezelés után az adott hőmérsékleten felvett folyásgörbéket tüntettem fel a 9. ábrán.



9. ábra 50 tf% kőolajat és 50 tf% desztillált vizet tartalmazó emulziók folyásgörbéinek felszálló ágai 298, 323, 348 és 363 K-en

Az ábrán jól látszik, hogy a hőmérséklet változtatásával az emulziók folyási viselkedése megváltozik. A szobahőmérsékleten pasztikus sajátságokat mutató emulzió 323 és 348 K-en pszeudopasztikussá válik, 363 K-en pedig lényegében newtoni folyadékként viselkedik.

Ezzel egyidejűleg lényegesen változik az emulziók
plastikus viszkozitása és Bingham-féle folyáshatára is,
amely a 10. ábrán látható.



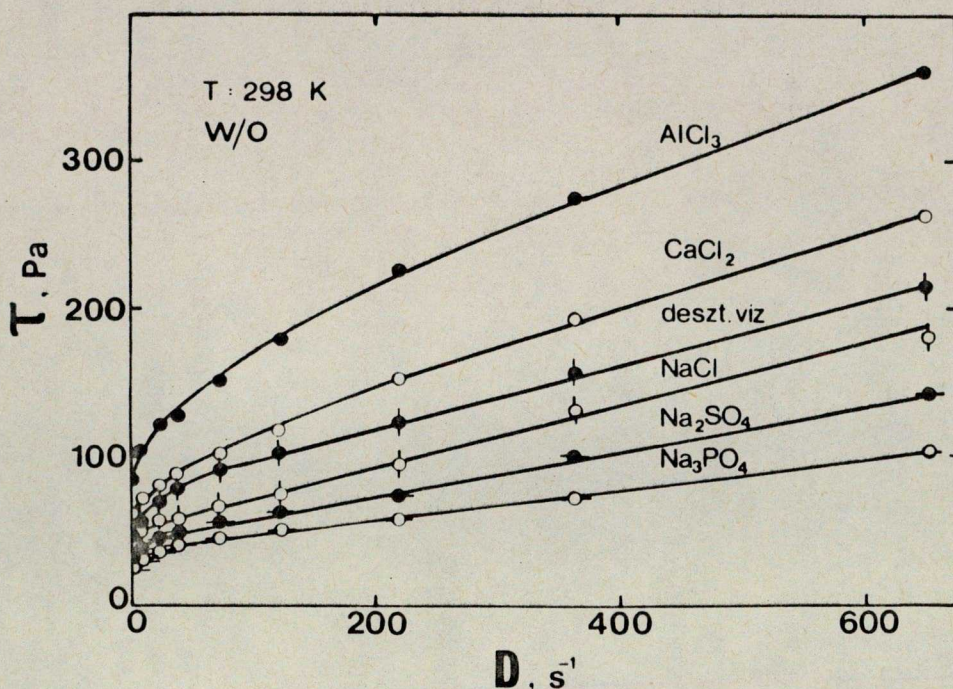
10. ábra 50 tf% kőolajból és 50 tf% desztillált vízből
álló emulziók Bingham-féle folyáshatárának
 $/T_B/$ és plastikus viszkozitásának $/\eta_{pl}/$
változása a hőmérséklettel

A 10. ábra alapján megállapítható, hogy az emulzió viszkozitásában a legnagyobb változást a hőmérséklet 298 K-ről 323 K-re történő emelése okozza. Valószínűnek látszik az az elképzelés, hogy a hosszú láncu paraffinok nagy része ebben a tartományban olvad meg és oldódik fel a diszperzióközegben.

III.1.3. Elektrolitok hatása az emulziók reológiai tulajdonságaira és a határfelületi feszültségre

Ebben a kísérletsorozatban elkészített emulziók mindegyike W/O típusú volt, 20 tf% kőolajat és 80 tf% sóoldatot tartalmazott. Annak ellenére, hogy az emulziók diszperz része tartalmazta a sókat, az elektrolit minőségének jelentős hatása volt az emulziók reológiai jellemzőire. A sóoldatok koncentrációja az emulziók vizes fázisában 0,1 M. A 11. ábrán az egy-, két- és háromértékű kationt illetve aniont tartalmazó elektrolitoldatokkal és kőolajjal készült emulziók folyásgörbéinek felszálló ágát tüntettem fel.

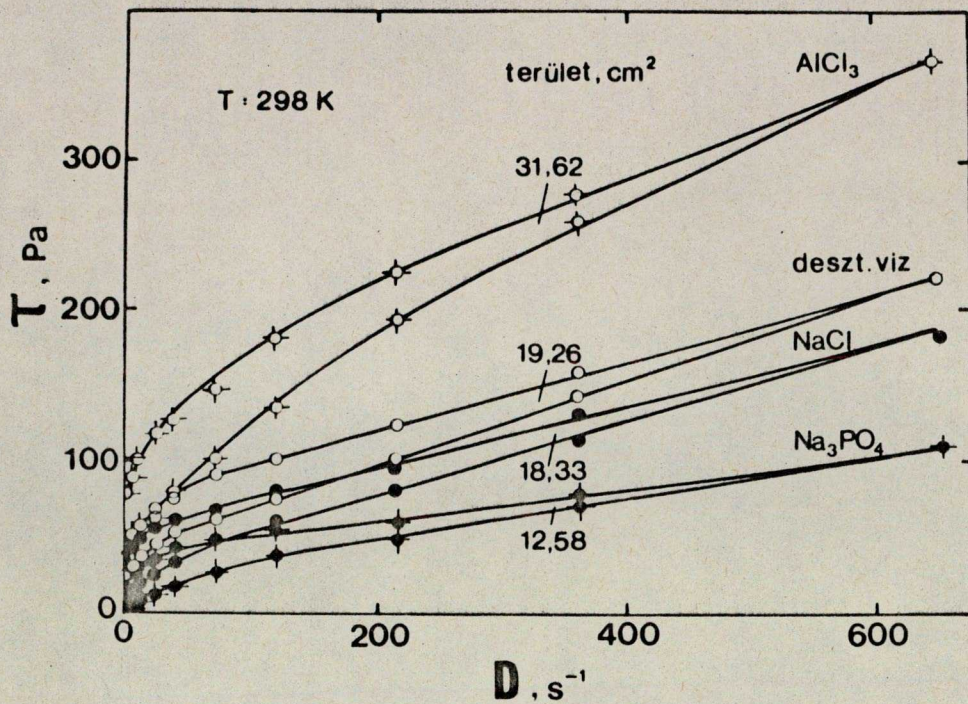
Az ábra alapján megállapítható, hogy mindegyik emulzió plasztikus viselkedést mutat, a plasztikusságot az anionok vegyértéküktől függően csökkentik, a kationok pedig növelik. Az anionra és kationra is egyértékű NaCl inkább az anionos sorozat első tagját képviseli. A teljes folyás-



11. ábra 20 tf% kőolajat és 80 tf% 0,1 M koncentrációju elektrolitoldatot tartalmazó emulziók folyás-görbéi

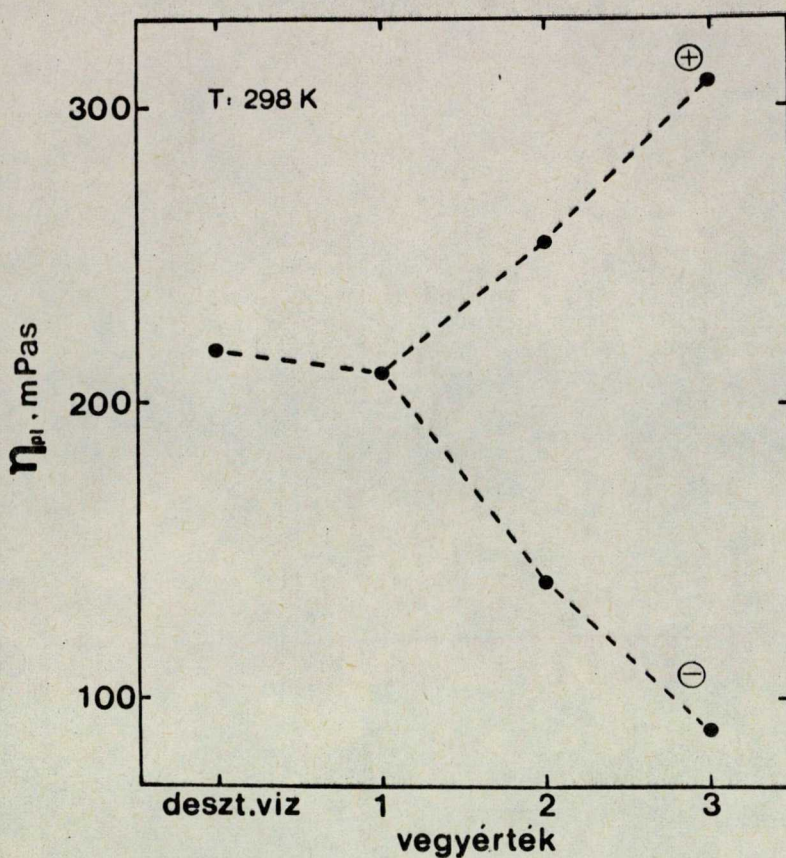
görbét felvéve /12. ábra/, ezek az emulziók is tixotróp sajátságokat mutatnak.

Az ábra adatai alapján megállapítható, hogy az emulziók tixotrópiájának mértékét - a plasztikussághoz hasonlóan - a kationok növelik, az anionok csökkentik. A növelő és a csökkentő hatás mértéke eltérő, amint ezt jól tükrözik a hiszterézishurkok területei, sómentes rendszerre $19,26 \text{ cm}^2$, az AlCl_3 -ot tartalmazó emulzióra $31,62 \text{ cm}^2$ és a Na_3PO_4 -ot tartalmazóra $12,58 \text{ cm}^2$.



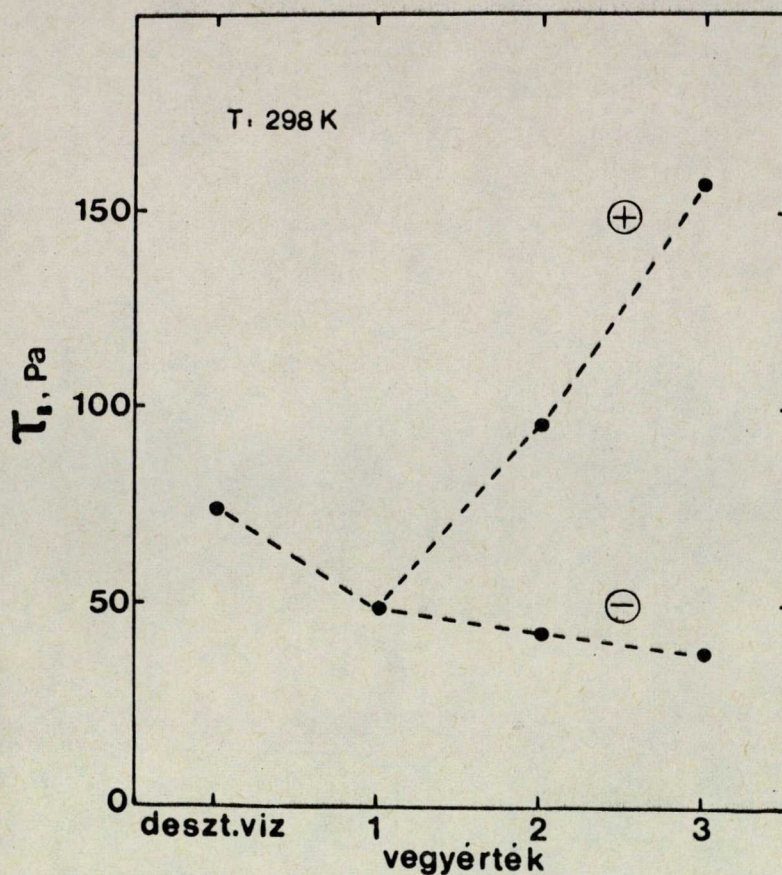
12. ábra 20 tf% kőolajból és 80 tf% 0,1 M koncentrációjú elektrolitoldatból álló emulziók teljes folyásgörbéi

Ezek az ellentétes hatások kifejezésre jutnak a plastikus viszkozitásban /13. ábra/ és a Bingham-féle folyáshatárban is /14. ábra/.



13. ábra Az anion és kation vegyértékének hatása az emulziók plastikus viszkozitására

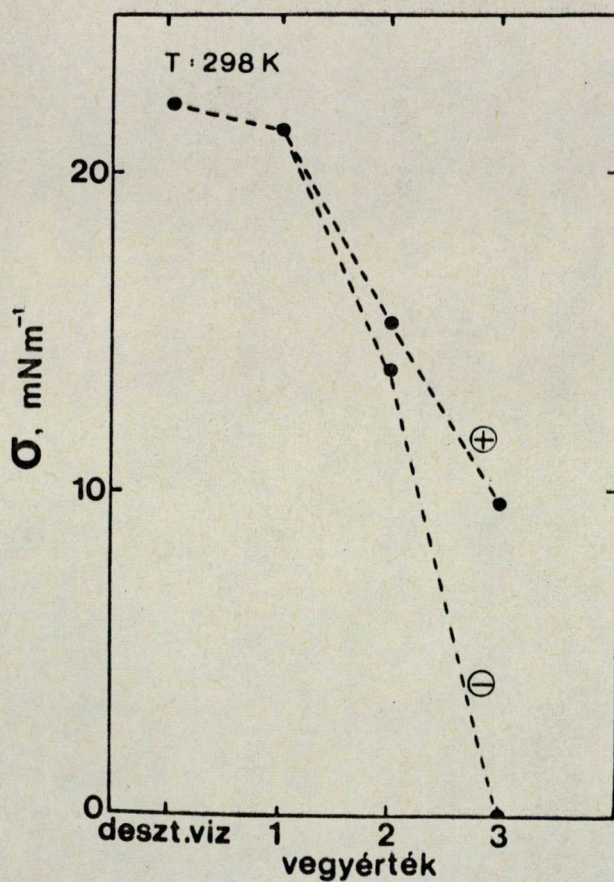
A 13. ábra alapján látható, hogy a 0,1 M koncentrációju NaCl oldat alig hat az emulzió viszkozitására, a Na_3PO_4 a sómentes rendszer viszkozitását 218 mPas-ról 98 mPas-ra csökkenti, míg az AlCl_3 309 mPas-ra növeli.



14. ábra Az anion és kation vegyértékének hatása a Bingham-féle folyáshatárra

A 14. ábra adataiból kitűnik, hogy az anionok sorában a legnagyobb változás a folyáshatárban már a NaCl-nál bekövetkezik, ezután a T_B már alig változik. Ugyanakkor a kationra háromértékű $AlCl_3$ alkalmazása esetén a sónélküli emulzió folyáshatárához képest kétszeresére nő a T_B .

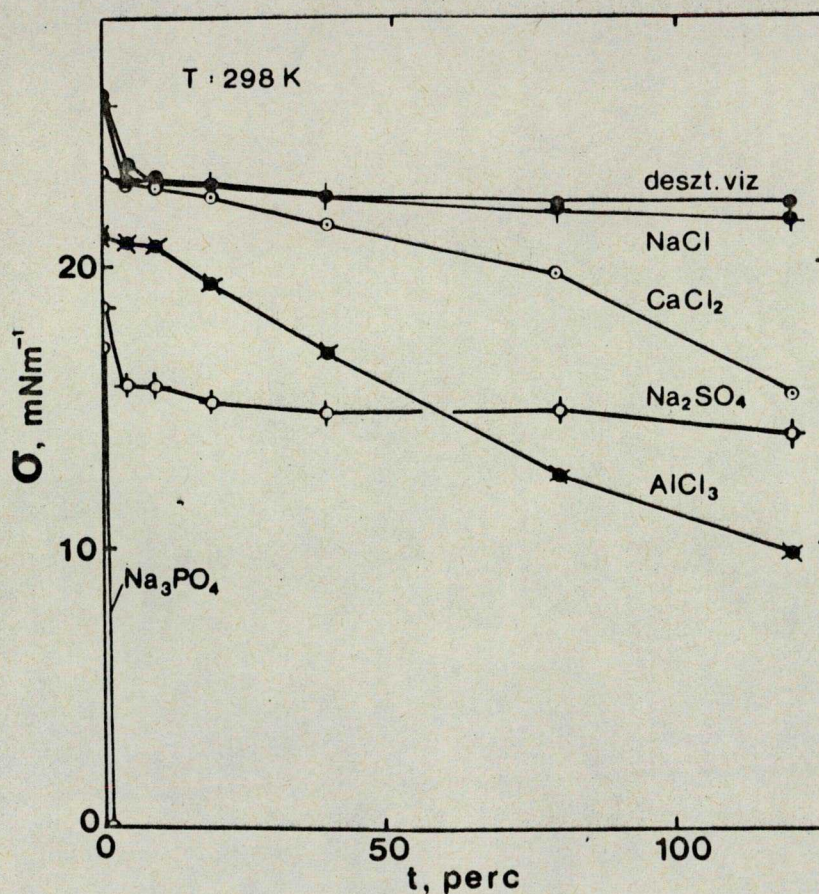
Az elektrolitok mindegyike csökkenti desztillált vízhez viszonyítva a kőolajjal szembeni határfelületi feszültséget, amint azt a 15. ábra szemlélteti.



15. ábra Elektrolitok hatása a kőolajjal szemben mért határfelületi feszültségre

Az ábra szerint a NaCl hatása kicsi, mintegy $0,8 \text{ mNm}^{-1}$ -el, a CaCl_2 és a Na_2SO_4 közel azonos mértékben, míg a legnagyobb változást a Na_3PO_4 okozza, 10^{-2} mNm^{-1} alá csökkenti a határfelületi feszültséget.

A sóoldatokkal szemben mért határfelületi feszültségek időbeli változását a 16. ábrán tüntettem fel.



16. ábra Különböző elektrolitokkal szemben mért határfelületi feszültség változása az idővel

A 16. ábra alapján szembetűnő, hogy amíg a desztillált vízzel, valamint NaCl és Na_2SO_4 elektrolitoldatokkal szemben mért határfelületi feszültség néhány perc alatt eléri egyensúlyi értékét, addig a két-, illetve háromértékű kationt tartalmazó CaCl_2 , AlCl_3 oldatok esetében a határfelületi feszültség a mérés időtartama alatt /2 óra/ folyamatosan csökken.

A két- és többértékű kationok hatására a határfelületen feltételezhetően kémiai folyamat játszódik le, a reakció terméke következtében a cseppek között nagyobbak lesznek az adhéziós erők /14. ábra/. Mivel egyértékű kation esetében a reológiai tulajdonságokban nem tapasztalható hasonló jelenség, feltételezhető továbbá az is, hogy a két- vagy háromértékű kation kettő illetve három, a kőolajban lévő felületaktív tulajdonságú molekulához vagy ionhoz kapcsolódik egyidejűleg, és az így keletkező vegyület esetleg nem egy, hanem több diszperz részhez tartozik, mintegy összekötve a diszpergált vizocseppeket. Természetesen nem lehet teljes mértékben eltekinteni az ellenionok hatásától sem. A Cl^- illetve a Na^+ koncentrációja a két és három vegyértékű kation, valamint anion esetében 0,2 ill. 0,3 M. Ennek ellenére a kísérleti eredmények azt igazolják, hogy a többértékű ionok hatása az elsődleges.



Az elektrolitok pH-jának függvényében ábrázolva az adatokat [52], pH=5-nél /desztillált víz, NaCl oldat/ maximum adódik. A görbe jellemző a különböző pH-ju oldatok és kőolajok között mért határfelületi feszültségre, melynek maximuma pH=4-6-nál van, s értéke a kőolaj összetételével változik. Az alacsony pH értékek irányában mutatkozó csökkenést azzal magyarázzák, hogy a határfelületben a nitrogéntartalmu vegyületek ionos formába kerülnek, nagy pH értékeknél pedig karboxilátok keletkeznek.

Az elektrolitoldatok pH-ja és a határfelületi feszültség - idő függvények között szignifikáns összefüggést nem találtam. A 0,1 M koncentrációju CaCl_2 -nak és Na_2SO_4 -nek pl. azonos, 4,5 a pH-ja, a 16. ábra adatai alapján viszont mégsem azonos módon hatnak a felületen. A Na_3PO_4 hidrolizise következtében az oldat pH-ja 13, így mint erős bázis van a rendszerben, a határfelületi feszültséget a 0,1 M-os NaOH-hoz hasonlóan rövid idő alatt /1-1,5 perc/ 1 mNm^{-1} -nél kisebb értékre csökkenti.

III.1.4. Kőolajfrakciók emulgeálása

Mivel az Algyő-2 kőolaj és desztillált víz felhasználásával stabilis olajközegű emulziók állíthatók elő, célszerűnek látszott annak bizonyítása, hogy a természetes kőolaj melyik összetevője tartalmazza az emulziókat stabilizáló természetes emulgeálószeret.

Az emulziókat 50 tf% olajos fázisból és 50 tf% desztillált vizből állítottam elő, a különböző emulzióknál az olajos fázis összetételét változtattam. A T jelű fázis az 523 K-ig végzett vákuumdesztilláció párlatait tartalmazta ugyanolyan koncentrációban, mint amilyenben a kőolajban is vannak, majd ehhez adtam hozzá a vákuumdesztillációs maradék feldolgozásának termékeit szintén olyan arányban, amilyenben az eredeti kőolajban is előfordulnak. Így a következő olajos fázisokat kaptam:

T fázis	25,3 s% atmoszférikus desztillátum	473 K-ig
	28,9 s% vákuumdesztillátum	423 K-ig
	12,8 s% vákuumdesztillátum	423-473 K-ig
	10,5 s% vákuumdesztillátum	473-523 K-ig
"a" fázis	T + 0,3 s% gyanta	
"b" fázis	T + 3,5 s% aszfaltén	
"c" fázis	T + 0,3 s% gyanta + 3,5 s% aszfaltén	

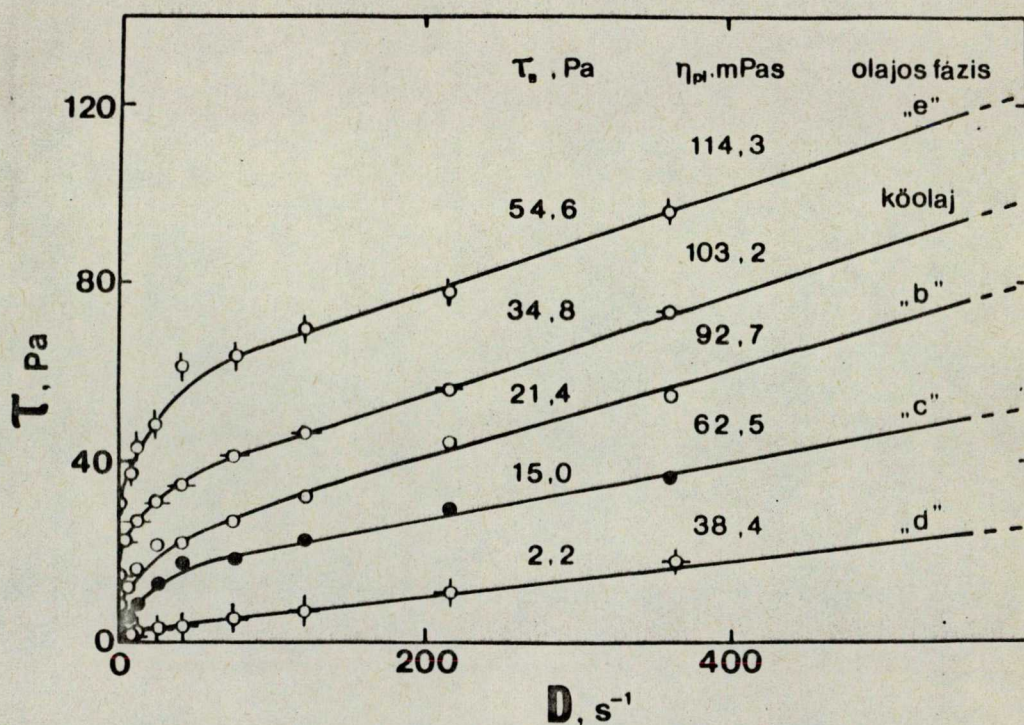
"d" fázis T + 10,7 s% gyantamentes és aszfalténmentes
maradék

"e" fázis T + gyantamentes frakció /3,5 s% aszfaltén +
+ 10,7 s% aszfalténmentes és gyantamentes
maradék/

A T jelű olajos fázist azonos térfogatu desztillált vízzel összekeverve nem keletkezett stabilis emulzió, a fázisok elkülönülése az elkészítés után azonnal megkezdődött. Nem jött létre stabilis emulzió az "a" fázis emulgeálásával sem, az emulzió megtörése már szobahőmérsékleten megkezdődött, 323 K-en egy órai állás után az emulzió kezdeti térfogatának 4 %-a, 348 K-en 2 %-a, 363 K-en pedig 1 %-a maradt emulzió formában. Hozzáadva az aszfaltént a T fázishoz /"b" fázis/, az előállított emulzió rendkívül stabilis, 363 K-en egy órai hőkezelés után sem diszperz rész, sem diszperzióközeg nem különült el a rendszerből. A "c" fázis emulgeálásával az emulzió megtörése szobahőmérsékleten nem észlelhető, 323 K-en megkezdődik a diszperzióközeg elkülönülése, melynek térfogata 363 K-en az emulzió kezdeti térfogatának 22 %-a. Vizuálisan megállapítható továbbá az is, hogy a hőmérséklet emelkedésével a vízcseppek mérete megnövekszik. A gyantamentes és aszfalténmentes maradék csak kismértékben és 298 K-en stabilizálja az emulziót, a két fázis elkülönülése már 323 K-en teljessé válik. A gyantamentes olajos fázis /"e" fázis/

emulgeálásakor stabilis emulzió keletkezik, a vízcseppek a hőmérséklet növelésének hatására bekövetkező méretnövekedése szabad szemmel nem észlelhető, 363 K-en egy órai állás után olaj vált el az emulziótól, térfogata az emulzió kezdeti térfogatának 10 %-a.

A különböző összetételű olajos fázist tartalmazó emulziók reogramjainak felszálló ágát a 17. ábra szemlélteti.



17. ábra A különböző összetételű olajos fázisból és desztillált vízből 50-50 tf%-ot tartalmazó emulziók folyásgörbéi

Az ábrán látható folyásgörbék alapján egyértelmű, hogy az emulziók plasztikusságában az aszfalténnek kulcsfontosságú szerepe van. Ha az emulzió olaj fázisa a T fázis mellett a vákuumdesztillációs maradékból csak az aszfaltént tartalmazza /"b" görbe/, a kőolajból készített emulzióhoz viszonyítva az emulzió plasztikus viszkozitása kismértékben, folyáshatára jelentősebb mértékben lecsökken. Aszfaltén mellett a gyanta jelenléte /"c" görbe/ a plasztikusságot csökkenti, míg ha az olajos fázisból csak a gyanta hiányzik /"e" görbe/, akkor a folyásgörbe a mérési tartományban végig az eredeti kőolajból és desztillált vizből készült emulzió görbéje felett fut, a Bingham-féle folyáshatár 34,8 Pa-ról 54,6 Pa-ra, a plasztikus viszkozitás 103,2-ről 114,3 mPas-ra növekszik. Amikor az olajos fázis sem gyantát, sem aszfaltént nem tartalmaz /"d" görbe/, az emulzió szerkezete drasztikusan megváltozik, a diszpergált vízcseppek között adhéziós erők alig működnek, az emulzió viszkozitása 38,4 mPas.

Ezek a kísérleti eredmények megegyeznek az irodalomban közölt megállapításokkal [7,52,54], melyek szerint a kőolaj összetevői közül elsősorban az aszfalténkomponensek stabilizálják a természetes kőolaj-viz rendszereket. Az aszfaltén azonban nemcsak az emulzió stabilizálásában, hanem reológiai sajátságainak meghatározásában is alapvető fontossága. Amikor az olajfázis a T

fázis mellett csak az aszfaltént tartalmazza /17. ábra "b" görbe/, akkor közelíti meg legjobban az emulzió folyásgörbéje az eredeti kőolajból készült emulzió folyásgörbéjét. A gyanta az emulzió plastikusságát egyértelműen csökkenti /"c" görbe/, míg távollétében /"e" görbe/ az eredeti emulziónál plastikusabb és viszkózusabb emulzió állítható elő.

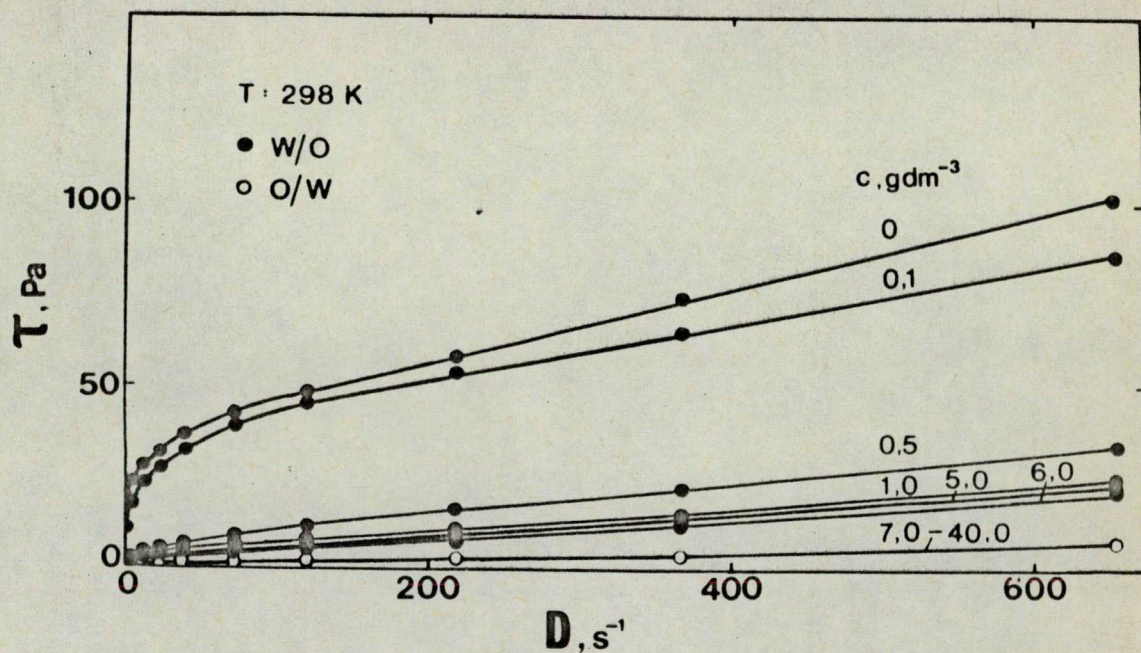
III.2. Felületaktív anyagot tartalmazó emulziók vizsgálata

III.2.1. A tenzid minőségének és mennyiségének hatása az emulziók típusára, szerkezetére és reológiai sajátosságaira

E kísérletsorozaton belül az emulziók mindegyike 50 tf% tenzidoldatot és 50 tf% kőolajat tartalmazott. A tenzidoldatok koncentrációi az emulziók vizes fázisára vonatkoznak. A kísérletek 298 K hőmérsékleten történtek.

A III. Táblázatban feltüntetett emulgeátorok mindegyike már viszonylag kis mennyiségben alkalmazva jelentős mértékben csökkenti az emulziók viszkozitását és szerkezeti szilárdságát, de egy jellemző koncentrációig az emulziók mindegyike W/O típusu. Ami a reológiai sajátságokat illeti, megállapítható, hogy a különböző számu

etilénoxid-csoportot tartalmazó tenzid alkalmazásával készült emulziók folyásgörbéi nem térnek el lényegesen egymástól. Jellemző példaként a 18. ábrán az NFE_{15} jelű felületaktív anyag oldatával előállított emulziók reogramjainak felszálló ágát tüntettem fel. Az ábrán látható folyásgörbék szerint a tenzid koncentrációjának növekedésével csökken az emulziók plastikus jellege, a rendszerek többsége pszeudoplasztikussá, majd newtoni jellegűvé válik.

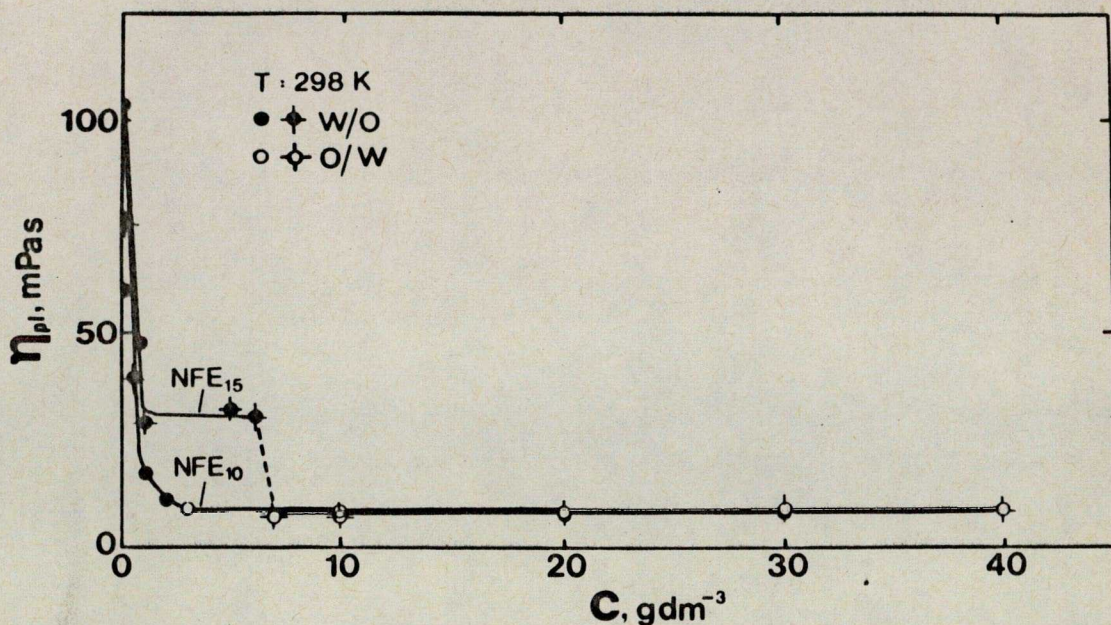


18. ábra Különböző koncentrációju NFE_{15} jelű tenziddel készített emulziók folyásgörbéi

A viszonylag kis etilénoxid csoport számú, tehát kis HLB értékű tenzidek, valamint az anionos tenzid alkalmazása esetén a tenzid egy jól meghatározott mennyiségétől már reprodukálhatóan mindig O/W típusu emulzió keletkezik. Így egy-egy tenzid alkalmazásán belül a folyásgörbéket három csoportra lehet osztani. A kis emulgeátor koncentrációk tartományában $/0,1 \text{ gdm}^{-3}/$ az emulzióknak van folyáshatára, ezek plasztikus rendszerek. "Közepes" tenzidmennyiségeknél pszeudoplasztikus, míg a "nagy" koncentráció értékeknél newtoni folyási sajátsgot mutatnak az emulziók.

A következő, 19., 20. és 21. ábrán összefoglalt kísérleti adatok az emulziók plasztikus viszkozitás értékeit szemléltetik az emulgeálószer mennyiségének függvényében.

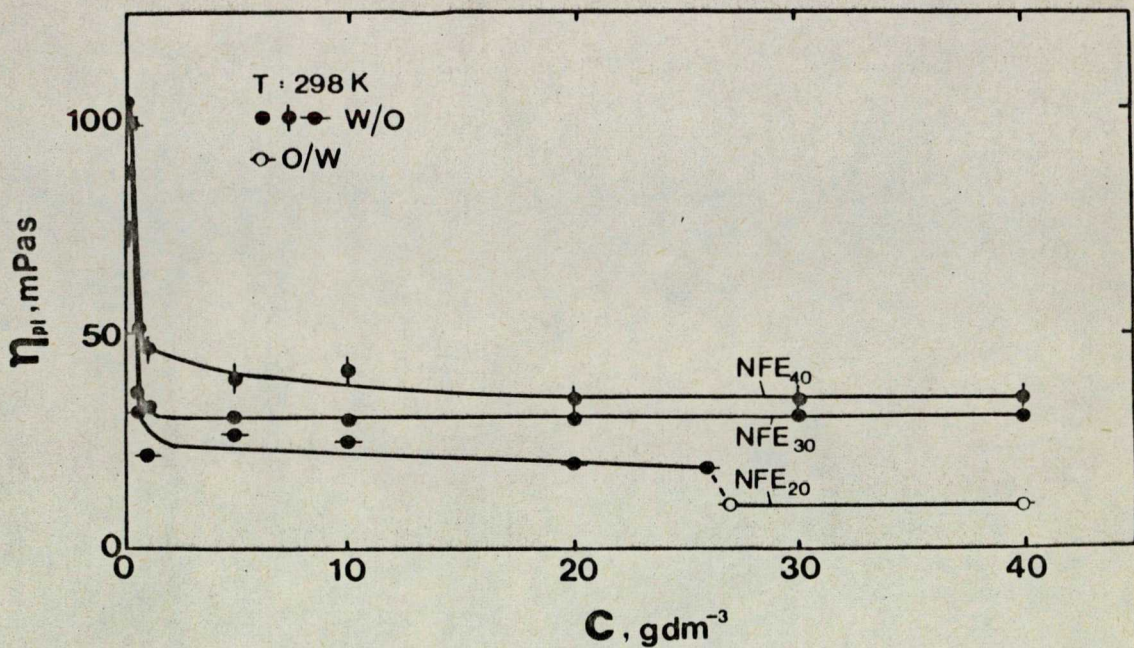
A 19. ábra alapján megállapítható, hogy a 10 etilénoxid-csoportot tartalmazó nonilfenol származékkal $/\text{NFE}_{10}/$ stabilizált emulzió 2 gdm^{-3} tenzidkoncentrációig W/O jellegű, ennél nagyobb tenzidtartalomnál O/W típusu emulzió keletkezik. Az O/W emulzió létrehozásához szükséges tenzidmennyiség a tenzidben lévő etilénoxid-csoportok számának, azaz a tenzid HLB értékének növekedésével fokozatosan nő. Így, amint az az ábra adataiból kitűnik, az NFE_{15} jelű tenzidből 7 gdm^{-3} koncentráció szükséges a víz diszperzióközegű emulzió előállításához.



19. ábra Az NFE₁₀ és NFE₁₅ jelű felületaktív anyagokkal stabilizált emulziók plastikus viszkozitásának függése a tenzid mennyiségétől

A folyásgörbék három csoportra tagolódása a plastikus viszkozitás - emulgeátor-koncentráció görbéken a következőképpen mutatkozik meg: a kis koncentrációtartományban, ahol az emulziók plastikusak, a viszkozitás hirtelen lecsökken, a pszeudoplasztikus - még W/O típusu - emulziók viszkozitása alig változik a jellegváltást kiváltó tenzidmennyiségig és végül a newtoni folyási tulajdonságu emulziók kis viszkozitásúak, O/W típusúak,

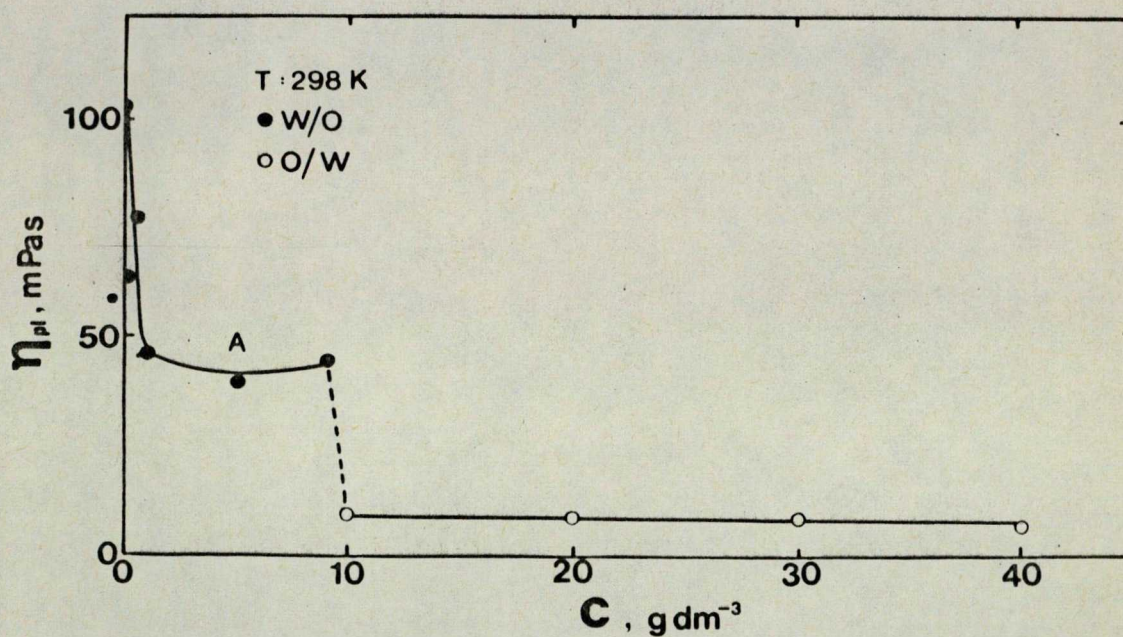
viszkozitásuk a vizsgált koncentrációtartományban független a tenzid mennyiségétől.



20. ábra Az NFE₂₀, NFE₃₀ és az NFE₄₀ jelű tenzidekkel stabilizált emulziók plastikus viszkozitásának függése a tenzidmennyiségtől

A 20. ábrán látható, hogy a 7,8 HLB értékű 20 EO csoportot tartalmazó /NFE₂₀/ emulgeátorból 27 g szükséges 1 dm³ vízben, hogy az adott körülmények között O/W típusu emulzió keletkezzen, ugyanakkor a 11,1 és 14,4 HLB számú 30 ill. 40 EO csoport számú tenzid alkalma-

zásakor a vizsgált koncentrációtartományban nem következik be az emulzió jellegváltása. Az ábrából kitűnik az is, hogy minél hidrofilebb a tenzid, annál nagyobb a pszeudoplasztikus W/O emulzió viszkozitása.



21. ábra Az anionos emulgeátorral stabilizált emulziók plastikus viszkozitásának függése a tenzid mennyiségétől

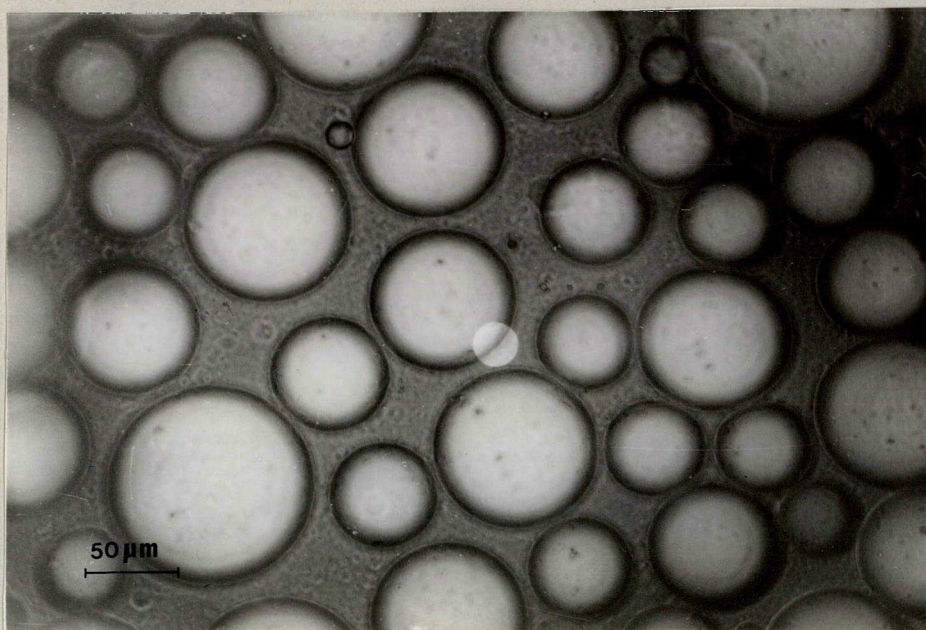
A 21. ábra alapján kitűnik, hogy a vizsgált anionos tenzid hasonló hatást fejt ki, mint a kis HLB értékű nemionos tenzidek. Kis mennyiségben alkalmazva csökkenti az olajközegű emulziók plasztikus viszkozitását, majd egy jelentős koncentrációtartományban már nem változik a viszkozitás, de az emulziók még egyértelműen W/O típusúak és egy jól meghatározott tenzidkoncentrációtól, 9 gdm^{-3} az emulziók mindig víz diszperzióközegűek és kis viszkozitásúak.

Ezek a kísérleti eredmények látszólag ellentmondásban vannak az emulziókra, illetve a nemionos emulgeátorokra vonatkozó általánosan ismert és közölt megállapításokkal, amely szerint a kis HLB értékű emulgeátorok W/O, a nagy HLB értékűek pedig O/W emulziókat stabilizálnak [25]. Bár vannak az irodalomban olyan utalások is, melyek a HLB érték és az emulgeálóképesség közötti ellentmondásokra hívják fel a figyelmet, vagyis az emulgeátor relatív mennyiségével is változhat az emulzió típusa [24,53]. Ezek a megállapítások természetesen csak tiszta, egykomponensű fázisokból előállított emulziókra vonatkoznak. Az Algyő-2 kőolaj ezzel szemben különböző összetételű és szerkezetű szénhidrogének elegye. A tenzid és a kőolaj komponensei között kvantitatívan nehezen tanulmányozható kölcsönhatás lehet az oka annak,

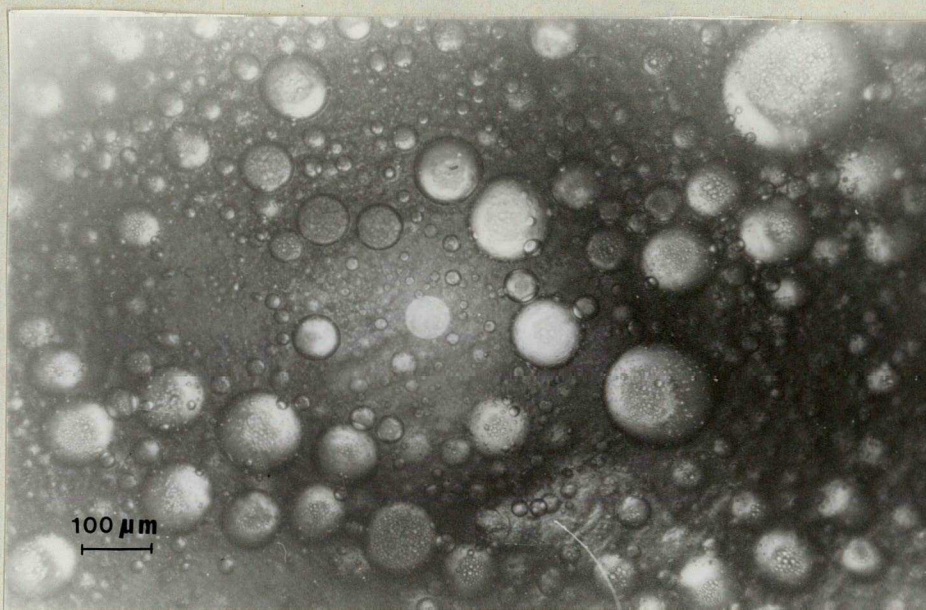
hogy egy adott tenziddel, annak relativ mennyiségétől függően W/O és O/W emulzió is előállitható. Ugyancsak ezzel hozható kapcsolatba az is, hogy éppen az alacsony számú etilénoxid csoportot tartalmazó, kis HLB értékű tenzideknél jön létre stabilis O/W emulzió, melyek tiszta komponensek alkalmazása esetén elsősorban W/O emulziót stabilizálnak. A nagy HLB értékű tenzidek pedig, melyek közismerten O/W emulgeátorok, Algyő-2 kőolajjal csak W/O emulziót stabilizálnak.

A tenzid mennyisége befolyásolja a diszpergált vízcseppek méretét is. Jól szemléltetik ezt az alábbi mikroszkópos felvételek, melyeket a különböző koncentrációju NFE_{15} jelű felületaktív anyaggal stabilizált, 50 tf% kőolajból és 50 tf% tenzidoldatból álló emulziókról készítettem. E sorozat első tagjának a tenzidmentes emulzió tekinthető, képét a 6. ábra mutatja. A vízcseppek mérete 1 és 8 μm között változik. Kis tenzidmennyiségeknél, ami alatt a 19-21. ábrák kezdeti, meredeken csökkenő szakaszát értem, lényegesen nő a cseppméret.

A 22. ábrán látható emulzió cseppmérete 20 és 100 μm között változik. Tovább növelve a tenzid mennyiségét - az előző ábrák áthajló szakasza, ahol a viszkozitás alig változik a tenzid koncentrációjával - a mikroszkópos felvétel, a 23. ábra egy jellegzetes többfázisú O/W/O emulzió képét mutatja.

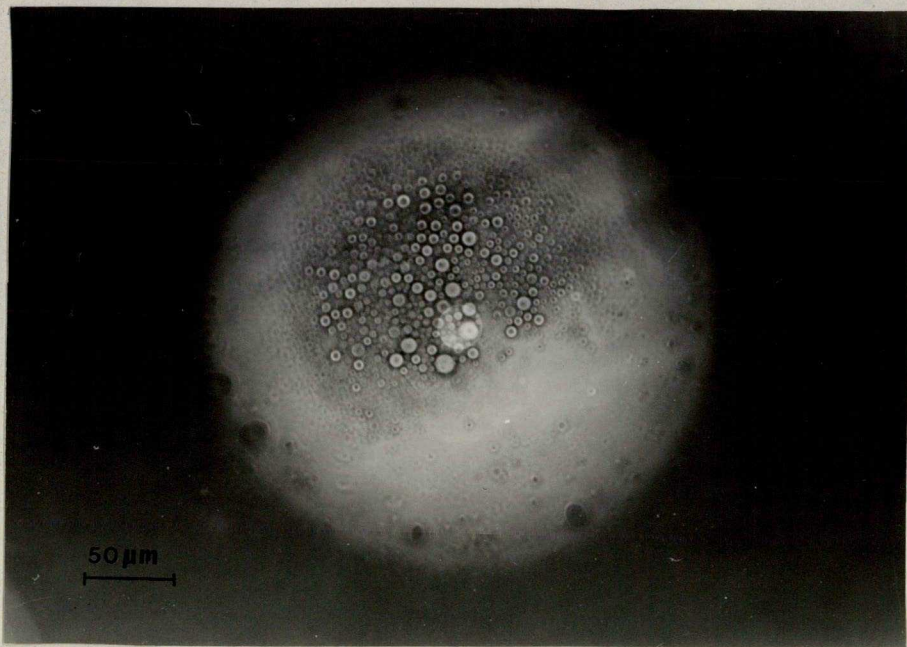


22. ábra Kőolajból és $0,5 \text{ gdm}^{-3}$ koncentrációju NFE_{15} tenzidoldatból 50-50 tf%-ot tartalmazó emulzió mikroszkópos felvétele



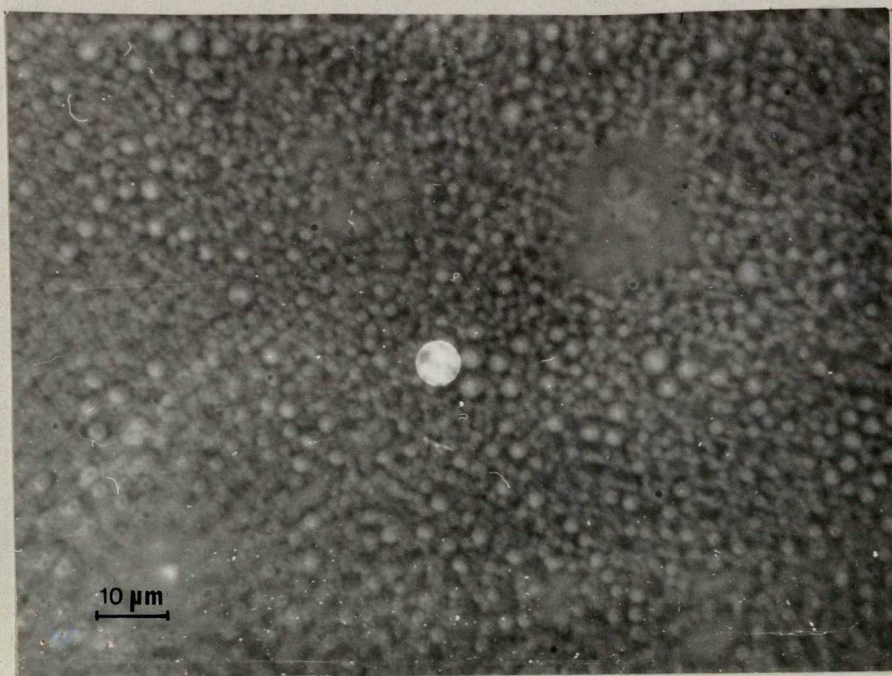
23. ábra 50 tf% kőolajból és 50 tf%, 5 gdm^{-3} koncentrációju NFE_{15} jelű felületaktív anyag oldatból álló emulzió mikroszkópos felvétele

A 23. ábrán látható többfázisu emulzió rendkívül polidiszperz, a legnagyobb cseppek átmérője $300\text{ }\mu\text{m}$ körül van. Az emulzió egyetlen cseppjét a 24. ábra szemlélteti.



24. ábra 50 tf% kőolajból és 50 tf%, 5 gdm^{-3} koncentrációjú NFE₁₅ tenzidoldatból álló összetett, O/W/O emulzió egy vizcseppjének mikroszkópos felvétele

A 24. ábrán a vizcsepp átmérője $250\text{ }\mu\text{m}$, a csepp belsőjében jól látható olajcseppeké $2\text{--}12\text{ }\mu\text{m}$ közé esik. A tenzidkoncentráció további növelésekor, a jellegváltás bekövetkezése után, amikor az emulzió viszkozitása függetlenné válik a tenzid mennyiségétől, a 25. ábrán látható emulzió keletkezik.



25. ábra 50 tf% kőolajból és 50 tf%, 40 gdm^{-3} koncentrációju NFE₁₅ jelű tenzidoldatból álló O/W típusu emulzió mikroszkópos felvétele

A 25. ábra már egy kevésbé polidiszperz, kisméretű, 1-8 μm átmérőjű olajcseppeket tartalmazó O/W emulzió képét mutatja.

Összefoglalva tehát megállapítható, hogy az emulgeálószer mennyisége befolyásolja az emulziók folyási tulajdonságait és szerkezetét, az emulziók típusa ugyanakkor a tenzid mennyiségén kívül annak minőségétől is függ. Az anionos és nemionos tenzidek kis mennyiségben történő alkalmazásakor az emulziók olaj diszperzióközegűek,

plastikus viszkozitásuk hirtelen lecsökken. A tenzidmennyiség növelésével az emulziók pszeudoplasztikussá válnak, szerkezetüket tekintve összetettek, O/W/O típusúak. Tovább növelve a tenzidkoncentrációt, a kis HLB értékű tenzidek és az anionos tenzid alkalmazása esetén egy meghatározott tenzidmennyiségnél megváltozik az emulziók típusa. A víz diszperzióközegű emulzió előállításához szükséges tenzidmennyiség növekszik a felületaktív anyag hidrofilitásának növekedésével. Az O/W emulziók mindegyike newtoni folyási sajátságokat mutat, viszkozitásuk független a tenzid mennyiségétől.

III.2.2. Fázisok relatív mennyiségének hatása

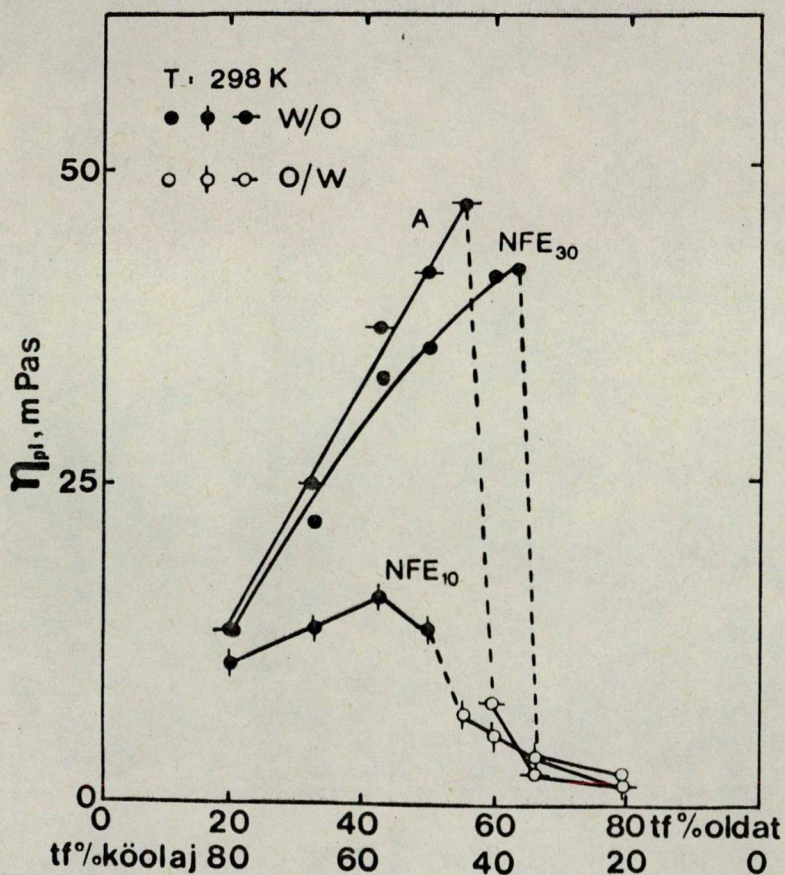
E vizsgálatssorozaton belül az emulzió térfogatára számított tenzidkoncentrációt állandó értéken tartottam. A IV. Táblázatban az emulziók jellegét foglaltam össze a két fázis relatív mennyisége változtatásának függvényében.

A IV. Táblázatban feltüntetett kísérleti eredményekből kitűnik, hogy a tenzid mennyiségének megváltozásával az emulzió jellegváltásának helye eltolódik.

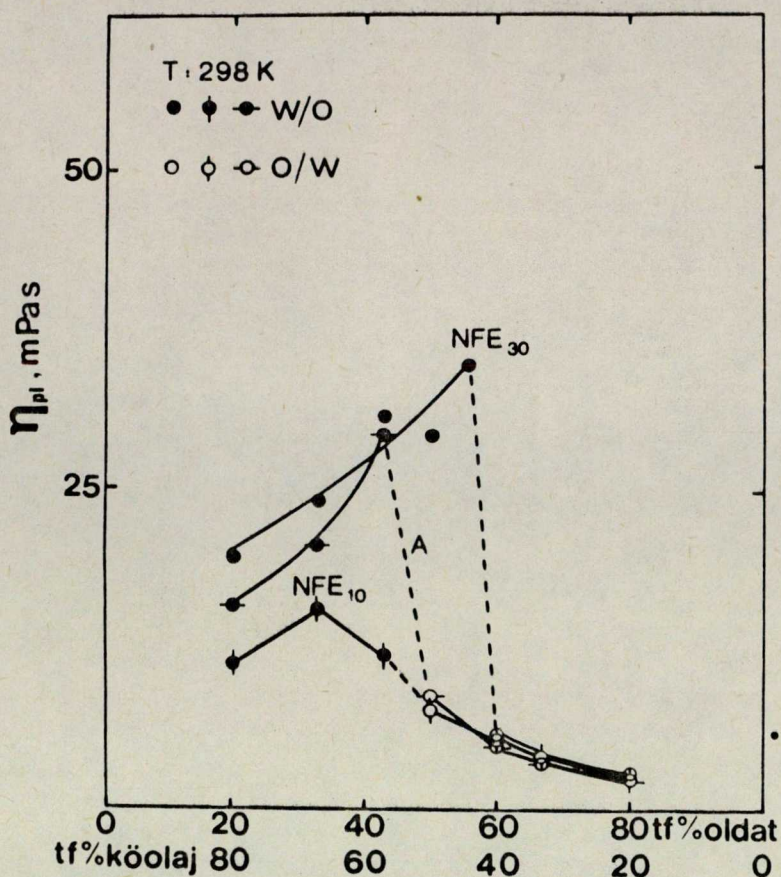
IV. Táblázat

tenzidoldat tf%	80	66,7	63,6	60	55,6	50	42,8	33	20
kőolaj tf%	20	33,3	36,4	40	44,4	50	57,2	67	80
1 gdm ⁻³ NFE ₁₀	←————— O/W					W/O	—————→		
10 gdm ⁻³ NFE ₁₀	←————— O/W					W/O	—————→		
1 gdm ⁻³ NFE ₃₀	←— O/W		W/O —————→						
10 gdm ⁻³ NFE ₃₀	←————— O/W				W/O	—————→			
1 gdm ⁻³ A	←————— O/W				W/O	—————→			
10 gdm ⁻³ A	←————— O/W					W/O	—————→		

A vizsgált felületaktív anyagok mindegyikére jellemző, hogy növekvő tenzidmennyiségnél az emulzió típusváltásának helye a nagyobb olajtartalom irányába tolódik el. A táblázat alapján megállapítható továbbá az is, hogy a nemionos tenzidek HLB értékének növekedésekor $HLB_{NFE_{10}} = 4,5$, $HLB_{NFE_{30}} = 11,1$ az emulzió jellege már kisebb olajtartalomnál megváltozik. Ezen emulziók plastikus viszkozitásának függését az emulzió összetételétől a 26. és a 27. ábrákon tüntettem fel.



26. ábra Különböző minőségű tenzidekkel készült emulziók plastikus viszkozitásának függése a fázisok relatív mennyiségétől. Tenzidkoncentráció: 1 gdm^{-3} emulzió



27. ábra Különböző minőségű tenzidekkel készült emulziók plastikus viszkozitásának függése a fázisok relatív mennyiségétől. Tenzidkoncentráció: 10 gdm^{-3} emulzió

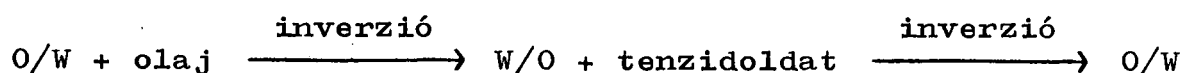
A 26. és 27. ábrák adataiból jól látható, hogy a víz diszperzióközegű emulziók viszkozitás értékei jó közelítéssel megegyeznek egymással. Az O/W emulziók viszkozitását kizárólag a fázisok relatív mennyisége

befolyásolja. Az azonos fázisarányu, de különböző számú etilénoxid csoportot tartalmazó tenzidekkel készült olaj diszperzióközegű emulziók plasztikus viszkozitása lényeges mértékben eltér egymástól. Különösen nagy ez a különbség a típusváltás körüli fázisarányoknál. Az NFE_{30} jelű tenziddel készült emulzió plasztikus viszkozitása közel háromszor akkora, mint az azonos mennyiségű NFE_{10} jelű emulgeátor alkalmazása esetén. Az azonos minőségű tenzidek különböző koncentrációival készült emulziók viszkozitásának összehasonlításából látszik az, hogy a kis HLB értékű NFE_{10} esetében nincs számottevő különbség a viszkozítások között, ugyanakkor a nagy HLB értékű NFE_{30} -nál és az anionos tenzidnél, főleg a jellegváltás környékén már jelentős az eltérés.

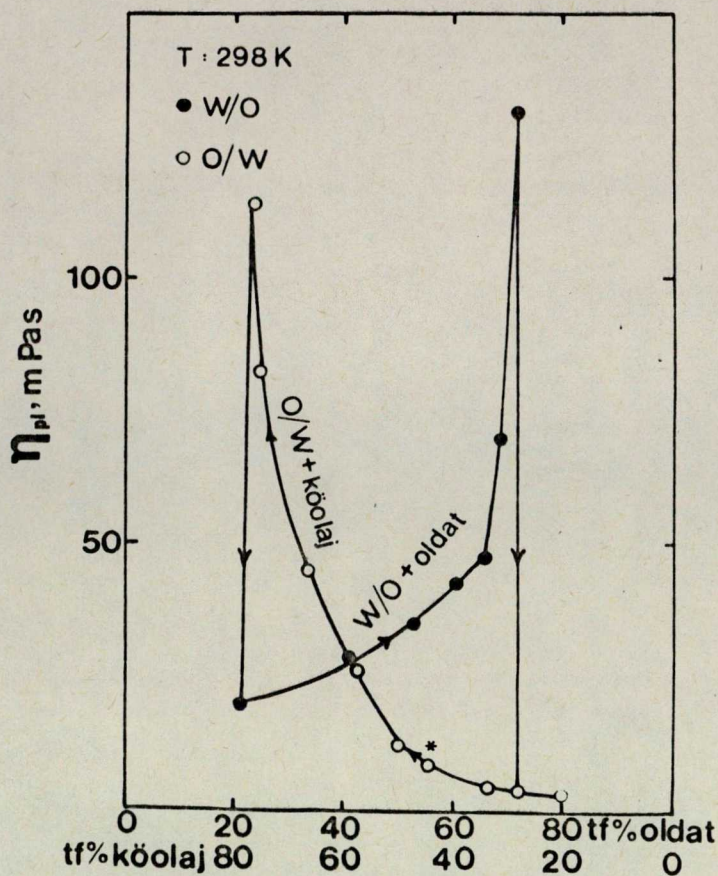
A felületaktív anyag mennyisége és minősége, valamint a fázisok relatív mennyisége által kiváltott hatás tanulmányozásakor a kívánt összetételű emulziók mindegyikét külön készítettem el, felvettem a reológiai görbéket és számítottam a plasztikus viszkozitást. Ezekben a kísérletsorozatokban az emulzió típusváltásának helye az éppen változó paraméter függvényében egy viszonylag szűk intervallumra megadható, melynek egyik oldalán O/W, másikon W/O emulzió keletkezik. A jelenséget azért nem fázisinverzióknak neveztem, mert az átcsapás mint az emulzió instabilitás egyik megnyilvánulási formája, egy

folyamatot takar, amikor is egy víz diszperzióközegű emulzióból olaj diszperzióközegű emulzió keletkezik és fordítva. Az inverziót kiválthatja elektrolitok jelenléte, hőmérsékletváltozás és a fázisok relatív mennyiségének megváltozása. A 28. ábrán az NFE_{30} jelű tenziddel, a fázisösszetétel fokozatos változtatásával kiváltott fázisinverzió során a különböző fázisösszetételű emulziók plastikus viszkozitását foglaltam össze. A kiindulási, O/W emulzió 56 tf% 10 gdm^{-3} NFE_{30} tenzidoldatból és 44 tf% kőolajból állt /az ábrán x-gal jelzett viszkozitás értékhez tartozó emulzió/.

A 28. ábra az alábbi folyamatot szemlélteti:



azaz, az egyes pontoknak megfelelő emulzióösszetételt mindig úgy kaptam meg, hogy a kiindulási emulzióhoz fokozatosan adagoltam a diszperz részt /az olajat/, majd az inverzió után a tenzidoldatot a következő átcsapásig. Az $\text{O/W} \rightarrow \text{W/O}$ inverzió bekövetkezésekor, a még O/W emulzió 78 tf% kőolajat tartalmazott diszperz részként, az emulzió plastikus viszkozitása 113 mPas-ról 19 mPas-ra csökkent. A plastikus viszkozitás másik maximumánál az emulzió diszperz rész koncentrációja 72 tf%, az inverzió bekövetkezésekor a viszkozitás változás 125 mPas.



28. ábra Aelasztikus viszkozitással mért átesapási hiszterézis az NFE₃₀ tenzidoldat és Algyő-2 kőolaj rendszerben

Az olaj diszperzióközegű emulziók mindegyike a viztartalomtól függő mértékben tixotróp sajátyságu, ugyanakkor az O/W emulziók csak 67 tf%-nál nagyobb olajtartalomnál mutattak tixotrópiát.

III.2.3. A hőmérséklet hatása az emulziók stabilitására és viszkozitására

A tárolórétegben esetleg keletkező emulziók tulajdonságainak tisztázásához elkerülhetetlen annak vizsgálata, hogyan változik meg az emulziók stabilitása és viszkozitása - különböző mennyiségű és minőségű emulgeálószer jelenlétében - a hőmérséklet emelésének hatására. Lényeges szerepe van a hőmérsékletnek akkor is, ha a kőolaj emulzió formában kerül a felszínre és az emulziót demulgeálni kell.

Az első kísérletsorozatban az emulziók azonos térfogatu kőolajat és NFE_{30} jelű tenzidoldatot tartalmaztak. A felületaktív anyag oldatok különböző, 0,1; 5; 10 és 20 gdm^{-3} koncentrációjuak voltak. Az elkészített emulziókat 60 percig hagytam állni szobahőmérsékleten, majd ugyanazt az emulziót szintén 60 percig tartottam 323, 348 és 363 K egymás utáni hőmérsékleteken.

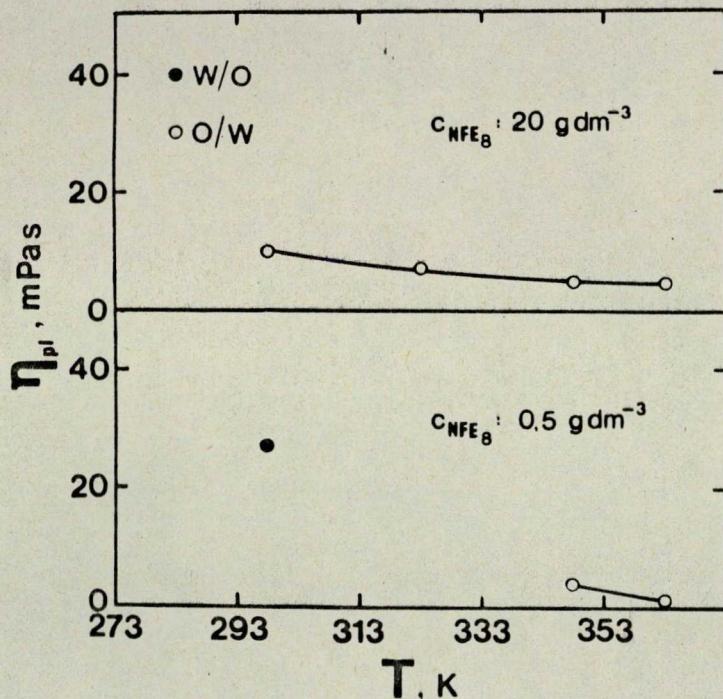
Az előállítás hőmérsékletén az emulziók mindegyike olaj diszperzióközegű volt. Szobahőmérsékleten és 323 K-en az emulzión szabad szemmel észlelhető változás az egy órai állás után nem történt. Tovább emelve a hőmérsékletet 348 K-ig, megkezdődött az emulziók demulgeálódása, a diszperz rész külön fázist alkotva elkülönült. Ennek a vizes fázisnak a térfogata az eredeti emulzió

térfogatának 8-12 %-a között változott, tehát számottevő különbség a különböző tenzidkoncentrációk között ezen a hőmérsékleten nem volt. 363 K-en a $0,1 \text{ gdm}^{-3}$ tenzidkoncentrációju oldattal készült emulzió teljes demulgeálódást szenvedett, az 50 tf% oldat és az 50 tf% kőolaj éles határfelülettel elkülönült egymástól. A tenzidet nagyobb koncentrációban tartalmazó emulziók 3 fázisra váltak szét. Az alsó vizes fázis és a felső olajos fázis határán víz diszperzióközegű emulzió volt, amelynek térfogata az eredeti emulzió térfogatának 0,5 %-a. Ez a kis mennyiségű O/W emulzió valószínűleg úgy jött létre, hogy az eredeti emulzió O/W/O típusú volt. Az összetett emulzió a magas hőmérséklet hatására megtört, egy olajos fázisra és egy kis olajtartalmú O/W emulzióra különült el és ez utóbbi lefölöződött.

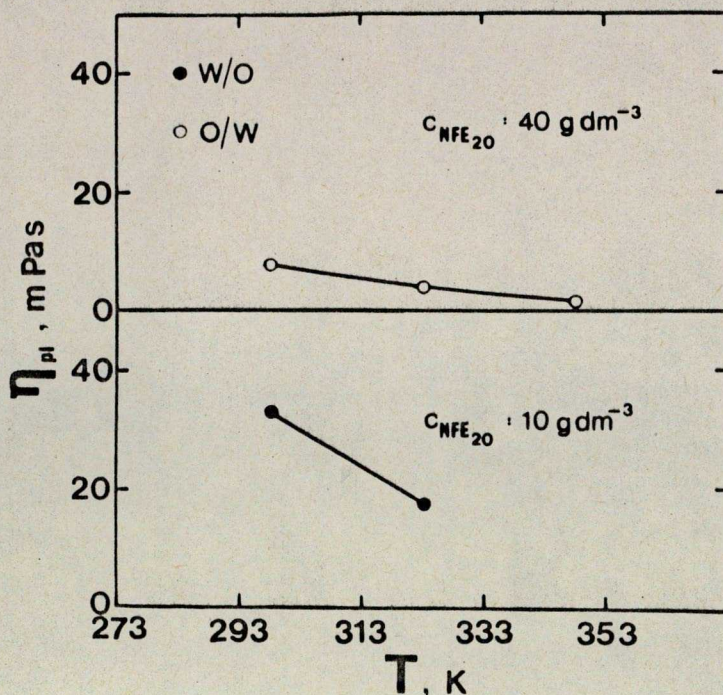
A második vizsgálatsorozathoz a 8 és a 20 etilénoxid csoportot tartalmazó tenzidet választottam és ezeknek olyan koncentrációju oldatait, hogy azonos térfogatu olajos és vizes fázis összekeverésekor 298 K-en egyik esetben olaj, a másik esetben víz diszperzióközegű emulzió keletkezzen. Így a szobahőmérsékleten olaj diszperzióközegű emulzió előállításához $0,5 \text{ gdm}^{-3}$ NFE₈ illetve 10 gdm^{-3} NFE₂₀, a víz diszperzióközegű emulzióhoz 20 gdm^{-3} NFE₈ illetve 40 gdm^{-3} NFE₂₀ jelű tenzidoldatokat készítettem. Az emulziókat a kívánt hőmérsékleteken állítottam elő, ott 24 órát álltak, majd felvettem a folyásgörbéket.

A különböző hőmérsékleteken kapott viszkozitásokat a 29. és a 30. ábrán tüntettem fel.

Az alacsony HLB értékű NFE_8 -at $0,5 \text{ gdm}^{-3}$ koncentrációban tartalmazó emulziók az előállítás után minden hőmérsékleten W/O típusúak.



29. ábra Az NFE_8 tenziddel stabilizált emulziók viszkozitásának hőmérsékletfüggése



30. ábra Az NFE_{20} tenziddel stabilizált emulziók viszkozitásának hőmérsékletfüggése

A 29. ábrán jól látható, hogy 25 fokos hőmérséklet-növekedés az emulzió viszkozitását 33 mPas-ról 17 mPas-ra csökkenti. A 348 és 363 K-en előállított emulziók a 24 órai állás után teljes demulgeálódást szenvedtek, az emulziók kiindulási összetételüknek megfelelően 50 tf% olajos és 50 tf% vizes fázisra különültek el. Ugyancsak az NFE_8 tenzidoldattal készítve az emulziókat, de már 20 gdm⁻³ koncentrációval, az emulziók mindegyike O/W típusu volt

az előállítás után. A 29. ábrán jól látszik, hogy az emulzió viszkozitása már 298 K-en 10 mPas alatt van, és 2 mPas-ra csökken a hőmérséklet 348 K-re történő növelésével. 348 K-ig a 24 órás hőkezelés után az emulzióból sem diszperz rész, sem diszperzióközeg nem vált el. Az emulziók diffúz eloszlásuak voltak, tehát a rendszerek eloszlási állandósága kicsinek, cseppállandósága nagynak bizonyult. A hőkezelés legmagasabb hőmérsékletén, 363 K-en az emulzió demulgeálódott, 3 fázisra különült el. Felül az olajos, alul a vizes fázis, középen egy O/W emulziós fázis volt, melynek térfogata az eredeti emulzió térfogatának 23 %-a.

SHINODA és ARAI [20] részletesen tanulmányozták a zavarosodási pont és a fázisinverziós hőmérséklet közötti összefüggést. Kísérleti eredményeik alapján megállapítható, hogy egy adott tenzid esetében a fázisinverzió hőmérséklete erőteljesen függ az olajos fázistól. Olajfázisfüggő továbbá az is, hogy a fázisinverzió hőmérséklete a zavarosodási pontnál alacsonyabb-e vagy magasabb. Aromás jellegű olajfázis esetén az inverziós hőmérséklet általában alacsonyabb, paraffinok /normál-, ciklo-/ esetében magasabb a zavarosodási pontnál. Adott tenzidnél /adott zavarosodási pontnál/ nő az inverziós hőmérséklet, ha az olajos fázis hosszabb szénláncu szénhidrogént tartalmaz. Az NFE₈ alkalmazásakor ezzel magya-

rázható, hogy jóval a zavarosodási pont /318 K/ felett, 348 K-en víz diszperzióközegű emulzió keletkezik, ugyanakkor az O/W emulzió 363 K-en már nem stabilis. SHINODA és SAGITANI [23] szerint az O/W emulzió koaleszcenciával szembeni stabilitása akkor a legnagyobb, ha a tárolás hőmérséklete 20-55 fokkal alacsonyabb az inverziós hőmérsékletnél. Tehát a 363 K már közel lehet a fázisinverziós hőmérséklethez, amely felett már W/O emulzió keletkezne.

A 10 gdm^{-3} koncentrációju NFE_{20} jelű tenzidoldattal előállított emulziók /30. ábra/, szobahőfokon és 323 K-en olaj diszperzióközegűek, 348 és 363 K-en víz diszperzióközegűek. A 298 K-en 24 óráig tartott emulzió viszkozitása nem különbözik számottevően a $0,5 \text{ gdm}^{-3}$ koncentrációju NFE_8 -al stabilizált emulzió viszkozitásától /29. ábra/. Magasabb hőmérsékleten a víz diszperzióközegű emulziók viszkozitása kicsi, csak néhány mPas.

323 K-en a hőkezelés után az eredetileg olaj diszperzióközegű emulzió nem volt stabilis, 3 fázisra különült el. Az olajos és vizes fázis határán lévő O/W emulzió térfogata az eredeti emulzió térfogatának 5 %-a. Hasonlóan az NFE_{30} jelű tenziddel előállított emulziókhoz /5, 10 és 20 gdm^{-3} koncentrációknál/, a víz diszperzióközegű emulzió csak az eredetileg összetett O/W/O jellegű emulzió demulgeálódásának lehet a következménye.

Látszólag ellentmondásnak tűnik az, hogy ezen nemionos tenzidek alkalmazása esetén alacsony hőmérsékleten W/O, magasabb hőmérsékleten pedig O/W emulzió állítható elő, holott ennek éppen az ellenkezője lenne várható. Ismét SHINODA és ARAI [20] kísérleti eredményeire hivatkozva, ha az olajfázist paraffinok alkotják, akkor a fázisinverzió a zavarosodási pontnál magasabb hőmérsékleten következik be.

Az Algyő-2 kőolaj paraffinos jellegéből adódóan gazdag a különböző szénlánc-hosszusú paraffinokban, pontosan abban a komponensben, amelyek az inverzió hőmérsékletét a zavarosodási pont fölé emelik. A III. Táblázat adataiból látható, hogy az NFE_{20} tenzid oldatának zavarosodása 373 K-ig nem következik be. Mindezek figyelembevételével a fázisinverziós hőmérsékletnek 373 K felett kell lennie. Az a kísérleti eredmény, hogy kis tenzidkoncentrációknál, alacsonyabb hőmérsékleten W/O, magasabban O/W emulzió keletkezik, nincs kapcsolatban azzal a fázisinverzióval, ami a nemionos tenzidek HLB-jének hőmérséklet-növelés hatására bekövetkező megváltozásakor várható. Mind a tenzid mennyisége növelésekor tapasztalt jellegváltás /III.2.1./, mind pedig a hőmérséklet hatására bekövetkező jellegváltás feltehetően azzal magyarázható, hogy a felületaktív anyagok kölcsönhatásba lépnek az

Algyő-2 kőolaj azon összetevőivel, amelyek stabilizálják az olaj diszperzióközegű emulziót. E kölcsönhatás következtében destabilizálják az eredeti emulziót. Alacsonyabb hőmérsékleten a szilárd paraffinrészecskék is részt vesznek az emulzió látszólagos stabilizálásában. Hőmérséklet-emeléskor ezek megolvadnak és ha elegendő mennyiségű tenzid van a rendszerben, akkor stabilis O/W emulzió jön létre, ha nincs, akkor az emulzió demulgeálódást szenved.

348 és 363 K-en az O/W emulziók 24 óra eltelte után diffúz eloszlást mutattak. A 30. ábrán látható még a 40 gdm^{-3} koncentrációju NFE_{20} tenziddel készített emulziók viszkozitásának hőmérsékletfüggése. Az emulziók minden hőmérsékleten O/W típusuak. Szobahőmérsékleten a viszkozitás 10 mPas körüli érték és kis mértékben csökken csak a hőmérséklet növelésével. Az adott hőmérsékleten történő állás folyamán az emulgeált cseppek összefolyással szembeni stabilitása nagy, sem a diszperzióközeg, sem a diszperz rész külön fázist alkotva nem különült el a rendszerből. Ugyanakkor az emulziók eloszlási állandósága kicsi - mint a többi víz diszperzióközegű emulzió esetében is -, mindegyik hőmérsékleten diffúz eloszlásuak. Ennek oka az, hogy a rendszer polidiszperz.

A kísérleti eredményeket összefoglalva tehát megállapítható, hogy a tenzidek jelenlétében létrejött olaj diszperzióközegű emulziók magas hőmérsékleten nem stabilisak, megtörnek. Ha a tenzid mennyisége az összetett emulzió létrehozásához még nem elegendő, akkor tiszta olajos és vizes fázisra válnak szét, ha igen, akkor egy olajos és egy kis olajtartalmu O/W emulziós fázisra különülnek el. A vizsgált tenzidek esetében 363 K-ig fázisinverzió nem következik be. Az emulziók közül 298 K-en csak az olaj diszperzióközegűek plasztikus viszkozitása nagy /30 mPas körüli érték/. Az O/W emulziók viszkozitása alacsony, a hőmérséklet növelésekor kis mértékben csökken.

ÖSSZEFOGLALÁS

A vizsgálatok a kőolajkiszorítási célra alkalmas felületaktív anyagok emulzióképző hajlamának, a képződött makroemulziók sajátságainak meghatározására irányultak. Kísérleteim folyamán az emulziók olajfázisát az Algyő-2 telephelyről származó kőolaj, vizes fázisát desztillált víz, sóoldatok, illetve anionos és nemionos felületaktív anyagok alkották.

A kísérleti munka első részében a tenzidmentes rendszereket tanulmányoztam, ezen belül pedig azt, hogy milyen hatása van a fázisok relatív mennyiségének, a hőmérsékletnek és az elektrolitoknak az emulziók stabilitására és reológiai tulajdonságaira. Vizsgáltam továbbá azt, hogy a kőolajfrakciók közül melyik tartalmazza a felületaktív sajátságokkal rendelkező vegyületeket, amelyek a tenzid távollétében stabilizálják az emulziót és döntő szerepük van reológiai tulajdonságainak meghatározásában.

Ezt követően azt vizsgáltam, hogy a különböző számú etilénoxid-csoportot tartalmazó nonil-fenol származékok, mint nemionos tenzidek, valamint a 4-etoxi-nonil-fenol szulfonált származéka, mint ionos tenzid, hogyan befolyá-

solják az emulziók jellegét, folyási tulajdonságait, valamint az emulziók szerkezetét és stabilitását.

A laboratóriumi vizsgálatok eredményei alapján az alábbi megállapításokat vontam le:

1/ Kőolajból és desztillált vizből stabilis, nagyviszkozitású, jellegét tekintve kizárólag W/O típusú emulzió állítható elő.

2/ A tenzidmentes emulziók reológiai szempontból a fázisok relatív mennyiségétől függőenelasztikus illetve pszeudoplasztikus sajátságúak.

3/ Az olaj diszperzióközegű emulziók mindegyike tixotróp, a tixotrópia mértéke a diszperz rész koncentrációjának függvénye.

4/ A diszperz rész mennyiségének növekedésével a diszpergált cseppek átlagos átmérője növekszik, az emulziók egyre polidiszperzebbé válnak.

5/ A hőmérséklet növelésével csökken az emulziók elasztikus jellege és kinetikai állandósága.

6/ Két- és háromértékű kationok jelenlétében az olaj-víz határfelületen feltételezhetően fizikai és kémiai folyamatok játszódnak le, melynek eredményeként növekszik az emulzió elasztikussága, strukturaszilárdsága és tixotrópiájának mértéke.

7/ Az Algyő-2 kőolaj összetevői közül az aszfaltének nemcsak stabilizálják a tenzidmentes emulziókat, hanem alapvető szerepet játszanak a reológiai tulajdonságok kialakításában is.

8/ Az anionos és nemionos tenzidek kis mennyiségben történő alkalmazásukkor az emulziók plasztikus viszkozitását jelentős mértékben csökkentik.

9/ A szulfonált 4-etoxi-nonil-fenol és az etoxilált nonil-fenol származékok vizes oldatai Algyő-2 kőolajjal koncentrációtól függően W/O és O/W emulziót is képezhetnek.

10/ Az etoxilált nonil-fenol származékokban az etilén-oxid-csoport számának növekedésével /a HLB érték növekedésével/ az O/W emulzió létrehozásához szükséges tenzidmennyiség nő.

11/ Nemionos tenzidek alkalmazásakor az olaj diszperzióközegű emulziók magasabb hőmérsékleten nem stabilisak, demulgeálódnak. A víz diszperzióközegű emulziók cseppállandósága nagy, eloszlási állandósága kicsi, ezért az emulziók a hőmérséklet növekedésével diffúz eloszlásúvá válnak. Az emulgeált cseppek krémet alkotnak, a diszperzióközeg egy része elkülönül.

12/ Az anionos és a nemionos tenzidekkel előállított, kis plasztikus viszkozitású és olaj diszperzióközegű emulziók összetettek, O/W/O típusúak.

Az eddigi kísérleti eredmények alapján feltételezhető, hogy a vizsgált felületaktív anyagok kőolajkiszorítási célra történő alkalmazásakor, az esetleg keletkező emulziók lényeges mértékben nem befolyásolják a hatékony mozgékonyaságszabályozást és a kitermelés hatékonyságát. Alátámasztják ezt a megállapítást egyrészt azok a kísérleti eredmények, melyek szerint a vizsgált felületaktív anyagok kis mennyiségben történő alkalmazásukkor destabilizálják a W/O emulziót, valamint az, hogy csökkentik az emulzió plasztikus viszkozitását és folyáshatárát. Ha a kőolajkiszorítás során víz diszperzióközegű emulzió keletkezik, akkor ennek inkább megtörése, mintsem reológiai tulajdonságai jelenthetnek problémát.

JELÖLÉSEK

c	koncentráció, gdm^{-3}
c_M	kritikus micellaképződési koncentráció, gdm^{-3}
r_m	átlagos részecsquesugár, m
v	a kiszorító fázis Darcy sebessége, m s^{-1}
D	nyirássebesség-gradiens, s^{-1}
D_m	átlagos részecskeátmérő, m
$D_{\max}$	maximális nyirássebesség-gradiens, s^{-1}
N_{ca}	kapilláris szám, -
S_c	megcsuszási tényező a részecskék és a folytonos fázis között, -
T	hőmérséklet, K
γ	felületi feszültség, Nm^{-1}
η	az emulzió látszólagos dinamikus viszkozitása, Pas
η_i	a diszpergált anyag viszkozitása, Pas
η_{pl}	plasztikus viszkozitás, Pas
η_r	az emulzió relatív viszkozitása, -
η_s	a diszperzióközeg látszólagos dinamikus viszkozitása, Pas
η_{∞}	az emulzió látszólagos dinamikus viszkozitása nagy nyirássebesség-gradiensnél, ahol a viszkozitás független a nyirássebességtől, Pas
η_u	a kiszorító fázis viszkozitása, Pas
σ	határfelületi feszültség, Nm^{-1}
τ	nyirófeszültség, Pa
τ_B	Bingham-féle folyáshatár, Pa
$\tau_{\max}$	nyirófeszültség a $D_{\max}$ -nál, Pa
ϕ	a közet porozitása, -
$\emptyset$	a diszpergált anyag térfogattörtje, -
$\emptyset_{\max}$	a diszpergált anyag legnagyobb térfogattörtje, -

IRODALOMJEGYZÉK

- [1] BANSAL, V.K., SHAH, D.O.: Micellar Solutions for Improved Oil Recovery in Micellization, Solubilization and Microemulsions Ed. MITTAL, K.L., Plenum Press, New York and London /1977/
- [2] BINDER, G.G., CLARK, N.J., RUSSEL, C.D.: Method of Secondary Recovery U.S. Patent No 3,203,517 /Sept. 28. 1965/
- [3] STEINHAUFF, F.: Modern Oil Field Demulsification, Part I. Petroleum /Sept. 1962/ 25, 294-296
- [4] GRÁF, L.: Olajbányászati kémia, Nehézipari Könyv- és Folyóiratkiadó, Budapest /1951/
- [5] FOSTER, W.R.: J. Pet. Tech., 205 /1973/
- [6] SHAH, D.C.: Surface Phenomena in Enhanced Oil Recovery Plenum Press, New York /1981/
- [7] PASQUARELLI, C.H., WASAN, D.T.: The effect of film-forming materials on the dynamic interfacial properties in crude oil-aqueous systems in Surface Phenomena in Enhanced Oil Recovery Ed. D.O. SHAH, Plenum Press, New York /1981/
- [8] De GROOT, M.: US Patent, No 1, 823 439 /1929/
US Patent, No 1, 823 440 /1930/
- [9] HOLBROOK, O.C.: US Patent, No 3, 006 411 /1958/
- [10] JAMES E. VINATIERI: Soc. Pet. Eng. J. 402 /1980/
- [11] LASSON, R.G., DAVIS, H.T., SCRIVEN, L.E.: J. Pet. Tech., 34, 243 /1982/

- [12] McAULIFFE, C.D.: J. Pet. Tech., 25, 727 /1973/
- [13] McAULIFFE, C.D.: J. Pet. Tech., 25, 721 /1973/
- [14] BANCROFT, W.D.: J. Phys. Chem., 17, 514 /1913/
19, 275 /1915/
- [15] GRIFFIN, W.C.: J. Soc. Cosmetic Chemists., 1, 311 /1949/
5, 249 /1954/
- [16] SHINODA, K.: Proc. 5th Int. Congr. Surface Activ.,
2, 275 /1969/
- [17] SCHÖNFELDT, N.: Surface Active Ethylene Oxid Adducts
Pergamon Press, Oxford /1969/
- [18] MARSZALL, L.: Tenside Detergents, 18, 25 /1981/
- [19] MARSZALL, L.: J. Coll. and Interface Sci., 60, 570 /1977/
- [20] SHINODA, K., ARAI, H.: J. Phys. Chem., 68, 3485 /1964/
- [21] PARKINSON, C., SHERMAN, P.: J. Coll. and Interface Sci.,
41, 328 /1972/
- [22] PARKINSON, C., SHERMAN, P.: Coll. and Polymer Sci.,
255, 172 /1977/
- [23] SHINODA, K., SAGITANI, H.: J. Coll. and Interface Sci.,
64, 68 /1978/
- [24] BOYD, J., PARKINSON, C., SHERMAN, P.: J. Coll. and
Interface Sci., 41, 359 /1972/
- [25] BECHER, P.: Emulziók,
Műszaki Könyvkiadó, Budapest /1965/
- [26] SHERMAN, P.: Emulsion Science Academic Press /1968/
- [27] REDDY, S.R., FOGLER, H.S.: J. Coll. and Interface Sci.
79, 101 /1981/
- [28] GARTI, N., MAGDASI, S.: Colloid and Surfaces,
3, 221 /1981/

- [29] MARSZALL, L.: Pharmacy No 62 /1976/
- [30] LORINC, A.M., M. LELKES, E. WOLFRAM: Acta Chim.
/Budapest/ 77, 155 /1973/
- [31] MARSZALL, L.: Coll and Polymer Sci., 254, 674 /1976/
- [32] WASAN, D.T., SHAH, S.M., ADERANGI, N., CHAN, M.S.,
McNAMARA, J.J.: Soc. Pet. Eng. J., 6, 409 /1978/
- [33] TAYLOR, G.I.: Proc. Roy. Soc., A138, 41 /1932/
- [34] GUTH, E., SIMHA, R.: Kolloid. Z. 74, 266 /1936/;
GOLD, O.: Dissertation, Univ. of Vienna /1937/
- [35] LEVITON, A., LEIGHTON, A.: J. Phys. Chem. 40, 71 /1936/
- [36] HATSCHEK, E.: Kolloid. Z. 8, 34 /1911/
- [37] SIBREE, J.O.: Trans. Faraday Soc. 26, 26 /1930/
27, 161 /1931/
- [38] SHERMAN, P.: Rheology of Emulsion Pergamon Press,
London /1963/
- [39] RICHARDSON, E.G.: J. Colloid Sci., 5, 404 /1950/
8, 367 /1953/
- [40] RAJAGOPAL, E.S.: Z. Phys. Chem. 23, 342 /1960/
- [41] ROSCOE, R.: Brit. J. Appl. Phys. 3, 267 /1952/
- [42] FREUNDLICH, H., RAWITZER, W.: Kolloid. Z. 41, 102 /1927/
- [43] PRYCE-JONES, J.: J. Oil and Color Chemists' Assoc.
26, 3 /1943/
- [44] BURGERS, J.M., SCOTT-BLAIR, G.W.: Proc. 1st Internat.
Congr. Rheol., Schevaningen,
Holland 1948 p. VI. North-Holland Publ., Amsterdam
/1949/
- [45] EIRICH, F.R.: Rheology /Volume 4/ Academic Press
New York and London /1967/

- [46] Dr. CSÜRÖS, Z., Dr. BOZZAY, J.: Reológiai alapismeretek
Felsőoktatási Jegyzetellátó Vállalat Budapest /1964/
- [47] Dr. VÖLGYI, L., SUBA, S., BALLA, K., Dr. CSALAGOVITS, I.:
Magyarország szénhidrogén telepei Algyő
OKGT, Budapest /1970/
- [48] HSIAO, L., DUNNING, H.N., LORENZ, P.B.: J. Phys. Chem.,
60, No. 5, 657 /1956/
- [49] SCHÖNFELDT: Surface Active Ethylene Oxide Adducts
Pergamon Press /1969/
- [50] BECHER, P.: J. Coll. Sci. 18, 665 /1963/
- [51] ADAMSON, A.W.: Physical Chemistry of Surfaces
Interscience Publishers /1963/
- [52] SMITH, A.L.: Theory and Practice of Emulsion Technology
Academic Press, London /1976/
- [53] SMIRNOVA, A.V., KORETSKII, A.F., KORETSKAYA, T.A.:
Opyt Primen. Nov. Moyushch. Sredstv 57 /1973/
- [54] NEUMANN, H., PACZYNSKA-LAHME, B.: Chem. Ing. Tech.,
53, 911 /1981/