

EMULZIÓK ÉS SZUSZPOEMULZIÓK VIZSGÁLATA
OLAJIPARI FELHASZNÁLÁS SZEMPONTJÁBÓL

Doktori értekezés

Irta

és a József Attila Tudományegyetem
Természettudományi Karához benyújtotta

MOLNÁR JENŐ
okleveles vegyész

Készült

a Magyar Szénhidrogénipari Kutató Fejlesztő Intézet
nagykanizsai laboratóriumában

Nagykanizsa 1983

Őszinte köszönettel tartozom Dr. Szántó Ferenc tanszékvezető egyetemi tanár urnak, aki a feladatom végrehajtása során felmerült elméleti problémák megoldásánál messzemenő segítséget nyújtott.

Köszönettel tartozom dr. Balázs János adjunktus urnak, aki számtalan gyakorlati probléma megoldásánál segítségemre volt, továbbá dr. Várkonyi Bernát adjunktus urnak biztatásáért és érdeklődő támogatásáért.

TARTALOMJEGYZÉK

Bevezetés és célkitűzés	1
1. Irodalmi áttekintés	4
1.1. Az emulzió meghatározása	4
1.2. Az emulziók létrejöttéhez kapcsolódó határfelületi jelenségek	6
1.2.1. Két folyadék határfelülete	7
1.2.2. Folyadékok szétterülése folyadék felü- leteken	10
1.2.3. Szilárd-folyadék határfelületek	11
1.3. Az emulziók stabilitásának elmélete	14
1.3.1. Felületi töltés, elektromos kettős- réteg	17
1.4. Stabilizálás szilárd anyagokkal	21
1.4.1. Szuszpoemulziók	24
2. Kísérleti anyagok és módszerek	26
2.1. Kísérleti anyagok	26
2.2. Az emulziók előállítása, stabilitásá- nak és reológiai tulajdonságának vizsgálata	27
3. A kísérleti eredmények és értékelésük	28
3.1. Az emulgeálás módjának hatása az in- vert emulziók stabilitására	28
3.2. A zsírsav minőségének hatása az invert emulziók stabilitására	34
3.3. A fázisarány hatása az invert emul- ziók stabilitására	36

3.4. A szappankoncentráció hatása az emulzió stabilitására	45
3.5. Az invert emulziók tulajdonságainak szabályozása organofil bentonitokkal	47
3.5.1. A bentonit oleofilitásának hatása	49
3.5.2. Az emulzió fázisarányának hatása organofil bentonittal stabilizált emulziók stabilitására	58
3.6. Organikus közegű szuszpenziók, ill. összetett diszperz rendszerek /szuszpoemulziók/	62
3.6.1. Organikus közegű szuszpenziók	63
3.6.2. Szuszpoemulziók	65
Összefoglalás	69
Irodalomjegyzék	73

BEVEZETÉS ÉS CÉLKITÜZÉS

A szénhidrogén-bányászati célból mélyülő furásoknál napjainkban szinte kizárólagosan a forgórendszerű ún. rotary-furási technológiát alkalmazzák. Ezen furási mód elengedhetetlen kiegészítője a furóiszap vagy más néven öblítőiszap. A mélyfurások során nagyteljesítményű szivattyúk juttatják le az iszapot a furócső belsejében a furón keresztül a lyuktalpig, ahonnan ezután a furócső és a lyukfal közötti gyűrűstérben áramlik vissza a felszínre. A furóiszapnak ezalatt rendkívül összetett és gyakran egymással ellentétes követelményeket kell kielégítenie (1, 2, 3, 4).

Első és legfontosabb feladata a furó által kifurt kőzettörmelék felszínre szállítása és a felszínen történő kiválaszthatóságának biztosítása. Ezen egyszerűnek látszó feladat megoldása is több ellentétes követelményt támaszt az öblítőiszappal szemben. A furócsőben lefelé történő haladás során viszkozitásának kicsinek kell lenni, hogy az ún. surlódási nyomásvesztés lehetőség szerint minél kisebb legyen. Elérve a furó fuvókáit, az itt fellépő nagy nyirási sebesség hatására viszkozitásának tovább kell csökkenie, tehát pseudoplasztikus tulajdonságokkal kell rendelkeznie, hogy a lyuktalpra a lehetőség szerinti legnagyobb hidraulikus teljesítmény legyen lejuttatható. Ezzel biztosítható a folyadéksugár kőzetromboló ún. "jet" hatása (1,5) és az, hogy a kivájt törmeléket tökéletesen elsodorja a furószerszámtól. A továbbiakban felfelé áramolva a csökkenő nyirási sebesség hatására viszkozitásának növekednie kell és biztosítani kell a furadék felszínre szállítását, ahol annak az iszap lassu áramlása közben ki kell ülepednie. Ugyanakkor, ha a furólyukban lévő iszap áramlása hosszabb vagy rövidebb

ideig szünetel, meg kell akadályoznia a furadéknak a lyuktalpra történő ülepedését. Ilyen ellentétes követelményeknek csak a könnyen szivattyúzható, higan folyó, ugyanakkor nyugalmi állapotban gélesedő, tixotrop sajátosságokkal rendelkező rendszer tud megfelelni.

A fenti tulajdonságok mellett az iszapnak meg kell gátolnia a még csövezetlen - nem egy esetben 1500-2000 m hosszú - lyukszakasz beomlását. A furás során megfelelő kenő- és hűtőhatást kell biztosítani. Végül pedig, de nem utolsó sorban, biztosítani kell az átfurt termelő szinten tároló tulajdonságainak megóvását.

Mivel Magyarországon a geotermikus gradiens értéke $5 \cdot 10^{-2} \text{K/m}$ körül változik, a nagy mélységgel együtt járó extrém nagy hőmérséklet mintegy 5000 m-től kezdődően lehetetlenné teszi a klasszikus vizes közegű furóiszapok, - amelyek lényegében különböző adalékokkal kezelt vizes bentonitszuspenziók, - (1, 2, 6) alkalmazását. Gyakran problémát jelent az is, hogy az átlagos összetételű vizes közegű iszapok alkalmazása esetén műszaki balesetet okozhatnak a különböző mélységekben előforduló omlékony un. vízerzékeny márgák és palák is (7, 7.a).

A rendelkezésre álló irodalmi adatok, elsősorban Gráf (11), Weintritt (9), Rogers (2), Grey (10), Chenevert (8) munkássága, valamint saját laboratóriumi vizsgálataim alapján megállapítottam (11.a), hogy az ismerttetett furás-technológiai problémák a leghatékonyabban olajközegű vagy un. invert emulziós iszapok alkalmazásával oldhatók meg. Az invert emulziós furóiszapok olyan V/O típusú emulziók, amelyek szervetlen elektrolitokat, tenzideket és organofil felületű szilárd anyagokat is tartalmaznak (11, 11.a).

A furóiszapokkal szemben támasztott összes technológiai követelményt kielégítő invert emulziós öblítőiszap előállítása egyáltalán nem könnyű feladat. Annak ellenére, hogy az Egyesült Államokban már az ötvenes évektől kezdve alkalmaztak olajközegű, majd a későbbiekben invert emulziós furóiszapokat (12) mind ez ideig csak három nagy amerikai cég megközelítően hasonló elven felépített olajos közegű, ill. invert emulziós furóiszapjai nyertek szélesebb körű alkalmazást (13, 14, 15). A Szovjetunióban az olajközegű iszapokkal kapcsolatos kutatómunka - a furástechnológiai problémák másirányú megközelítése miatt - lényegében csak a 70-es évek elején indult meg (3).

Az olajközegű, ill. invert emulziós iszapok megvalósítása számtalan elméleti és gyakorlati probléma megoldását tette szükségessé, ennek megfelelően irodalma is széles területet ölel fel.

Az invert emulziós furóiszapok alapvető jellemzőit azonban elsősorban a strukturált diszperz rendszert képező - a nagyszámu, különböző rendeltetésű adalékanyag felvételére szolgáló - emulzió stabilitási és reológiai jellemzői határozzák meg. Ezen iszaptípus gyakorlati megvalósítása során tehát az első alapvető feladat a víz forráspontjához közeli hőmérsékleten is megfelelő állandósággal rendelkező V/O jellegű emulzió előállítása volt.

A rendelkezésemre álló irodalmat tehát úgy igyekeztem feldolgozni, hogy az emulziók keletkezési és stabilitási mechanizmusát megismerve olyan módszerhez jussak el, amely felhasználható a furási gyakorlat számára nagy mennyiségben szükséges nagystabilitású V/O típusú emulziók előállítása során.

Az emulziók előállításával kapcsolatos főbb problémákat a fenti szempontok alapján az alábbi kérdéscsoportokban foglaltam össze:

Az emulzióképződés alapelvei, az azzal kapcsolatos felületi, határfelületi jelenségek.

Az emulziók stabilitásának elmélete, stabilizálás szilárd anyagokkal.

1. IRODALMI ÁTTEKINTÉS

1.1. Az emulzió meghatározása

Az emulzióképződésnek lényegében napjainkig nincs egyetlen összefüggő elmélete. A legtöbb elméleti értekezés egy-egy speciális rendszerre korlátozódik. Ennek az a következménye, hogy amit egy adott rendszerre igaznak találtak, az nem alkalmazható feltétlenül és szükségszerűen egyéb rendszerekre is. Ez a körülmény azzal magyarázható, hogy az emulziók elmélete - kétirányú fejlődés révén - részben a klasszikus kolloidkémiaiából, részben az ipari emulzió-készítés mesterségéből alakult ki. Becher (17) rámutatott, hogy az emulzióelmélet még csak olyan pontig jutott el, ahol ugyan már lehetséges az emulziók viselkedésének bizonyos elméleti értelmezése, azonban a viselkedés meghatározásában még mindig több a tapasztalaton alapuló "művészet", mint a tudomány.

Az "emulzió" kifejezés meghatározásának rendkívül nagyszámu változata van. Az első meghatározás 1845-ből Selmitől (18) származik: "Az emulzió olyan rendszer, amely két folyadékfázist tartalmaz, ezek közül az egyik gömböcskék formájában van diszpergálva a másikban." Ezen legelső definíció mellett még egy egész sor különböző



eredetű található, amelyet legjobban Sutheim (19) erre vonatkozó részletes felsorolása ismertét. Az ott fellelhető kilenc különböző meghatározás közül azonban egy sem tekinthető teljesnek, mert legtöbbje nem tesz említést a legfontosabb jellemzőkről, a stabilitásról, instabilitásról, ill. a fázisok elegyíthetetlenségéről. A legteljesebbnek Becher (17) Sutheim említett kilenc meghatározása alapján készített összegzése mondható. Eszerint: "Az emulzió olyan heterogén rendszer, amelyben legalább egy, avval nem elegyedő folyadék van a másokban átlagosan 0,1 μ -t meghaladó átmérőjű cseppecskék formájában bensőségesen diszpergálva. Az ilyen rendszereknek van egy minimális stabilitásuk, amely felületaktiv vegyületekkel, finom eloszlású szilárd anyagokkal és egyéb hasonló adalékokkal még jobban kihangsúlyozható."

Wolfram (20) ennél lényegesen egyszerűbb meghatározást ad. Szerinte "Emulzióknak nevezzük azokat a diszperz rendszereket, amelyekben mind a diszperz rész, mind a diszperziós közeg az adott hőmérsékleten cseppfolyós halmazállapotú." Az emulziókról beszélve lényeges, hogy megkülönböztessük az alkotó két fázist. Azt a fázist, amelyet diszpergáltunk, ennek megfelelően finom eloszlású cseppek formájában van jelen, diszperz résznek, azt a fázist pedig, amelyben ezek a cseppek diszpergálva vannak, diszperzióközegnek nevezzük.

Lényegében 1910-ig csak olyan emulziókról beszéltek, amelyeknek a diszperzióközege a víz volt. Wo. Ostwald (21) mondta ki először, hogy két emulziótípus létezhet. Az olajból és vízből álló rendszer klasszikus esetét nézve létezhet egy olaj-víz (O/V) - az olaj a diszperz rész - ill. egy víz-olaj (V/O) típusú emulzió - a víz a diszperz rész - (30,40,41,42).

Ezen emulziók képződését, tulajdonságait, stabilitását és destabilizálását számtalan szerző részletesen vizsgálta. Éppen ezért meglepő, hogy egészen a legutóbbi időkig számításon kívül hagyták, hogy az emulzióknak lehetséges egy harmadik újabb típusa is, amelyet a klasszikus osztályozás alapján O/O emulzió-nak nevezhetünk. Az O/O emulziók olyan nem vizes rendszerek, amelyekben a diszperzióközeg és a diszperz rész két egymással nem elegyedő szerves folyadékból áll, s az egyiknek a másikban diszkrét cseppek formájában való megmaradását valamilyen stabilizáló anyag biztosítja.

Az ilyen jellegű rendszerekkel főként indiai kutatók (78, 79, 80) foglalkoztak részletesebben.

Ezzel az emulziók eddigi két klasszikus típusa háromra bővült. A három alapvető típus mellett - mintegy olyan kivételként, amely a Wo. Ostwald-féle általános fázistérfogat-elméletet (21) erősíti - vannak olyan emulziók is, amelyekben mindkét alapvető emulziótípus egyszerre létezhet. Ez a körülmény arra a lehetőségre vezethető vissza, hogy van olyan térfogatarány, amely semmiféle sajátos emulzióformának nem kedvez. Ilyen esetben ún. összetett, (többfázisú) emulziók jöhetnek létre (81, 82). Ez azt jelenti, hogy pl. olajcsepp lehet diszpergálva a vizes fázisban, az olajcsepp viszont egy, vagy több vízcseppet zár körül, ezáltal $V_1/O/V_2$ jelöléssel jellemezhető emulziót hozva létre. Részletesen leírták (81, 82, 83) az O_1V/O_2 típusú összetett emulziókat is, melyeket az angol nyelvű irodalom összefoglalóan "multiplephase emulsions"-nak nevez.

1.2. Az emulzió létrejöttéhez kapcsolódó határfelületi jelenségek

Az emulgeálás - diszpergálás - a két fázis közötti határfelület jelentős megnövekedésével jár. Kiszámítható

pl. hogy ha 10 cm^3 folyadékot $0,1 \mu\text{m}$ nagyságu cseppekre bontunk fel, ez azt jelenti, hogy az összes határfelület mintegy 300 m^2 , vagyis az eredeti egymilliószorosára lesz. Ennek megfelelően már korán felismerték, hogy az emulzióknál a határfelületek tulajdonságának elsőrendű fontossága van.

Olyan általános érvényű elmélet, amelynek segítségével kielégítően lehetne értelmezni az emulziók keletkezését, stabilitását és más tényezők - pl. emulgeálószer - hatását, jelenleg még nincs. Számos kísérlet történt azonban egyes jelenségek megmagyarázására és értelmezésére. Ezen tapasztalati és elméleti összefüggések legteljesebb tárgyalását Partington (22) adja.

1.2.1. Két folyadék határfelülete

Ha két folyadékot egymással érintkezésbe hozunk - pl. egymásra rétegezzük őket - akkor közöttük határfelület jön létre. Ez a határfelület azonban csak abban az esetben lesz stabilis, ha a két folyadék egymással egyáltalán nem, vagy csak korlátozott mértékben elegyedik. Az egymással nem, vagy csak korlátozottan elegyedő folyadékok határfelületén ugyanugy működik a határfelületi feszültség, mint a folyadék/gáz határfelületen. A létrejövő határfelületi feszültség értéke érthető módon nem haladja meg a nagyobb felületi feszültségű folyadéknak megfelelő értéket. Abban az esetben, ha víz és egy eléggé apoláris folyadék érintkeznek egymással, akkor a határfelületi feszültség az apoláris folyadék felületi feszültségénél alig nagyobb érték lesz. A határfelületi feszültség ilyen alakulását Wolfram (20.a) a következő módon értelmezi a benzol/víz rendszer példáján. A határfelületi feszültség sztatikus - egyensúlyi - értékéről.

csak akkor beszélhetünk, ha a két folyadék kölcsönösen telítve van egymással, egyébként az elegyedés során a fázisok összetétele állandóan változik, s ennek megfelelően változik a határréteg összetétele is. Benzol és víz esetén, mivel a benzol vízre nézve kapilláraktiv, a benzollal telített vizes fázis határrétege gyakorlatilag benzolból áll. A vízzel telített benzolos fázis határrétege szintén főleg benzolt tartalmaz, egyrészt mert a víz a benzolban jóval kisebb mértékben oldódik, mint a benzol a vízben, másrészt ez a kismennyiségű víz is negatív adszorpciót szenved a határfelületen. Hasonlóképpen értelmezhető más, a benzol-víz folyadékpárhoz hasonló, folyadékok határfelületi feszültségének alakulása is.

Olyan rendszereknél, ahol számottevő elegyedés következhet be, Antonov (23) tapasztalati összefüggése szerint az egymással kölcsönösen telített folyadékok határfelületi feszültsége közel egyenlő a két - másakra nézve telített - folyadék felületi feszültségének különbségével:

$$\gamma_{12} = (\gamma_1 - \gamma_2) \quad , \quad 1.1.$$

ahol γ_{12} = a határfelületi feszültség, γ_1 = a 2. folyadékra nézve telített 1. folyadék felületi feszültsége, γ_2 = 1. folyadékra nézve telített 2. folyadék felületi feszültsége.

Ez a tapasztalati szabály azonban Wolfram szerint (20.a) csak korlátozott érvényű, s csak akkor igaz, ha az egyik folyadék a másik felületén önként képes szétterülni.

Az ismertetett irodalmi adatok alapján két folyadék érintkezése lényegében mindig elegyfázisok közötti határfelület kialakulását jelenti. Ennek ellenére mégis csak akkor beszélnek oldatok határfelületéről, ha az egymással érintkező egyik vagy mindkét folyadékban valamilyen harmadik anyagot oldanak fel.

Mivel ebben az esetben a határfelületi viszonyok rendkívül bonyolultak lehetnek, a gyakorlat szempontjából célszerűbb csak azzal az esettel foglalkozni, amikor a feloldott harmadik komponens a két fázis közül csak az egyikben oldódik számításba vehető mértékben, s ezen kívül a két folyadék kölcsönös oldhatósága is elhanyagolható. A feloldott anyag jelentős mértékű kapilláritása esetén a határfelületen való pozitív adszorpciója jelentős, s ilyen módon számottevően csökkenti az oldat felületi feszültségét.

Az az egyszerűsítés azonban, hogy a harmadik anyag csak az egyik fázisban oldódik általában nem tartható fenn. Emiatt ezekre az esetekre a Gibbs-egyenlet (17, 20.a, 29) érvényessége is meglehetősen korlátozott. A felületi koncentráció közvetlen kísérleti meghatározása ilyen esetekben a Donnan és Barker által a folyadék/gáz határfelületekre kidolgozott vizsgálattal (20.a) lehetséges. A vizsgálatnál az egyik - rendszerint a kisebb sűrűségű - folyadékot besajtolják a másik - nagyobb sűrűségű - folyadékba felfelé fordított nyílású stalagmóméterből. A cseppek méretének és számának ismeretében kiszámítható a képződött folyadék/folyadék határfelület nagysága. A cseppek összegyűjtésével és a koncentrációváltozás meghatározásával kiszámítható a felületi koncentráció. Az így nyert mérési eredmények azt bizonyítják, hogy a Gibbs-egyenlet által megkövetelt eredményekhez viszonyítva, amelyek a határfelületi feszültség közvetlenül mért értékeiből számíthatók, jelentős eltérések mutatkoznak.

1.2.2. Folyadékok szétterülése folyadék felületeken

Az emulziók keletkezése és stabilitása szempontjából nemcsak a két folyadék között létrejött határfelületek tulajdonságai lényegesek, hanem az ilyen határfelületek önként történő kialakulásának előfeltételei is. Ilyen eset az, amikor az egyik folyadékon egy másik folyadék egy cseppje szétterül. Wolfram szerint (20.a.) a határfelület kialakulásának lehetőségét a két folyadék közötti adhézió, valamint az egyes folyadékok molekulái közötti kohézió viszonya szabja meg. Minél nagyobb az adhézió a kohézióhoz képest, annál valószínűbb a szétterülés, vagyis a határfelület kialakulása. Ugyanakkor nagy kohéziók esetén a folyadék felszínére vitt csepp csak tömege miatt lapul el. Mechanikai egyensúly esetére a következő összefüggés írható fel:

$$\gamma_1 = \gamma_2 \cdot \cos \varphi + \gamma_{1,2} \cos \Theta \quad 1.2.$$

ahol $\gamma_{1,2}$ a szétterülő folyadék határfelületi feszültsége, γ_2 a két folyadék közötti határfelületi feszültség, γ_1 az alsó folyadék felületi feszültsége, φ a két folyadék közötti Θ pedig a szétterülő folyadék és a gázfázis közötti peremszöget jelentik. A szétterülés mértéke tehát a három feszültség nagyságától függ. A teljes szétterülés esetére, amikor $\varphi = \Theta = 180^\circ$ az alábbi összefüggést írja fel:

$$\gamma_1 - \gamma_2 - \gamma_{1,2} = 0 \quad 1.3.$$

Az 1.3. egyenlet baloldalán definiált érték az un. szétterülési együttható.

A teljes szétterülés minimális feltétele tehát megfelel az Antonov-féle tapasztalati összefüggésnek (1.1. egyenlet).

Az 1.3. egyenletből az is következik, hogy a szétterülés szükséges, de nem elégséges feltétele a $\gamma_1 > \gamma_2$. Tehát szétterülés csak akkor lehetséges, ha a szétterülő folyadék felületi feszültsége kisebb, mint azé a folyadéké, amelyen a szétterülés bekövetkezik.

1.2.3. Szilárd-folyadék határfelületek

Az emulziók létrejöttének és stabilitásának szempontjából nem csak a folyadék/folyadék határfelületekkel, hanem a szilárd folyadék határfelületekkel kapcsolatos jelenségek is lényegesek. Wolfram (20.a.) szerint a szilárd testek folyadékokkal érintkező határfelületének feszültsége mindig kisebb, mint a gázzal érintkezőé, tehát minden esetben fennáll a következő egyenlőtlenség

$$\gamma_s > \gamma_{sv} > \gamma_{sl} \quad / \quad 1.4.$$

ahol γ_s a szilárd test felületi feszültsége, γ_{sv} a szilárd test/gáz, γ_{sl} pedig szilárd test/folyadék közötti határfelületi feszültség.

Amikor egy folyadék olyan szilárdtesttel jut érintkezésbe, amellyel molekulái intenzív kölcsönhatásba lépnek, de oldódás nem következik be, ez a kölcsönhatás a határfelületen lévő folyadékmolekulák állapotát a folyadék fázis belsejéhez képest megváltoztatja. A kölcsönhatás következtében azonban a folyadékmolekulák illeszkedési tömörsége a határfelületi rétegben nem különbözik lényegesen a fázis belsejében lévő állapottól.

Az ilyen esetben lejátszódó jelenségek közül jelen munkám szempontjából a nedvesedés, ill. az erre jellemző szilárdtest/folyadék/folyadék háromfázisu határ-élek mentén kialakuló peremszögek a legfontosabbak.

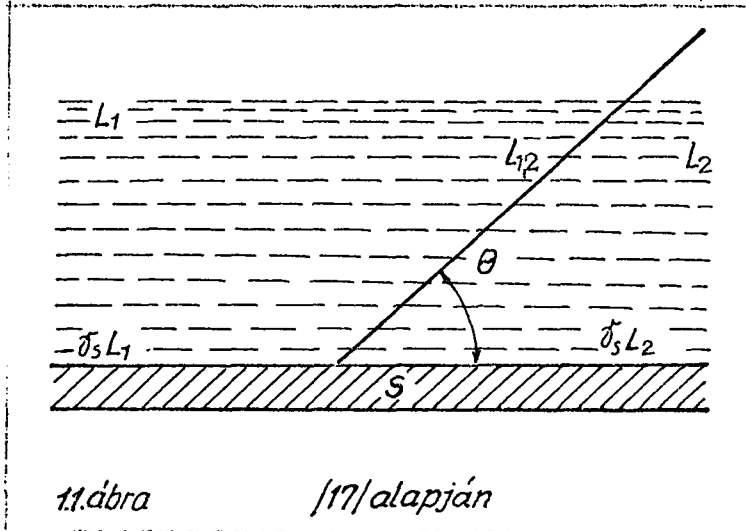
Abban az esetben, ha a szilárdtest és a folyadék között nagy a kölcsönhatás, a szilárdtestre helyezett folyadékcsepp a felületen szétterül és azt egyenletes rétegben vonja be. Ilyen esetben az 1.3 egyenletben definiált szétterülési együttható pozitív érték, vagyis:

$$\gamma_{sv} - \gamma_L - \gamma_{sl} > 0 \quad , \quad 1.5.$$

ahol γ_{sv} a folyadék telített gőzével érintkező szilárd felszín felületi feszültsége, γ_{sl} a szilárdtest/folyadék határfelületi feszültség, γ_L a folyadék felületi feszültsége. A folyadékoknak folyadékokon való szétterüléséhez hasonlóan az előfeltétel itt is az, hogy a γ_{sv} nagyobb legyen, mint γ_L . Lehetséges azonban számtalan olyan eset is, amikor a folyadékcsepp nem vonja be egyenletesen a szilárdtest felszínét, hanem csak kisebb-nagyobb mértékben torzul. A folyadék belsejében ilyenkor kialakuló határszög a peremszög. Jó nedvesedés esetén ennek értéke 90° -nál kisebb, rossz nedvesedésnél pedig 90° -nál nagyobb.

Teljes nedvesedés esetén a peremszög értéke zérus (20.a). A különböző esetek közül munkám szempontjából elsősorban azzal az általános esettel foglalkozom, amikor az S szilárdtest felülete két folyékony (L_1 és L_2) fázissal érintkezik. Az ilyen esetben kialakuló három határfelületi feszültségre (20.a) szerint a mechanikai egyensúlyi feltételek alapján a következő összefüggés

írható fel, amint ez az 1.1. ábrán is megfigyelhető.



$$\gamma_{SL_1} = \gamma_{SL_2} + \gamma_{L_1,2} \cos \Theta, \quad 1.6.$$

ahol γ_{SL_1} a szilárdtest és az 1. folyadék közötti határfelületi feszültség, γ_{SL_2} a szilárdtest és a 2. folyadék közötti határfelületi feszültség, $\gamma_{L_1,2}$ a két folyadék közötti határfelületi feszültség, Θ a 2. folyadékfázis belseje felé kialakult peremszöget jelenti. A felírt összefüggés szerint a teljes szétterülés minimális feltétele az, hogy $\Theta = 0$ legyen.

Ezen peremszögeknek a szilárdtestek finom szemcséivel stabilizált emulziók szempontjából van jelentősége. Annak feltétele, hogy egy szilárd test finom szemcséi, pl. O/V határfelületen helyezkedjenek el:

$$\gamma_{vo} \geq (\gamma_{so} - \gamma_{sv}), \quad 1.7.$$

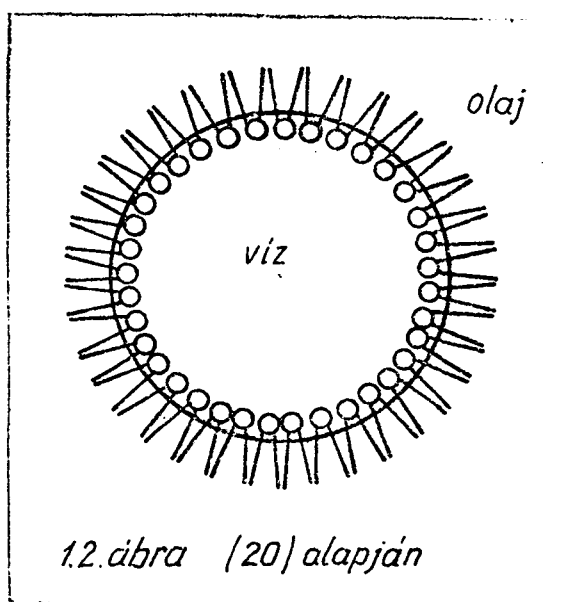
ahol γ_{VO} az olaj-viz közötti határfelületi feszültség, γ_{SO} a szilárdtest és az olaj közötti határfelületi feszültség, γ_{SV} a szilárdtest és a víz közötti határfelületi feszültség. Az 1.7. összefüggés azt jelenti, hogy egyik folyadék sem nedvesíti teljesen a szilárd testet, vagyis a kialakuló peremszögek értéke véges.

A nedvesedéssel, ill. a peremszöggel kapcsolatos 1.4-1.7. összefüggések sima felületekre vonatkoznak. A legtöbb, közönséges értelemben simának tekintett felület azonban már szubmikroszkópikus szintekben is egyenetlen. Ez azzal a következménnyel jár, hogy a látszólagos felületnél jóval nagyobb a tényleges határfelületek kiterjedése. Ugyanakkor - amikor számottevő él- és csucshatás is fellép - a felületi energia fajlagos értéke is különbözik az ideálisan sima felületétől. Az érdekes felületek nedvesedőképessége tehát eltér az azonos anyagi minőségű sima felületekétől. Wolfram (20.a) szerint az érdesség a sima felület nedvesedőképességét attól függően változtatja, hogy azon a peremszög eredetileg hegyes vagy tompaszög-e. Ennek megfelelően kezdeti kis peremszög esetén növekvő érdességgel a nedvesítés mértéke növekedik, ellenkező esetben viszont csökken.

1.3. Az emulziók stabilitásának elmélete

Az emulziók létrehozásához jelentős munkát kell befektetni. Becher (17) kiszámította, hogy 10 cm^3 olaj $0,1 \mu\text{m}$ sugarú cseppecskék formájában történő emulgeálásához $6,87 \text{ J}$ munkát kell befektetnünk. Az emulziók tehát termodinamikailag meglehetősen instabil rendszerek, mivel a befektetett munkát potenciális energia formájában tartalmazzák.

Megfelelő adalékok - pl. szappanok - alkalmazásával a víz-olaj rendszer határfelületi feszültsége nagymértékben csökkenthető, így az emulgeálásnál befektetett munka is csökken. Azonban ez még nem elégséges feltétele a stabilitásnak, az emulzió termodinamikai szempontból változatlanul instabil marad. Elsőként Bancroft (31) mutatott rá arra, hogy a Gibbs- egyenletnek megfelelően a határfelületi feszültség csökkenése azt eredményezi, hogy az emulgeálószer hárttyát képezve felhalmozódik a határfelületen s ennek stabilizáló hatása van. Bancroft azt is felismerte, hogy az emulzió típusát is elsődlegesen az emulgeálószer jellege határozza meg. Rámutatott arra, hogy a határfelületi hárttya létrejötte két határfelületi feszültség kialakulását eredményezi. A hárttyának, elméleti megfontolások szerint a nagyobb határfelületi feszültség felé kell görbülnie, tehát a diszperz résznek is ezen az oldalon kell lennie. Egyszerűen kifejezve az az összetevő lesz a diszperzióközeg, amelyben az emulgeátor jobban oldódik. Ezen elképzelés - amely lényegében már az irányítottság fogalmát is tartalmazza - elméleti közelítését jóval később Harkins (25) adta meg. Az irányított adszorpció - amely egyben az emulgeálószernek az emulzió típusára gyakorolt hatásának egyszerű magyarázatát is adta - a határfelületen egy szorosan összehúzott monomolekulás hárttya létezését feltételezi. Ez egyben rámutat arra, hogy az emulziók stabilizálásánál a geometriai megfontolások is fontosak (1.2. ábra).



Wo. Ostwald (33) - sztereometria alapon - rámutatott arra, hogy az emulziótípus és a fázistérfogat-arány között is létezik összefüggés. Elmélete szerint - amelyet több szerző jelentős számú kísérlettel bizonyított - egy adott monodiszperz rendszer esetén a 0,26 és a 0,74 fázistérfogat-arányok között mindkét típusu (O/V) ill. (V/O) emulzió létezhet. Az alsó határnál kisebb, a felsőnél nagyobb értékeknél azonban csak egyik emulziótípus létezhet. A szabály alól kivételt csak a polidiszperz és az ún. Pickering emulziók képeznek.

Az emulgeálószerekkel stabilizált emulziókat vizsgálva King és más szerzők (17) megállapították, hogy a stabilitás szempontjából a határfelületi hártya szilárdsága és tömörsége a meghatározó tényező. Éppen ezért van alapvető fontossága az emulgeálószer adszorpciójának. Ugyanakkor a többi tényező - így pl. a határfelületi feszültség vagy a viszkozitás - hatása már nem ilyen egyértelmű. Schulman és munkatársai (34) a felületi hártya stabilizáló hatásának már kvantitatívabban megfogalmazott közelítését adták. Megfigyeléseik szerint, ha bizonyos anyagokból kialakuló vízben oldhatatlan hárttyát felületaktív anyagok oldatára terítették rá, akkor az oldott anyag bizonyos mennyisége behatol az oldhatatlan monomolekulás rétegbe. Egyes speciális esetekben a behatolt anyag és a monomolekulás réteg között olyan molekula-komplex képződhet, hogy az így kialakuló komplex hárttya nagyobb nyomásnak képes ellenállni, mint a két komponens önmagában.

A határfelületi hárttyának a stabilitást elsődlegesen megszabó szerepe főleg V/O típusu emulziókra igaz, ahol stabilizáló töltés létrejöttét nehéz feltételezni. Bár Becher (17) szerint az utóbbi időben vannak bizonyi-

tékok arra, hogy V/O típusu emulziókban is lehetséges elektromos töltés létrejötte.

A határfelületi hártya méreteit illetően szovjet kutatók végeztek nagyobb számú vizsgálatot. Kremnev és Soskin (35) az emulziócseppek méretének és felületének mikroszkópos mérése alapján a határfelületi hártya vastagságának kiszámítására a következő összefüggést javasolták:

$$\delta = \frac{\Theta \cdot v_1}{A} \quad / \quad 1.8.$$

ahol δ a film vastagsága, Θ az emulgeátoroldat térfogatának a diszperz rész térfogatához viszonyított aránya, v_1 és A pedig a cseppecskék térfogatának és felületének mikroszkóposan meghatározott értékei.

Valamennyi tanulmányozott (O/V) emulzióban a δ értéket majdnem azonosan, $0,01 \mu\text{m}$ -nek találták. A V/O típusu emulziók esetében a határfelületi hártya már lényegesen vékonyabbnak, mindössze $2,0 \text{ nm}$ vastagságúnak adódott.

1.3.1. Felületi töltés, elektromos kettősréteg

A határfelületi hártyára vonatkozó elméletek mindegyike lényegében az emulziók stabilizálásának mechanikus hatásokra visszavezethető jellegét támasztja alá. Az O/V típusu emulziók esetében azonban fel kell tételezni az elektromos töltés és az emiatt kialakuló taszító erők stabilizáló hatásának kialakulását is. Alexander és Johnson (36) szerint kolloid részecskéken töltés három különféle módon alakulhat ki: elektrolitos disszociáció, adszorpció, vagy surlódás következtében. A disszociáció legkézenfekvőbb esete a szappanokkal stabilizált O/V emulziók. Ezeknél a cseppek felületén adszorbeálódott

és a vizes fázisba átnyúló karboxil-csoportok COO^- -ionná alakulva negatív töltésből álló burokkal fogják azokat borítani. A V/O típusu emulziókban a felületi töltés ilyen módon történő kialakulása nem képzelhető el.

Alexander és Johnson elméletének megfelelően azonban ionok adszorpciója a vizes fázisból létrejöhet. Hasonlóképpen elképzelhető, hogy elektromos töltés a cseppek és a diszperziós közegnek az emulgeálás során bekövetkező intenzív surlódása útján is létrejöhet (36, 37).

A kolloid rendszerek határfelületén kialakuló elektromos jelenségek magyarázatára Helmholtz, majd Smoluchowski és több szerző (20) tett kísérletet. Előző bevezette az elektromos kettősréteg fogalmát.

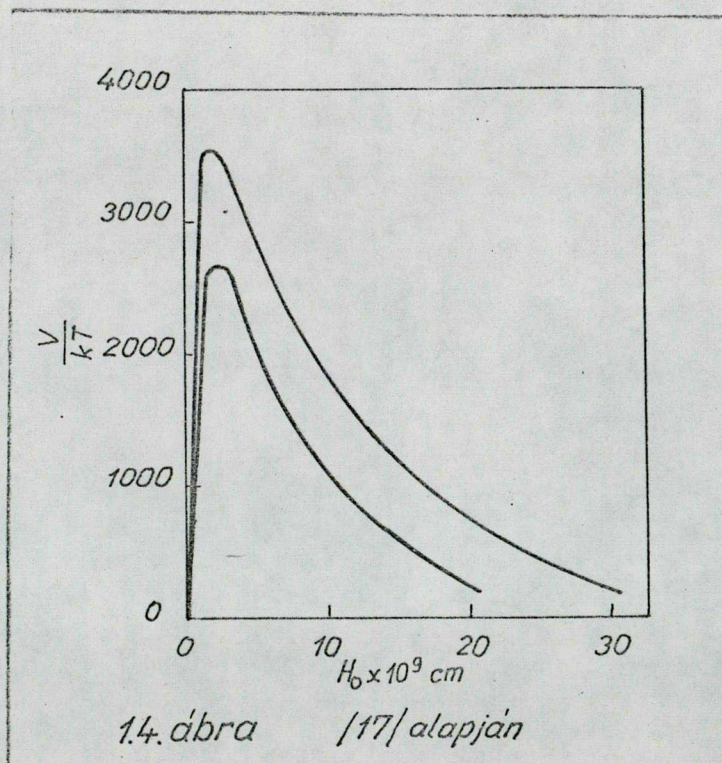
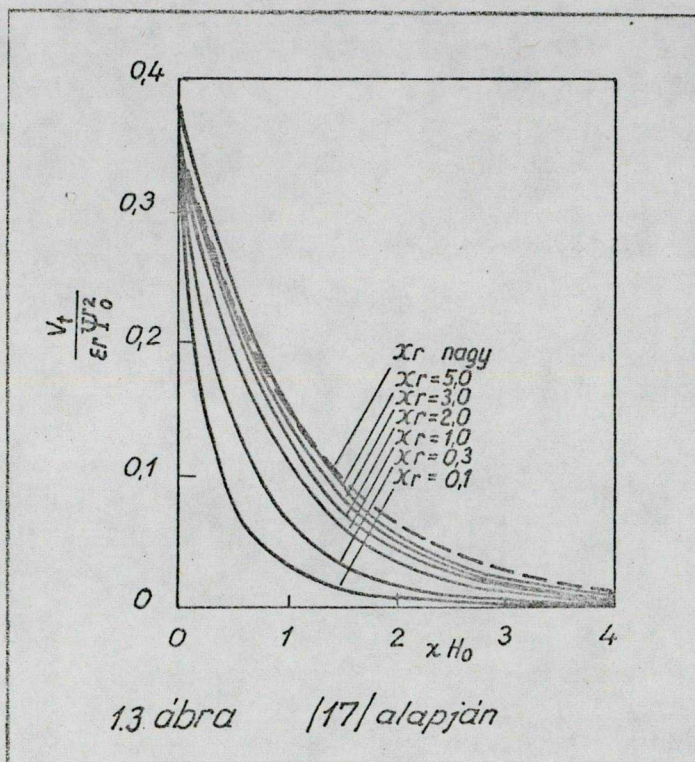
A nettó töltéssel rendelkező kettősrétegek taszító hatása Verwey és Overbeek (37) szerint a $\mathcal{H}$ H_0 mennyiség függvénye, ahol H_0 a két csepp közötti távolság, $\mathcal{H}$ pedig a kettősréteg fiktív vastagságának reciprok értéke. Ezen feltételezés alapján a taszítóerő jó közelítéssel a

$$V_t = 4,62 \cdot 10^{-6} \cdot \frac{r}{v^2} \gamma^2 e^{-\mathcal{H}H_0} \quad 1.9.$$

egyenlettel írható le. Az egyenletben r a csepp sugara v az ellenionok vegyértéke, γ -t pedig a

$$\gamma = \frac{e^{z/2} - 1}{e^{z/2} + 1} \quad , \quad 1.10.$$

egyenlet határozza meg, amelyben $z = v \epsilon \psi_0 / kT$ ahol ψ_0 a kettősréteg potenciálja. Az 1.9. függvény lefutása különböző cseppek mellett az 1.3. ábrának megfelelően alakul.



A taszítóenergia meredeken növekedik, ha $\mathcal{H}$ H_0 értéke egynél kisebb lesz. A cseppek között a taszító erő mellett természetesen kisebb mértékű vonzóerő is létrejön (van der Waals-féle erő), amelyet kis távolságra elfogadható közelítéssel a

$$V_v = -A_r/12 H_0 \quad , \quad 1.11.$$

összefüggéssel lehet jellemezni. Az A állandó többek között a csepp anyagát alkotó molekulák polarizálhatóságától függ. A teljes kölcsönhatást tehát két csepp között az előbbi egyenletek összegezése adja meg, vagyis

$$V = V_t + V_r \quad , \quad 1.12.$$

Az 1.12. összefüggésnek megfelelő függvényt ábrázolva (1.4. ábra) megállapították, hogy viszonylag nagy távolságoknál a görbén egy lapos másodlagos minimum észlelhető. Ez lehetővé teszi, hogy a cseppek olyan közel kerüljenek egymáshoz, hogy megfelelő feltételek esetén flokuláció következzen be.

A kettősrétegekre vonatkozó legtöbb elméleti munka általában a szilárd/folyadék határfelülettel foglalkozik. Ezek az elméletek a folyadék/folyadék határfelületre is alkalmazhatók annak az alapvető különbségnek a figyelembevételével, hogy a kettősréteg a felület mindkét oldalán kialakulhat (48, 49, 50).

Felületaktív anyagokkal stabilizált emulziók esetén ezek adszorpciója a folyadék/folyadék határfelületet inkább szilárd/folyadék határfelülethez teszi hasonlóvá. Amint azt több szerző is bizonyította (17), az emulzió stabilitása ilyen esetben összefüggésben van a határfelület "szilárdságával".

Az emulziók stabilitásának kérdése tehát elsősorban adszorpciós probléma. Ennek megfelelően a stabilitás általános elveként az Ostwald-Buzágh féle kontinuitási elmélet fogadható el (33,20).

Ez az elmélet egyaránt érvényes poláros és apoláros közegű diszperziós kolloidokra. Ostwald és Buzágh szerint a diszperzióközegnek ugyanolyan fontos szerepe van a kolloidrendszer stabilitásában, mint a diszperz résznek. A kontinuitási elmélet szerint a stabilitás feltétele az, hogy a részecskék a közeggel szerkezetileg harmonikus egységet alkossanak. Ezen feltétel teljesüléséhez az szükséges, hogy a részecskék felületén olyan adszorpciós réteg alakuljon ki, amely folytonos átmenetet képez a részecskék és a közeg között. A diszperz rendszerek megszűnésében az Ostwald-Buzágh elmélet szerint a vonzóerők szerepe csak másodlagos. Az elsődleges ok az, hogy az adszorpciós réteg és a diszperzióközeg között kialakult szerkezeti egység valamilyen oknál fogva megszűnik. Ebben az esetben a közeg kiküszöböli magából a részecskéket s a vonzóerők csak akkor kezdenek hatni.

1.4. Stabilizálás szilárd anyagokkal

Azt a tényt, hogy az emulziók finom eloszlású szilárd anyagokkal is stabilizálhatók, elsőként Pickering ismerte fel (33). Azt találta, hogy különböző fémek bázisos szulfátjaival nedves körülmények között stabil petróleum-víz (tehát O/V-típusú) emulziók készíthetők. Más szerzők (33) bebizonyították, hogy a kolloid méretek határát megközelítő szilárd anyagokkal mindkét típusú (O/V, ill. V/O) emulziók előállíthatók, ill. stabilizálhatók. Pickering és más szerzők (17) a későbbiek során arra is rámutattak, hogy összefüggés van a keletke-

zett emulziók és a felhasznált szilárd anyag felületi tulajdonságai között. Általánosságban elfogadható, hogy a vízzel jól nedvesedő anyagok O/V, míg az olajjal nedvesedők V/O típusu emulziók képződését segítik elő. A nedvesedési viszonyoknak az emulziók stabilitására gyakorolt hatásával kapcsolatosan Becher (17) Reinders vizsgálatait ismerteti. Reinders szerint viz-olaj rendszerben a szilárdanyag megoszlása a három határfelületi feszültség közötti viszonytól függ. (Szilárdanyag-viz: γ_{sv} ; viz-olaj: γ_{vo} ; szilárdanyag olaj: γ_{so}).

Eszerint háromféle helyzet valósulhat meg:

- a./ $\gamma_{so} > \gamma_{vo} + \gamma_{sv}$, ezen feltétel teljesülése esetén a szilárd anyag szuszpendálva marad a vizes fázisban.
- b./ $\gamma_{sv} > \gamma_{vo} + \gamma_{so}$, ebben az esetben a szilárd rész az olajban marad szuszpendálva,
- c./ $\gamma_{vo} > \gamma_{sv} + \gamma_{so}$, illetve ha a három határfelületi feszültség közül egyik sem nagyobb, mint a másik kettő összege, akkor a szilárd részek a határfelületen fognak felhalmozódni. Ez egyben a feltétele annak, hogy a szilárd anyag emulgeátorként alkalmazható legyen.

Abban az esetben ugyanis, ha a finom eloszlású szilárd részecskék teljesen az olaj- vagy a vízfázisban maradnak, nem használhatók fel emulzió stabilizálására. Arra az esetre, amikor két folyadék- pl. olaj és víz - érintkezik egy sík szilárd felülettel, felírható:

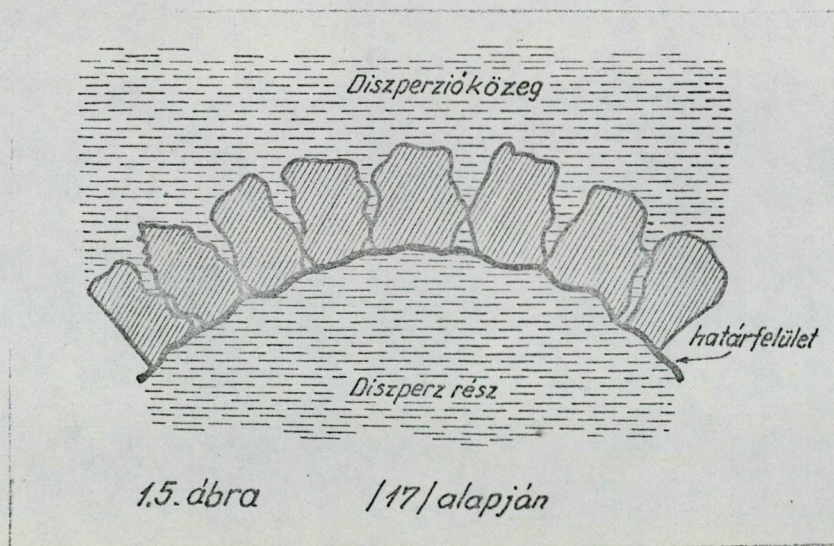
$$\gamma_{so} - \gamma_{sv} = \gamma_{vo} \cos \theta \quad , \quad 1.13.$$

ahol γ_{so} a szilárdanyag/olaj, γ_{sv} a szilárdanyag/víz,

γ_{VO} a víz/olaj közötti határfelületi feszültség értéke, Θ a víz peremszöge a három határfelület találkozási pontjában. $\gamma_{SV} < \gamma_{SO}$ esetében $\cos \Theta$ pozitív, vagyis $\Theta < 90^\circ$ -nál, ami azt jelenti, hogy a víz nedvesíti jobban a szilárd anyagot, tehát az elsősorban a vi-
zes fázisban található. Ha viszont $\gamma_{SV} > \gamma_{SO}$ akkor a szilárd részecskék nagyobb részt az olajban lesznek. Elvileg lehetséges az az eset is, amikor a víz és az olaj egyformán nedvesíti a szilárd részecskét, vagyis $\Theta = 90^\circ$.

Becher könyvében (17) több szerző (pl. Schulman és Leya, Verwey stb.) munkájára hivatkozva megállapítja, hogy szilárd anyagokkal akkor állíthatók elő a legstabilisabb emulziók, amikor a két folyadék szilárd anyaggal bezárt peremszöge 90° -os. Abban az esetben, ha a víz peremszöge nagyobb 90° -nál O/V, ha kisebb V/O típusu emulziók jönnek létre.

A szilárd anyagoknak ez a felhalmozódása a határfelületen (1.5. ábra) számottevő szilárdságu és stabilitásu réteget hoz létre, amely az emulzióknak jelentős stabilitást biztosíthat.



Ugyanakkor a felületaktív anyagokkal stabilizált emulziók esetén is kimutatták, hogy a legstabilabb rendszerek abban az esetben keletkeznek, ha a cseppek határfelületi tulajdonságai az adszorpció következtében megközelítik a szilárd anyagok határfelületi tulajdonságait.

1.4.1. Szuszpoe mulziók

Rehbinder és munkatársai (84, 85) már az 50-es évek végén részletesen foglalkoztak a diszperzióközeg viszkozitása, illetve strukturáltsága, valamint a koncentrált nemvizes közegű szuszpenziók kinetikai állandósága és reológiai tulajdonságai közötti összefüggésekkel. Rámutattak, hogy nemcsak a diszperz rész felületmódosítása, hanem a diszperzióközeg viszkozitása, illetve szerkezetképzési hajlama is alapvető fontosságú a diszperz rendszer aggregatív és ülepedési állandósága, valamint reológiai sajátosságai szempontjából. Vizsgálataik során diszperzióközegként benzolos és petróleumos alumínium-szappangéleket, illetve polimeroldatokat, diszperz részként pedig nagy sűrűségű szilárd őrleményeket használtak.

A legutóbbi évekig azonban sem a Reh binder-iskola, sem pedig más kutatóiskolák nem publikáltak rendszeres kutatási eredményeket olyan összetett diszperz rendszerekről, amelyekben a diszperzióközeg strukturáltságát nem a közeg strukturviszkozitása, vagy gélstrukturája, hanem egy durva diszperz rendszer - V/O vagy O/V típusu emulzió biztosítja.

Abban az esetben, ha az ún. Pickering-emulziókban az emulgeáláshoz felhasznált szilárd anyag mennyiségét olymértékben megnöveljük, hogy az már nem csak a diszperz rész felületén halmozódik fel, hanem nagyobb mennyiség jut belőle a diszperzióközegbe is, speciális rendszer

jön létre, amelyet az újabb szabadalmi irodalom szuszpoemulzióknak nevez. A szuszpoemulziók tehát olyan összetett diszperz rendszerek, amelyekben folyékony halmazállapotú diszperzióközegben folyékony és szilárd halmazállapotú diszperz rész együttesen található. Formailag úgy is tekinthetnénk az ilyen rendszereket, hogy az emulzió képezi a diszperziós közeget és abban van szétosztatva a szilárd diszperz rész. Ilyen komplex rendszerek a munkám végső céljaként előállítani kívánt invert emulziós furóiszapok, de ilyenek többek között a lakk és festékipar vízzel hígítható diszperziós festékei, vagy nagyrészt az ún. "flowable" növényvédőszer készítmények is.

A kolloidkémia idevonatkozó szakirodalmából mind ez ideig csaknem teljesen hiányoznak ezeknek a komplex rendszereknek a szisztematikus vizsgálatára vonatkozó eredmények (54).

Ugyanakkor a szuszpoemulziók gyakran képezik tárgyát a különböző iparágakban felhasznált találmányi leírásoknak (55, 56).

Az irodalmi áttekintés alapján az a következtetés vonható le, hogy gyakorlati célokra, nevezetesen furóiszapként történő alkalmazásra felhasználható emulziók olymódon állíthatók elő, hogy a stabilitás biztosítására többféle módszert együttesen alkalmazunk.

Munkám bevezetésében részletesen ismertettem azokat a követelményeket, amelyeket a furóiszapnak ki kell elégítenie. Ezeket a nem egy esetben egymással ellentétes követelményeket - ha az öblítőközeg V/O típusú emulzió - csak egészen szélsőséges körülmények között is stabilis rendszerrel tudjuk biztosítani. Ez a szélsőségesen nagy

stabilitás elvileg olymódon érhető el a legegyszerűbben, ha a furóiszapként alkalmazott V/O emulziókat felületaktív anyagokkal és megfelelően módosított felületű szilárd anyagokkal együttesen stabilizáljuk.

Ennek megfelelően a modellanyagként kiválasztott - praktikus megfontolások alapján - gázolajból és vízből álló rendszereknél vizsgáltam a különböző szénatomszámu zsirsavak előre ill. in situ elkészített szappanjainak a V/O típusu emulziókra gyakorolt stabilizáló hatását. A csak felületaktív anyagot - szappant - tartalmazó emulziók stabilitásának vizsgálata után megvizsgáltam a különböző organofilizáltsági fokú bentonitok - mint Pickering - emulgeátorok - stabilizáló hatását is.

2. KISÉRLETI ANYAGOK ÉS MÓDSZEREK

2.1. Kísérleti anyagok

A vizsgálatoknál alkalmazott zsirsavak részben Fluka gyártmányok és puriss jelzésűek voltak. A gyakorlati megvalósíthatóság szempontjait is figyelembe véve ezen anyagok mellett vizsgálatokat végeztem a hazai kereskedelmi forgalomban kapható ún. vegyeszsirsavval is. Ez a termék, amelyet a Rákospalotai Növényolajipari V. állít elő, zömmel repce- és napraforgóolaj-zsirsavat tartalmaz.

Savszáma: 180-200. Elszappanosítási száma: 160-180.

Jódszáma: 60-80

(A meghatározásokat az MSz 11723/1-69, valamint az MSz 19974-67 szabványok szerint végeztem.)

A többi vegyszer Reanal a.l.t. minőségű volt. Olajfázisként kereskedelmi minőségű gázolajat használtam.



A Pickering-emulgeátorként használt különböző mértékben organofilizált bentonitmintákat mádi bentonitból cetil-piridium-klorid (CPCl) vizes oldatával készítettem.

A mádi bentonitot előzetesen nátrium-karbonáttal peptizáltam, 1,0 tömeg %-os vizes szuszpenziót készítettem belőle, majd ülepitéssel eltávolítottam a durva kísérő ásványokat. Az így nyert, kb. 0,5 tömeg %-os szuszpenzióból - amely már főként montmorillonitból áll - 1,0 tömeg %-os vizes CPCl-oldattal olyan organofil termékeket állítottam elő, amelyekben a kationaktiv anyag bentonitra számított mennyisége 10 és 50 tömeg % között változott. Az organofilizálás után a folyadékfázisból különvált terméket dekantáltam, majd desztillált vizes mosás után vákumszáritószekrényben 80°C -on sulyállandóságig száritottam, golyósmalomban megőröltem és DIN-70-es szitán átszitáltam.

2.2. Az emulziók előállítása, stabilitásának és reológiai tulajdonságainak vizsgálata

A vizsgálatokhoz használt V/O típusu emulziókat Unipan-309 típusu homogenizátor segítségével állítottam elő. A keverés 2750 percenkénti fordulatszámmal 15 percig tartott, zárt rendszerben. A keverés hőmérséklete $25 \pm 1^{\circ}\text{C}$ volt.

Az elkészített emulziók össztérfogata minden esetben 100 cm^3 volt. A kinetikai állandóságot 100 cm^3 -es, 1 cm^3 -es beosztású mérőhengerben vizsgáltam, és az elkülönült fázisok térfogatának időbeli változásával jellemeztem $25 \pm 0,2^{\circ}\text{C}$ -on, ill. $80 \pm 0,2^{\circ}\text{C}$ -on.

A reológiai méréseket Haake Rotovisko típusu rotációs viszkoziméterrel, NV jelzésű kétréses termosztál-

ható, Couette és Searle típusu folyást egyidejűleg biztosító mérőedényben MK 500 jelzésű mérőfej alkalmazásával végeztem. A rendszereket 10 perccel a betöltés után kezdtem mérni. A reológiai paramétereket az egyensúlyi folyásgörbék alapján az alábbi módon számoltam:

A folyásgörbék rendszerint az általánosított Bingham-féle testekre jellemző alakot mutatták. Ennek megfelelően a dinamikus Bingham-féle folyáshatárokat (τ_B) a szokásos módon extrapolációval határoztam meg. Az extrapolációnál az egyensúlyi folyásgörbe felső, egyenes szakaszainak az y tengellyel való metszéspontját tekintettem a τ_B értéknek. A plasztikus viszkozitást ugyancsak az egyensúlyi folyásgörbék felső egyenes szakasza iránytangenseként adtam meg, vagyis ?

$$\eta_{pl} = \frac{\tau_2 - \tau_1}{D_2 - D_1}$$
 ahol τ_2 a nagyobb nyirási sebességhez τ_1 a kisebb nyirási sebességhez tartozó nyirási feszültségérték.

Az emulziók jellegét színezési és higitási próbával, valamint kobalt-kloridos szűrőpapír módszerrel, illetve az ún. átütési feszültség meghatározásával ellenőriztem.

3. A KISÉRLETI EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK

3.1. Az emulgeálás módjának hatása az invert emulziók stabilitására

A megfelelő tulajdonságokkal rendelkező invert emulziós furóiszapok létrehozásának első alapvető feltétele olyan V/O típusu emulziók előállítása, amelyek még a víz forráspontjához közeli hőmérsékleteken is megtartják állandóságukat. Munkám során ezért - gyakorlati szempontokat is figyelembe véve - a vizsgált emulziók diszper-

ziós közegként kereskedelmi gázolajat, diszperz részként pedig vizet vagy vizes elektrolitoldatokat használtam.

A kísérleti munka első szakaszában emulgeátorként a hosszú szénláncu alifás és aromás karbonsavak két- és háromértékű fémionokkal alkotott sóit alkalmaztam. A fémszappanokat gázolajban oldottam és ebben emulgeáltam a vizet, vagy a vizes elektrolitoldatot. Megállapítottam, hogy ezekkel a fémszappanokkal - különösen abban az esetben, ha a vizes fázis nagyobb mennyiségű elektrolitot tartalmaz - nem készíthető megfelelő stabilitású emulzió. Az ily módon készített emulziók instabilitásának legfőbb oka az, hogy az általam vizsgált fémszappanok gázolajban szobahőmérsékleten csak egészen kis mértékben oldódnak. Az ilyen körülmények között feloldható mennyiség általában kisebb, mint 0.001 kg/kg. Ezért a továbbiakban a fémszappan előzetes elkészítésének módszere helyett az ún. "in situ" emulgeátorkészítés módszerét alkalmaztam. Ennél a módszernél - amely az emulgeálás hatékony módjának bizonyult - az emulgeátor az emulzió előállításakor a viz/olaj határfelületen keletkezik. Ezt az eljárást már a 30-as évek végén is ismerték, de a tenzideket gyártó ipar ugrásszerű fejlődésével később csaknem feledésbe merült. Az újabb kézikönyvek is csak egészen röviden említik, de rendszeres vizsgálatokat nem közölnek alkalmazhatóságával kapcsolatban. Mivel ezt a módszert elsősorban a kalciumszappanok előállítására találtam alkalmasnak, a továbbiakban csak az erre vonatkozó kísérleti eredményeimet ismertetem.

Vizsgálataim során úgy jártam el, hogy az emulgeálást megelőzően a gázolajban a megfelelő zsírsavat, a vízben vagy vizes elektrolitoldatban pedig a zsírsav

teljes elszappanosításához szükséges, stöchiometriai mennyiségű kalcium-hidroxidot oldottam, ill. szuszpendáltam. Korábbi modellvizsgálataim és ipari anyagokkal végzett későbbi kísérleteim során kimutattam, hogy a víz/olaj határfelületen az emulgeálás során szinte pillanatszerűen kalciumszappan keletkezik, amely - feltehetően ideális szolvatáltsága és orientációja révén - rendkívül nagy stabilitást biztosít a rendszernek. A módszer további jelentős előnye, hogy a szappanképződési reakció csak a két fázis határfelületén játszódik le, így a különálló fázisokban az emulgeátor komponenseiből megfelelő tartalékokat képezhetünk. A továbbiakban, ha az emulzióban ismételt mechanikai hatásra új határfelület keletkezik - amire pl. a furóiszapoknál feltétlenül számítani kell - a pillanatszerűen képződő kalciumszappannal stabilizálja a létrejövő diszperz részt.

Az elmondottak bizonyítására szolgál az a kísérlet-sorozat, amelynek eredményeit az I. táblázatban foglaltam össze. A vizsgálat során különböző mennyiségű zsírsavat tartalmazó gázolajos és kalcium-hidroxidot tartalmazó vizes fázisokból - azonos körülmények között - különböző ideig tartó emulgeálással V/O emulziókat állítottam elő.

Az adott emulgeálási idő alatt keletkező kalciumszappan mennyiségét egyrészt gravimetriás módszerrel, másrészt az elkülönült gázolajos fázis zsírsavtartalmának 0,1 molos nátrium-metilát oldattal fenolftalein jelenlétében történő titrálásával határoztam meg. Ezzel párhuzamosan meghatároztam a különböző ideig tartó keveréssel készített emulziókból 25 °C-on 24 óra alatt és 80 °C-on 1 óra alatt elkülönült olajos fázis térfogatszázalékos mennyiségét. A vizsgálat eredményeit az I. táblázat tartalmazza. Az I. táblázat adatai alapján megállapítható, hogy már egészen rövid - fél perces - emul-

geálási idő alatt is jelentős mennyiségű kalciumszappan képződik, amely képes stabilizálni az emulziót. A táblázat adataiból az is megállapítható, hogy kis zsírsav-illetve kalcium-hidroxid-bemérés esetén pillanatszerűen és gyakorlatilag teljesen lejátszódik a szappanképződés. A bemért zsírsav 95-96 tömeg %-a már fél perces keverés után szappanná alakult. Nagyobb bemérés és azonos emulgeálási idők esetén már mindkét fázisban jelentős tartalékok maradnak az emulgeátorkomponensekből és ezzel párhuzamosan megnő a keletkező emulzió állandósága.

A legnagyobb koncentrációknál pl. 5 perces emulgeálás után is a zsírsavnak csak a 45 tömeg %-a alakul szappanná. Ugyanakkor a különvált fázisok alapján az emulzió állandósága 80°C-on több, mint kétszerese a kiindulási értékeknek.

Az "in situ" emulgeátorkészítési és emulgeálási módszer előnye még egyértelműbbé válik, ha a vizsgálataim kezdetén alkalmazott módszerrel hasonlítom össze. Ezen kísérletek során először az adott mennyiségű zsírsavból nátriumszappanon keresztül előállított kalciumszappant oldottam, ill. diszpergáltam a gázolajban, és a szappanoldatban tiszta vizet emulgeáltam. A párhuzamos kísérletsorozatban pedig - a szappanképződési reakciót kvantitativ lejátszódónak feltételezve - ugyanolyan mennyiségű kalciumszappan képződéséhez szükséges zsírsavat és kalcium-hidroxidot oldottam a gázolajban, ill. a víz fázisban. Az emulgeálást és az emulziók eloszlási állandóságának vizsgálatát azonos körülmények között végeztem. A kísérleti eredményeket a II. táblázatban foglaltam össze. A II. táblázat adatai alapján megállapítható, hogy az emulziókból elkülönült olaj

I. táblázat

Az "in situ" emulgeálás folyamatának tanulmányozása

Vegyes zsírsav g/70 cm ³ gázolaj	Ca(OH) ₂	emulgeálási idő perc	Ca-szappan kitermelés tömeg %	elkülönült olaj mennyisége	
				25°C 24 óra	80°C 1 óra
0,1000	0,0203	0,5	95	45	65
		1,0	95	25	60
		5,0	96	20	55
1,0000	0,2034	0,5	85	18	50
		1,0	86	10	42
		5,0	90	3	35
3,0000	0,6102	0,5	35	10	30
		1,0	39	3	27
		5,0	45	2	25

II. táblázat

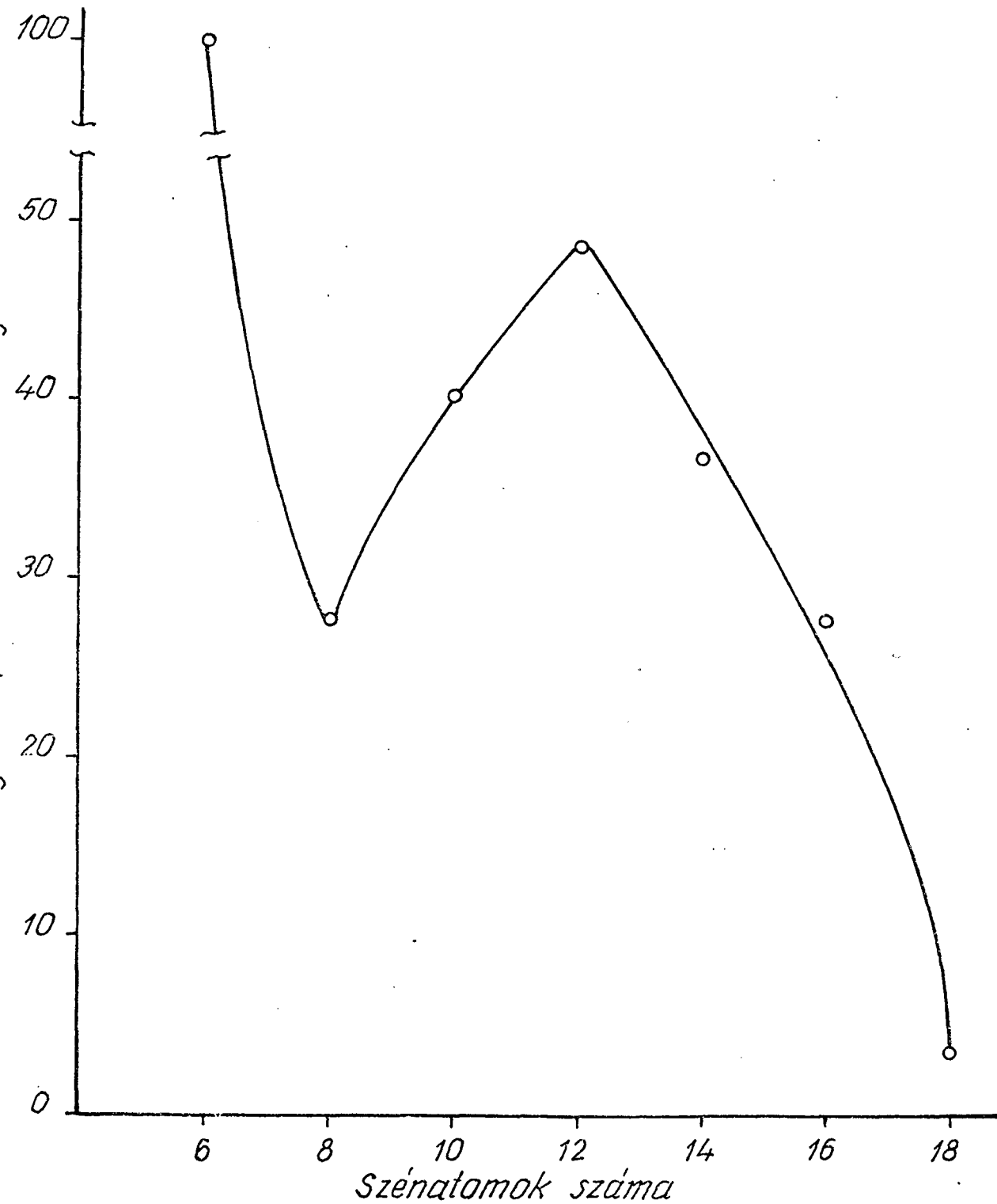
Az olajfázisban oldott és az emulgeálás során "in situ" keletkező
kalciumszappan hatása a viz/gázolaj emulziók eloszlási állandóságára

Ca-szappan g/100 cm ³ olaj	elkülönült olaj térfogat %			
	25 °C	24 óra alatt	30 °C	1 óra alatt
	kész- szappan	"in situ" keletkező szappan	kész- szappan	"in situ" keletkező szappan
0,5	20,0	10,0	95,0	50,0
1,0	17,0	7,5	92,0	30,0
1,5	15,0	2,5	90,5	25,5
2,0	12,5	2,5	90,0	25,5
2,5	10,5	2,0	85,0	25,0
3,0	10,0	2,0	80,0	25,0

mennyisége minden vizsgált esetben lényegesen kisebb - tehát az emulziók stabilitása lényegesen nagyobb - akkor, ha emulgeátorként nem kész kalcium-szappant alkalmazunk, hanem a kalciumszappan az emulgeálás során a víz/olaj határfelületen keletkezik.

3.2. A zsírsav minőségének hatása az invert emulziók stabilitására

A továbbiakban vizsgáltam az alkalmazott zsírsavak minőségének hatását az emulziók stabilitására. Ezen vizsgálatssorozathoz különböző szénlánc-hosszúságú zsírsavakkal készítettem V/O típusú emulziókat az "in situ" emulgeátorkészítési módszerrel. A vizsgálatok eredményét a 3.1. ábrán mutatom be. Az ábra adataiból látható, hogy az emulziók stabilitása az alkalmazott zsírsavak szénlánc-hosszával növekedésével jelentős mértékben növekszik. A kalcium-kaprilát és kalcium-kaprinát esetén érdekes anomália tapasztalható, amely feltehetően a duzzadási, oldódási és szerkezetképzési folyamatokkal hozható kapcsolatba. Az okok részletes tisztázásához azonban sokkal mélyrehatóbb vizsgálatokra lenne szükség, amely ezen munkának nem volt célja. Az elvégzett vizsgálatokból így is látható, hogy az alkalmazott zsírsav lánc-hosszával változtatásával befolyásolhatjuk az emulziók stabilitási tulajdonságait. Ez nyilvánvalóan arra vezethető vissza, hogy a kalciumszappanok szerkezetképzését - ebből adódóan emulzióstabilizáló hatását is - elsődlegesen a poláris csoportok kölcsönhatása határozza meg, de jelentős szerepe van a szénhidrogénláncok liofilizálásának, ill. az olajfázisban való oldhatóságának is (57).



3.1.dbra A Ca-szappan-víz-gázolaj rendszerek stabilitása a szén-lánchossz függvényében 40 térfogat % víztartalomnál és $0,4 \text{ mol/dm}^3$ szappan-koncentrációnál

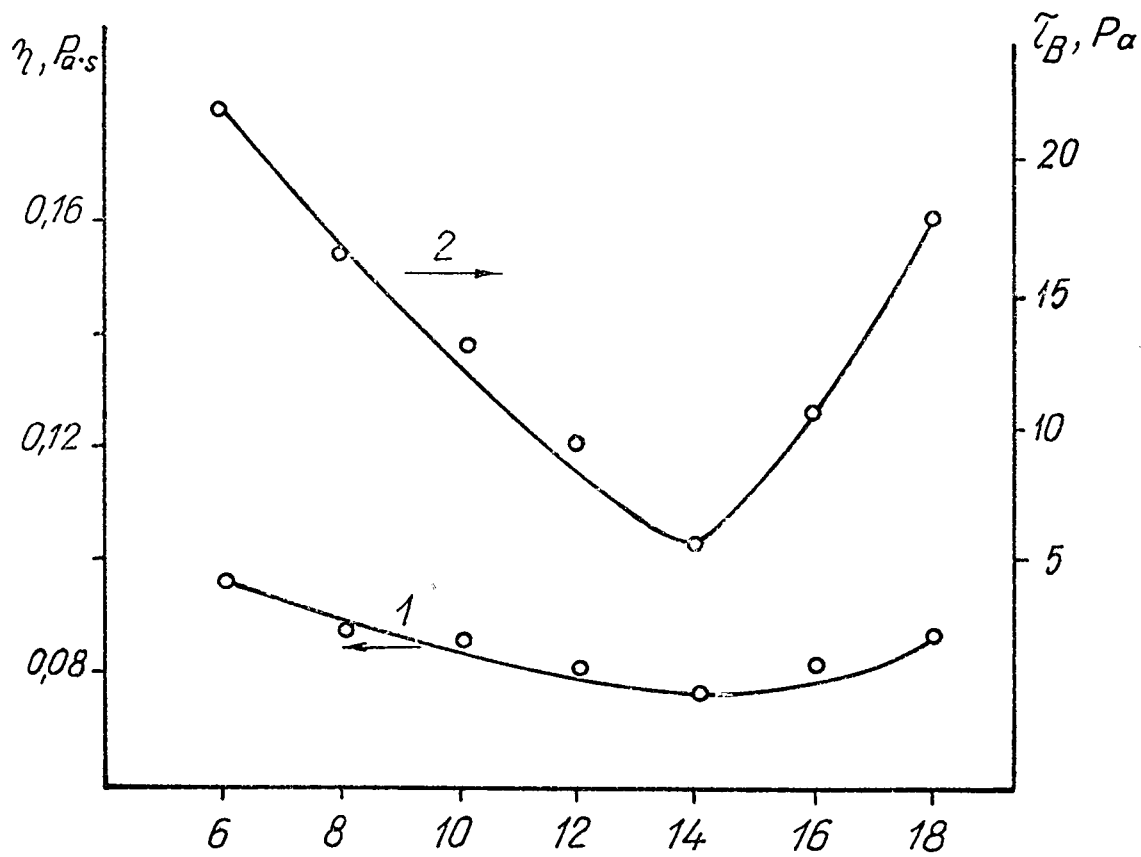
Ezek a vizsgálatok végül is arra az eredményre vezettek, hogy meg lehetett határozni a zsírsavak emulzióstabilitás szempontjából optimális kémiai jellemzőit. Ezeket a tulajdonságokat azután a gyakorlati célokra használt emulziók előállításánál különböző lánc hosszúságu - ill. savszámu, elszappanosítási számu és jódszámu - zsírsavak megfelelő arányu keverékével állítottam be.

Az emulzióból történő olajkiválás kinetikája mellett ezen rendszerek reológiai vizsgálata is érdekes eredményt szolgáltatott. Ezeket az eredményeket a 3.2. ábrán tüntettem fel. Az ábrából megállapítható, hogy a kalcium-zsírsavszappanok szénlánc hosszának függvényében a τ_p (a Bingham-féle dinamikus folyáshatár) és az η_{pl} (plastikus viszkozitás) rendkívül érdekes módon változik. A Bingham-féle folyáshatás szélső értékei a lánc hossz változásával közel négyszeres különbséget mutatnak és az emulzió stabilitásának változásától eltérően jellegzetes minimumfüggvényt kapunk. Ugyanakkor az η_{pl} csak kismértékben változik a lánc hosszal és általában rendkívül kis értékeket vesz fel.

Amennyiben ezt az összefüggést nem azonos mólkoncentrációk, hanem azonos tömegkoncentrációk esetén vizsgálnánk, akkor a különbségek még jelentősebbek lennének. Ebből az következik - amint erre az előzőekben más formában már utaltam - hogy a kalciumszappan zsírsavrésze lánc hosszának változása módosíthatja a szerkezetképződés mechanizmusát is.

3.3. A fázisarány hatása az invert emulziók stabilitására

A gyakorlati célokra - furási öblítőiszapként történő felhasználásra - alkalmas invert emulziókkal szemben az is követelmény, hogy bennük az olaj és víz fázisaránya



3.2. ábra A Bingham-féle folyáshatár és a plastikus viszkozitás változása a Ca-zsírsavszappan-víz-gáz-olaj rendszerekben a szénlánc hossz függvényében 20 térfogat % víztartalomnál és $0,2 \text{ mol/dm}^3$ szappan koncentrációnál

széles határok között legyen változtatható anélkül, hogy jelentős mértékben változna az emulzió stabilitása. Vizsgálataim során ezért meghatároztam a fázisarány hatását a kalciumszappan-viz-gázolaj rendszerek stabilitására. Az előző fejezetekben ismertetett vizsgálatok esetén a két fázis - viz és gázolaj - aránya 50-60 térfogat % volt. Ezen vizsgálataimnál az emulgeált viz mennyiségét - gyakorlati célokat szem előtt tartva - 20-60 térfogat % között változtattam.

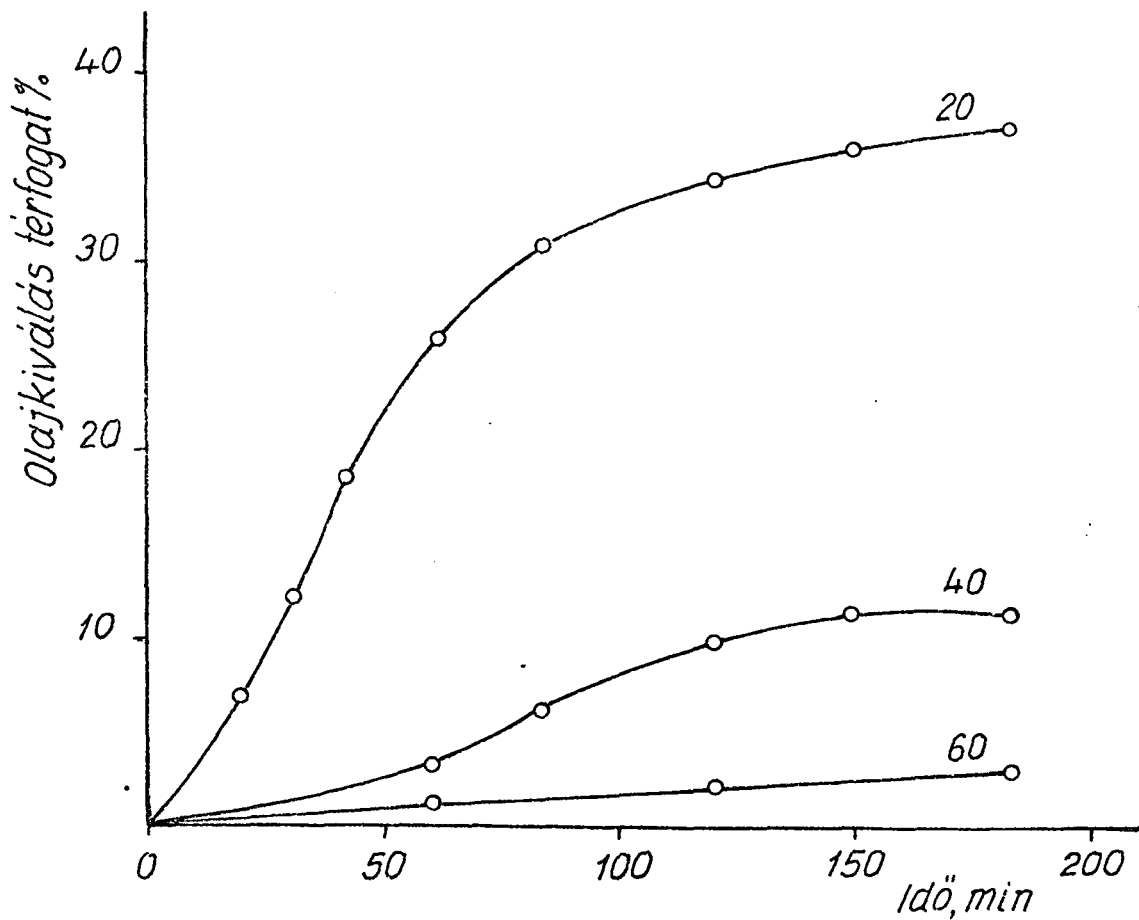
Emulgeátorként 12 szénatomot tartalmazó kalciumlaurátot (CaLr_2) használtam, amelyet szintén az előzőekben már említett "in situ" módszerrel állítottam elő. Az invert emulziók stabilitási mutatóit olyan hig rendszerben - kis szappankoncentrációk esetén - vizsgáltam, ahol a lejátszódó folyamatok vizuálisan könnyen követhetők voltak és a megfigyelések értékelhetőségét - a legnagyobb koncentrációérték kivételével - nem bonyolította koherens szerkezetképződés. A vizsgálatok tárgyát képező rendszerekben ez 0,83-3,52 térfogat % (0,02-0,08 mol/dm³) CaLr_2 koncentrációt jelentett az emulzióra vonatkoztatva.

Az olajkiválás kinetikájára vonatkozó eredményeket különböző fázistérfogatarányoknál a 3.3. ábrán foglaltam össze. Az ábrán jól megfigyelhető, hogy a viz térfogatarányának növelésével csökken az olajkiválás sebessége, azaz a látszólagos stabilitás növekedik. Természetesen az olajkiválás mértékével csak azoknak az invert (V/O) emulzióknak a stabilitását szabad jellemezni, amelyeknél "megtörés" nem következik be, vagyis amelyeknél vizkiválás nem figyelhető meg. A 3.3. ábrán feltüntetett 40 és 60 térfogatszázalékos emulzióknál, ha csak az olaj-

kiválást venném figyelembe, akkor arra a következtetésre lehetne jutni, hogy a víz fázisarányának növekedésével az emulzió stabilitása növekedik. Ez a stabilitásnövekedés azonban csak látszólagos. Az ilyen jellegű instabilis emulzióknál ugyanis ajánlatos mindkét kivált fázis mennyiségét figyelembe venni. A 3.3. ábrán szereplő emulziók közül a 40 térfogat % vizet tartalmazó rendszerrel - amelynél kismértékű víz kiválás is megfigyelhető - ezzel a korrekcióval sem jellemezhetjük egyértelműen a diszperz rész arányának növekedésével fellépő stabilitáscsökkenést. A jelenség abban az esetben értelmezhető, ha elfogadjuk azt a mechanizmust, miszerint a zsírsav-kalciumszappanokkal stabilizált emulziók elsődlegesen nem a vízcseppek felületén kialakuló adszorpciós védőréteggel stabilizáltak, hanem főként a rendszerben kialakuló koherens szappan-szerkezet gátolja a tiszta fázisok különválását (57).

Ezen mechanizmus alátámasztására a szappankoncentráció hatásának vizsgálata még további bizonyítékot szolgáltat.

Az emulziókkal kapcsolatban közismert tény az is, hogy a diszperz rész térfogati koncentrációjának növekedésével nem csak a stabilitás változik, hanem a reológiai jellemzők is jelentősen megnövekedhetnek (17). Ennek megfelelően a fáziskiválások kinetikájának meghatározása mellett vizsgáltam a CaI_2 - viz-gázolaj rendszer reológiai viselkedését is állandó CaI_2 mennyiségénél a víz térfogatszázalékának függvényében. Az így kapott adatokat a III. táblázat tartalmazza. Az előzőekben már ismertetett módon előállított és vizsgált kis szappantartalmú emulzióknál - amint a táblázat adataiból egyértelműen kitűnik - a víz térfogatkoncentrációjának növelésével a reológiai jellemzők gyakorlatilag nem változnak. Ez a kísérleti tény ismételten azt bizonyítja, hogy ezekben a rendszerekben a reológiai jellemzőket elsődlegesen



3.3. ábra A CaLr_2 -víz-gázolaj emulziók olajkiválási kinetikája

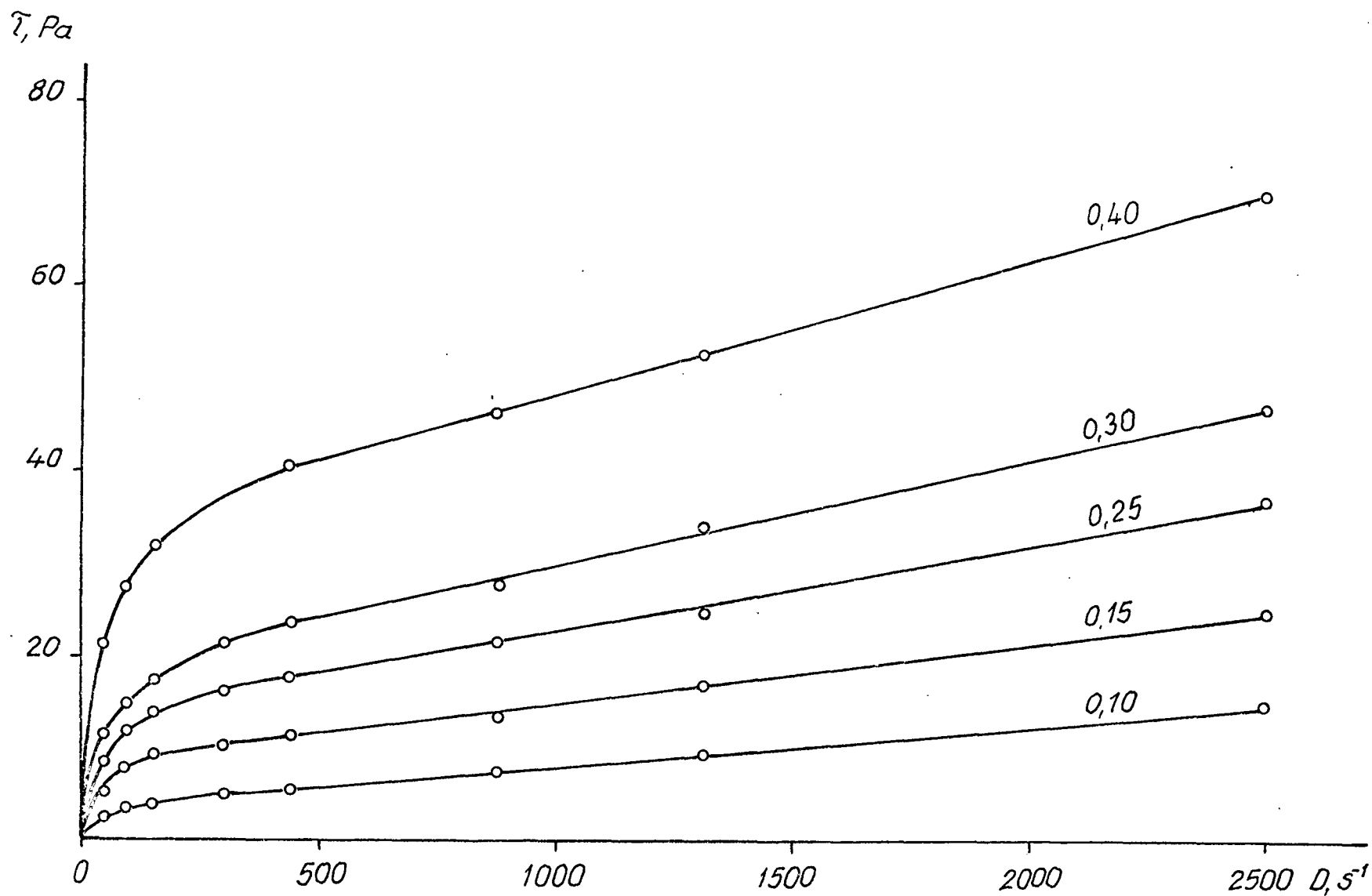
(a görbéken levő számok a víz térfogat %-át jelölik; a CaLr_2 koncentrációja $0,08 \text{ mol/dm}^3$ emulzió)

a rendszer összetevőinek anyagi sajátosságai és a CaLr_2 koncentrációja határozza meg. Ebből egyértelműen arra lehet következtetni, hogy az emulziókban a vízcseppek stabilitását nem az adszorpciós védőréteg biztosítja. Kérdés tehát, hogy számolhatunk-e egyáltalán emulziókban ilyen típusú réteg kialakulásával. A CaLr_2 koncentrációjának az emulziók reológiai tulajdonságaira gyakorolt hatását a 3.4. ábrán bemutatott egyensúlyi folyásgörbék szemléltetik.

III. táblázat

Kalcium-lauráttal stabilizált viz-gázolaj emulziók reológiai mutatói különböző fázisarányoknál
(CaLr_2 0,15 mol dm³)

Viz térfogat%	τ_B 10 ⁻⁵ N.cm ⁻²	η_{pl} 10 ⁻³ Pa.s
10	50	6,0
15	50	6,0
20	55	6,5
25	55	6,5
30	60	7,9
40	55	5,8
50	nem mérhető, instabil	



3.4. ábra A $CaLr_2$ – víz – gázolaj rendszerek egyensúlyi folyásgörbéi 20 térfogat %-os víztartalomnál
(a görbéken levő számok a $CaLr_2$ koncentrációját jelölik mol/dm^3 egységekben)

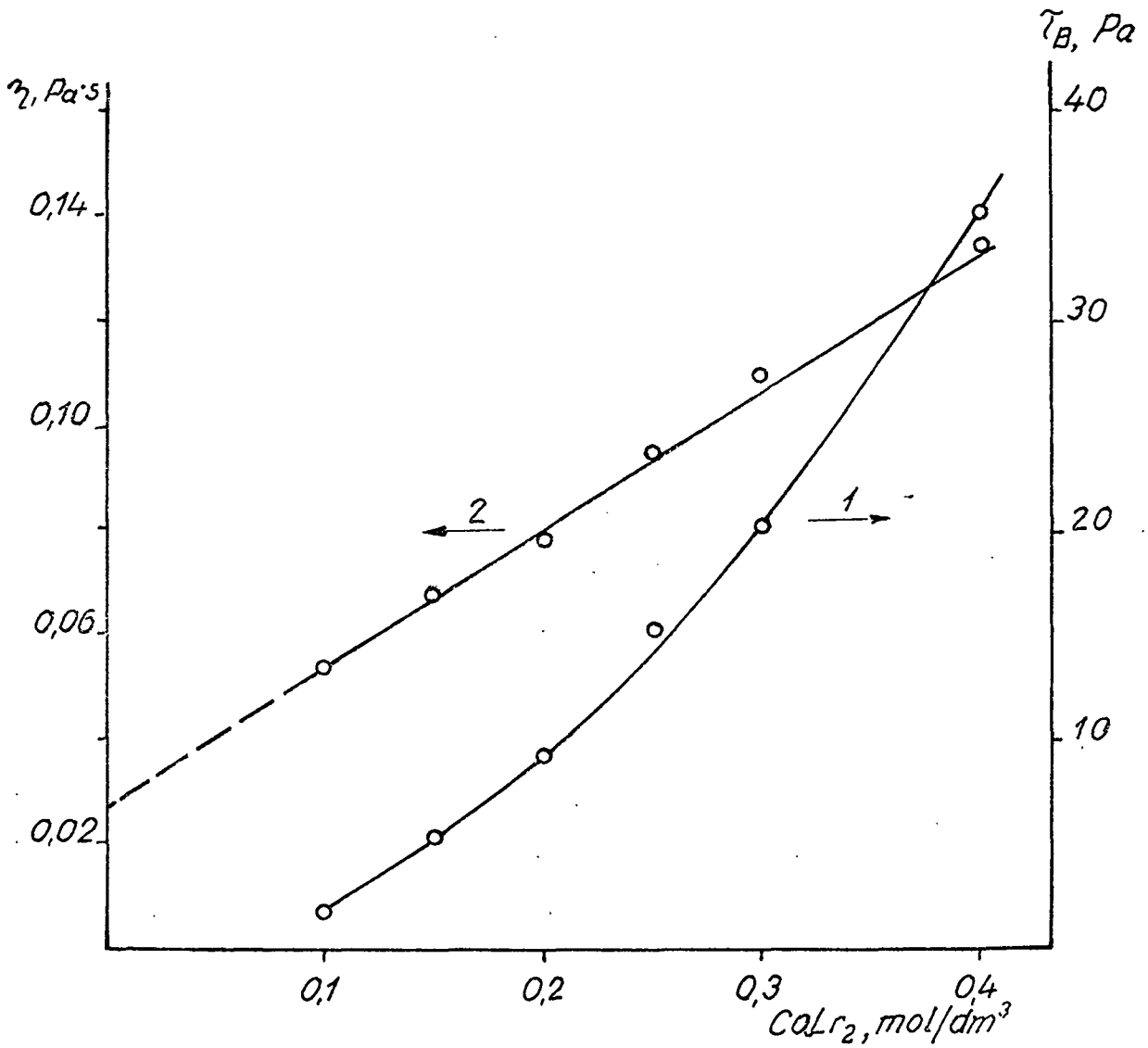
Ezen vizsgálatoknál az emulziók viztartalma egységesen 20 térfogat % volt. A folyásgörbék az általánosított Bingham-féle testre jellemző alakot mutatják. A görbékre irt számok a CaLr_2 koncentrációját jelölik mol/dm^3 egységekben. A szokásos módon extrapolációval meghatározott dinamikus folyáshatárokat és a számolt plasztikusviszkozitás-értékeket a CaLr_2 koncentráció függvényében a 3.5. ábrán láthatjuk. Az ábra alapján megállapítható, hogy a τ_B és η_{pl} értékek koncentrációfüggése különböző jellegű változást mutat. A Bingham-féle folyáshatár hatványfüggvény, a plasztikus viszkozitás pedig lineáris függvény szerint változik. Az ábrán az is megfigyelhető, hogy ezen rendszerek plasztikus viszkozitása közel három nagyságrenddel kisebb, mint a folyáshatár. Ez egyértelműen azt bizonyítja, hogy a CaLr_2 -viz-gázolaj emulziók "rideg" szerkezetűek. Az emulziók folyáshatárának koncentrációfüggésére a következő egyenlet írható fel:

$$\tau_B = K_C^n ,$$

ahol c a CaLr_2 koncentrációja a kérdéses rendszerben. A K állandó a számítások alapján $1,59 \cdot 10^3$ -nak, az n kitevő pedig 1,92-nek adódott. A plasztikus viszkozitás koncentráció függése ugyanakkor egy egyenes egyenletével közelíthető, vagyis

$$\eta_{pl} = K'c + \eta_0$$

ahol $K' = 0,275$ -nek, az η_0 pedig $2,4 \text{ mPas}$ -nak adódott, ami azt jelenti, hogy a plasztikus viszkozitás nulla azappankoncentrációra történő extrapolálásával igen jó



3.5. ábra A Bingham-féle folyáshatár és a plastikus viszkozitás változása a CaLr_2 -tal stabilizált víz-gázolaj emulzióban (víztartalom 20 térfogat %)

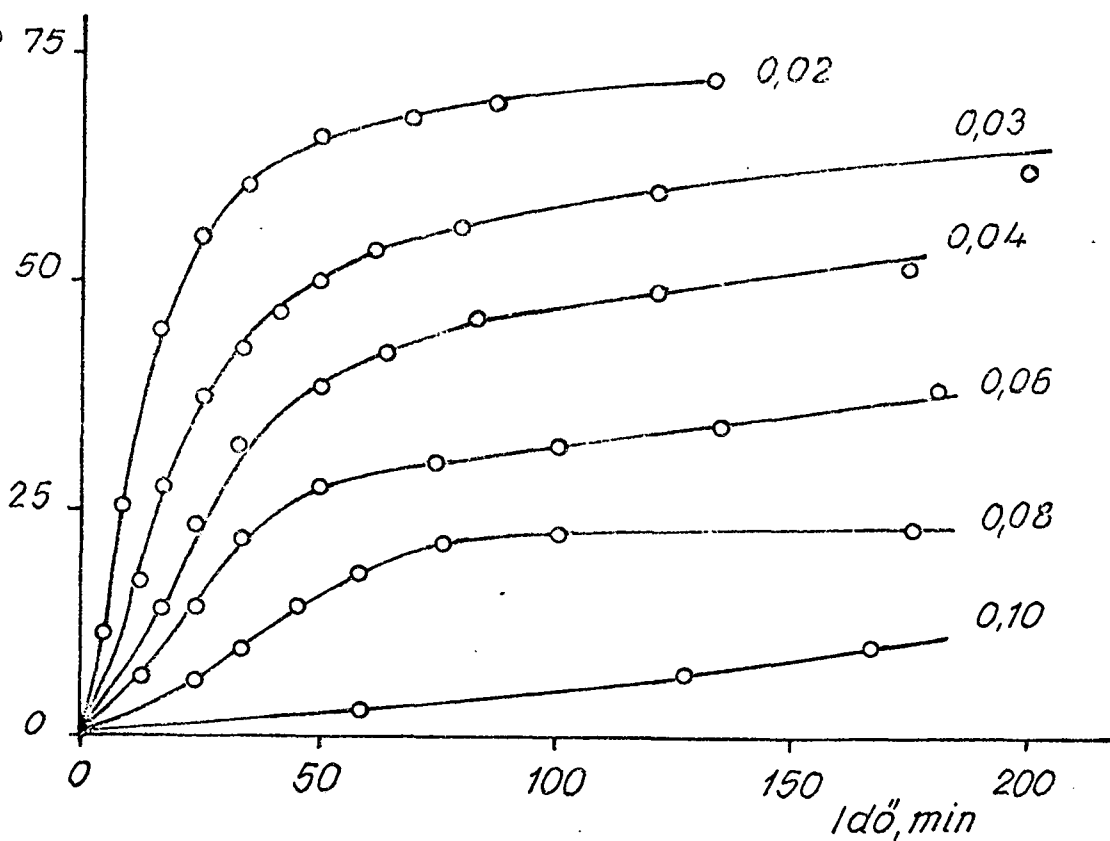
közelítéssel kaptuk meg a gázolaj viszkozitását (a gázolaj mért viszkozitása $\eta = 2,6 \text{ mPa.s}$). Ugyanakkor a folyáshatár koncentrációfüggése jól egyezik a koherens szuszpenzióknál, ill. géleknél talált törvényszerűségekkel (59,60).

3.4. A szappankoncentráció hatása az emulzió stabilitására

A szappankoncentráció szerepének tisztázására CaLr_2 - viz-gázolaj rendszerben 20 térfogat % viztartalom mellett $0,02\text{-}0,10 \text{ mol /dm}^3$ között különböző szappanmennyiségeknél vizsgáltam a folyadékfázisok kiválásának kinetikáját. A vizsgálatok eredményeit a 3.6. ábrán foglaltam össze. Az ábra jól szemlélteti, hogy a szappan koncentrációjának növekedésével fokozatosan csökken a kivált fázisok százalékos mennyisége, tehát nő az emulzió stabilitása. A megfigyelt változások abban az esetben értelmezhetők, ha az alábbi - más munkák során a jelenlegitől eltérő módszerrel már alátámasztott (57) - stabilizálási mechanizmust fogadjuk el. Eszerint a zsírsav-kalciumszappanokkal stabilizált emulziókat elsődlegesen nem a vízcseppek felületén kialakuló adszorpciós védőréteg stabilizálja, hanem főleg a rendszerben kialakuló koherens szappanszerkezet gátolja a tiszta fázisok különválását. Ebben az esetben ugyanis egyértelmű a fáziskiválás sebességének csökkenése az olajfázis kalciumszappan koncentrációjának növekedésével.

A fent vázolt stabilizációs mechanizmus bizonyítására az előző fejezetben a 3.3. ábrán összefoglalt adatok is figyelembe vehetők. A ezen ábrán összefoglalt kísérlet-sorozatnál ugyanis a 40 térfogat % vizet és $0,08 \text{ mol /dm}^3$ CaLr_2 -ot tartalmazó emulzióból 2 óra alatt 6 cm^3 viz vált ki. Ezzel a víz koncentrációja a még stabil emulzióban mintegy 30 térfogat %-ra csökkent, ugyanakkor a





6. ábra A folyadékfázisok kiválasztásának kinetikája CaLr_2 — víz —
gázolaj rendszerből különböző szappankoncentrációknál
(a görbéken levő számok a CaLr_2 koncentrációját jelölik
mol/dm³ egységekben; a víztartalom 20 térfogat %)

CaLr_2 koncentrációja $0,09 \text{ mol/dm}^3$ értékre növekedett. Az emulzióban a továbbiakban olyan mértékű olajkiválást lehetett tapasztalni, ami jó közelítéssel megfelel a megváltozott összetételnek, azaz olyan rendszerek stabilitási mutatóinak, amelyekben már nem megy végbe vizkiválás; csak a szappan koncentrációjának megfelelő olajkiválás játszódik le. Ez ebben az adott esetben 3 óra elmúltával 15 térfogat %-ot tett ki. Abban az esetben, ha a még stabil emulzió térfogatára számolt CaLr_2 koncentrációt ($0,09 \text{ mol/dm}^3$) vesszük figyelembe és a 3.6. ábrán a csak olajkiválást mutató koncentrációk között ($0,08$ és $0,10 \text{ mol/dm}^3$) - tekintettel a 3 óra állásidőnél talált CaLr_2 koncentráció-fáziskiválás függvény linearitására - az olajfázis kiválásának középértékét vesszük, akkor 15 térfogat %-os értéket kapunk. Ez a számított érték azonos a kísérletileg találttal. Hasonló összefüggések adódnak más, viz- és CaLr_2 - tartalmu emulziók esetén is. Véleményem szerint ez a tény is azt bizonyítja, hogy a Ca-szappan-viz-gázolaj rendszerek stabilitását a kialakuló koherens szappanszerkezet határozza meg. Ez a körülmény másrészt azt is jelenti, hogy olyan emulziós rendszer képződik, amelyben a viz-diszperzió kinetikailag stabilis lehet; termodinamikailag azonban rendkívül instabilis és a viz cseppjeinek összefolyását, továbbá a makroszkópikus fázis kiválását csak a rendszer egészében kialakuló szappanszerkezet gátolja.

3.5. Az invert emulziók tulajdonságainak szabályozása organofil bentonitokkal

A kalciumszappanokkal stabilizált emulziók vizsgálata során az is megállapítható volt, hogy ezek - öblítőiszapként történő felhasználás szempontjából - még abban az esetben sem megfelelő stabilitásuak, ha az emulgeátor a térbeli struktúra képzéséhez elegendő menny-

nyiségben van jelen a rendszerben (58). Az emulziók stabilitásának - különösképpen hőstabilitásának - fokozására, a reológiai jellemzők szabályozásának megkönnyítésére a fémszappanok mellett rendszerint szilárd emulgeátorokat, így elsősorban organofilizált felületű agyagásványokat is tartalmaznak. (11/a).

Bár a finom eloszlású szilárd anyagokkal stabilizált emulziók első rendszeres vizsgálatát már a század elején Pickering elvégezte, ilyen anyagoknak - elsősorban a kvarcnak és bárium-szulfátnak - az emulgeáló hatás szempontjából történő szisztematikus felületmódosítása csak jóval később a Reh binder-iskola munkássága nyomán kezdődött el (65-68).

Konkrét törvényszerűségeket irtak le az emulziót alkotó két folyadék és a szilárd emulgeátor részecskék közötti nedvesedési viszonyokat jellemző peremszögek, valamint az emulzió típusa és stabilitása közötti összefüggésekre is (69).

Reh binder (65) mutatott rá először arra is, hogy a tömény emulziók stabilitásának alapvető feltétele az emulgeátor részecskékből (ill. molekulákból) az emulgeált cseppek felületén kialakuló jelentős strukturaszilárdságu védőréteg jelenléte. Ezen alapvető elvből kiindulva ezután több szerző (70-74) vizsgálta a szilárd részecskékből kialakuló védőréteg szerkezeti és reológiai jellemzői és az emulzióállandóság közötti összefüggéseket.

Annak ellenére, hogy a módosított felületű agyagásványok (így pl. az organofil bentonitok) enizometrikus részecskéik és nagy fajlagos felületük miatt az invert emulziók kiváló Pickering emulgeátorai lehetnek, az irodalomban csak néhány közlemény található ilyen irányú alkalmazásukkal kapcsolatban (75-77).

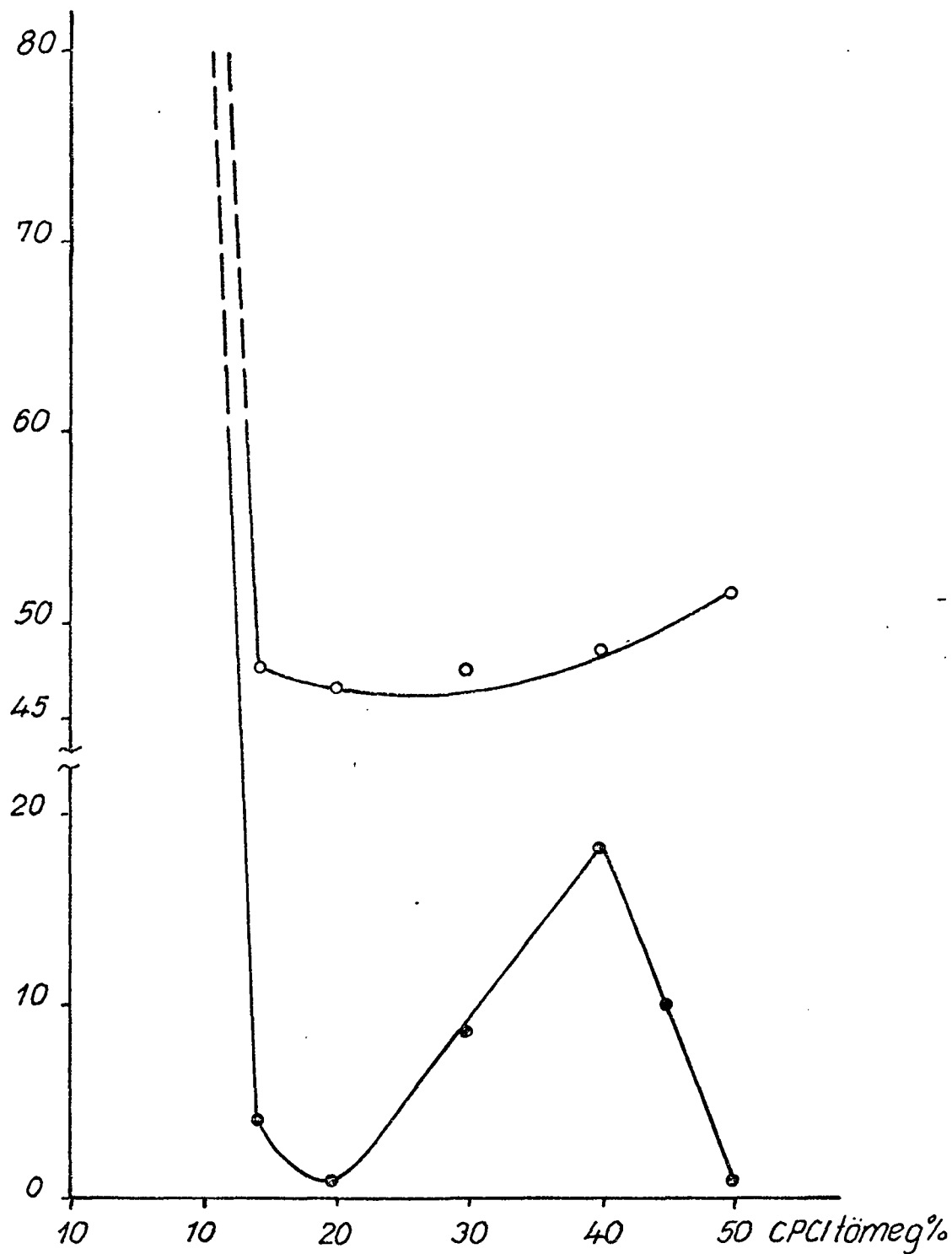
Ez minden valószínűség szerint arra is visszavezethető, hogy az organofil bentonitok emulgeáló-képességének kvantitatív tárgyalását megnehezíti az a tény, hogy a felületi tulajdonságok mellett számolnunk kell a határfázisban, illetve az emulzió olajfázisában fellépő duzzadási és peptizációs sajátságokkal is. További nehézséget jelent az is, hogy az organofil bentonit-részecskék kölcsönhatásba léphetnek a szappan típusu emulgeátormolekulákkal is. Ezért vizsgálataim elsősorban arra irányultak, hogy meghatározzák az organofilizálás mértékének, az organofil bentonit mennyiségének, valamint az emulzió fázistérfogatarányának hatását a viz-gázolaj-emulziók eloszlási és aggregatív állandóságára, valamint reológiai jellemzőire.

3.5.1. A bentonit olcofilitásának hatása

Mivel az irodalmi adatok alapján megállapítható volt, hogy a Pickering-típusu emulgeátorok hatékonysága szempontjából a legfontosabbak az emulziót alkotó két folyadék és a szilárd emulgeátor részecskéi közötti nedvesedési viszonyok, legelőször ezt a tényezőt vizsgáltam.

Annak érdekében, hogy a jelenségek jobban értelmezhetők legyenek, az organofil bentonit emulzióstabilizáló hatását két különböző, egy szélsőségesen kicsi ($0,05 \text{ g bentonit}/100 \text{ cm}^3 \text{ emulzió}$) és egy viszonylag nagy ($1 \text{ g bentonit}/100 \text{ cm}^3 \text{ emulzió}$) bentonitmennyiség alkalmazása esetén vizsgáltam. Az emulziók állandóságát ezen esetben is a $25 \pm$ és a $80 \pm 1^\circ \text{C}$ -on elkülönült olaj mennyiségével jellemeztem. A vizsgálat időtartama azonban - a nagyobb stabilitás miatt - 48 óra volt. Az ily módon nyert kísérleti eredményeket a 3.7. ábrán foglaltam össze.

ivált
haj térfogat %



3.7. ábra Az oleofilitás mértékének hatása az emulziók
állandóságára (oleofil bentonit: —○— 0,05;
—●— 1 g/100 cm³ emulzió)

Az ábra adatai alapján szembetűnő, hogy a 10 tömeg % CPCl-ot tartalmazó organofil bentonittal készült emulzió nagyon instabilis, gyakorlatilag az olajfázis teljes mennyisége rövid idő alatt kiválik a rendszerből. A 15 tömeg % CPCl-t tartalmazó mintával készült emulzióknak ezzel szemben már jelentős stabilitásuk van. Az is szembetűnő, hogy az elkülönülő olaj mennyisége a bentonitra vitt CPCl mennyiségével, vagyis a bentonit oleofilitásának mértékével minimumgörbe szerint változik, ha az organofil bentonit mennyisége olyan kicsi ($0,05 \text{ g}/100 \text{ cm}^3$ emulzió), hogy a teljes térbeli struktúra kialakításához semmiképpen sem elegendő. Abban az esetben, ha a bentonit mennyisége $1,09/100 \text{ cm}^3$ emulzió, tehát amikor feltehetően elegendő a koherens szerkezet kialakításához a megfelelő összefüggést leíró görbe minimum-maximum görbe lesz. Ez a jelenség megítélésem szerint az oleofilizált bentonitok kétféle stabilizálási mechanizmusát igazolja. A teljesen hidrofil, ill. csak kismértékben oleofilizált bentonitok egyáltalán nem képesek stabilizálni az emulziót, mert nem nedvesednek az olajjal, és részecskéik zömmel a vízfázis belsejében helyezkednek el. Az oleofilitás mértékének növekedésével - ebben a tartományban, ahol Dékány elegyadszorpciós mérései és számításai (81, 82) szerint a bentonit felület cetil-pirídium-ionokkal való boritottsága 40 és 70 % közötti tartományba esik - a bentonitrészecskék már a határfázisban, az emulgeált cseppek felületén helyezkednek el. Itt azután a jelentős duzzadás és deaggregáció következtében már igen kis mennyiségben ($0,05 \text{ g}/100 \text{ cm}^3$ emulzió) alkalmazva is képesek megfelelő szilárdságu védőréteg kialakítására. Az organofilitás mértékének növekedésével a bentonitrészecskék egyre inkább az olajfázisba jutnak, ennek megfelelően nő az olajkiválás, tehát csökken az emulzióstabilitás. A legnagyobb eloszlási állandósággal rendelkező emulziót a 20 tömeg % CPCl-dal készült bentonit felhasználásával nyertem, ahol a bentonit részecs-

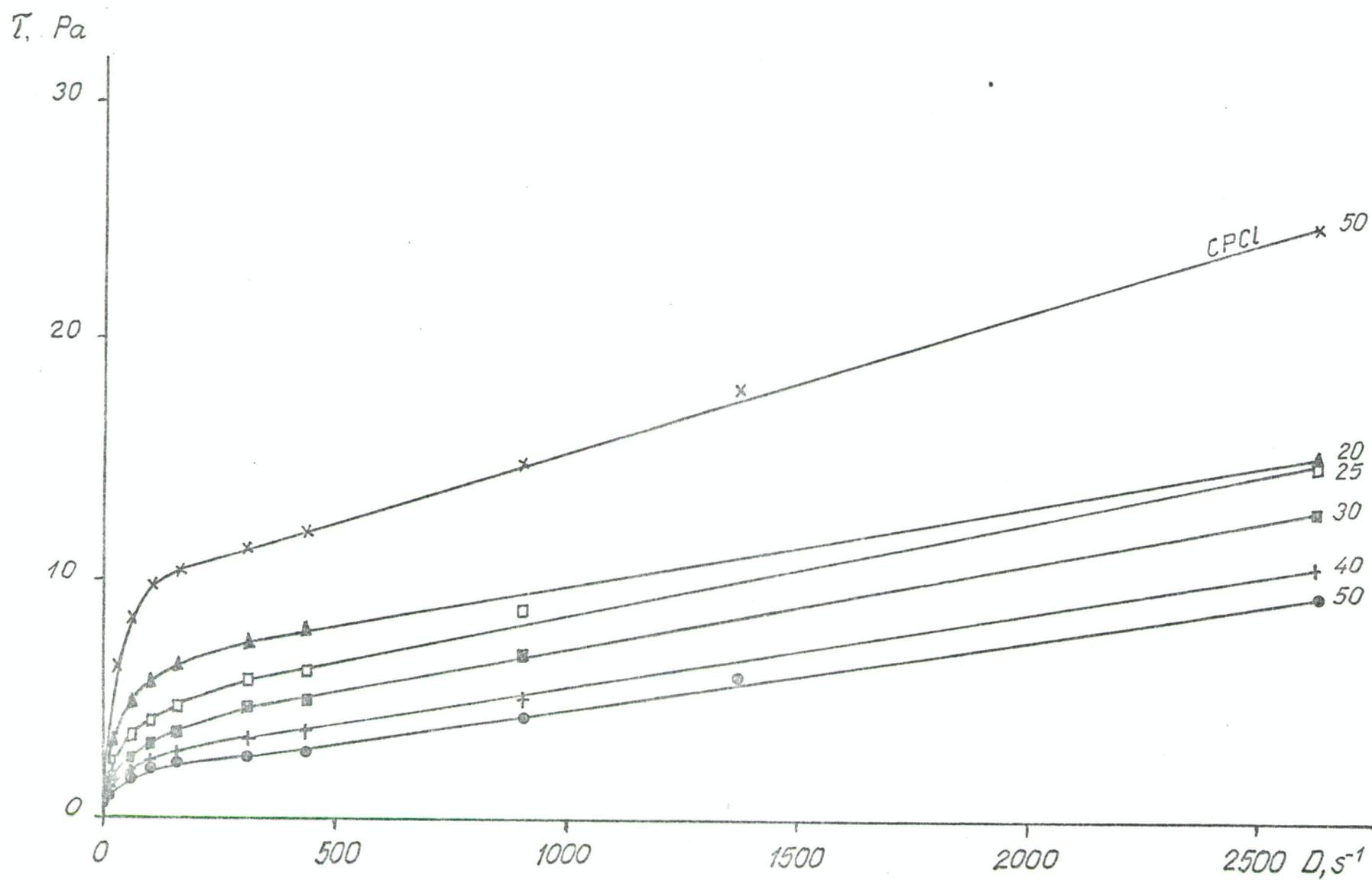
kék felületi fedettsége 66 %-os és a fajlagos felület is igen jelentős, $730 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$.

Lényegében hasonló jelenségek játszódnak le abban az esetben is, ha az alkalmazott organofilizált bentonit mennyisége az előbbinek husszorosa ($1,0 \text{ g}/100 \text{ cm}^3$ emulzió), azzal a különbséggel, hogy az olajfázisba jutó bentonitrészecskék mennyiségének növekedésével fokozatosan térbeli struktúra alakul ki, amely magába zárja az emulgeált vízcseppeket. Ugyanakkor nagy diszperzitásfokot, illetve eloszlási állandóságot is biztosít.

A módosított felületű bentonitok tehát a fémszappanokhoz hasonlóan (58, 87) egyfelől megfelelő szilárdsággal rendelkező védőréteg kialakításával, másfelől koherens térbeli struktúra létrehozásával stabilizálhatják az emulziókat. A koherens térbeli struktúra létrejötte esetén azonban kérdéses, hogy ezek a rendszerek a klasszikus értelemben vett emulzióknak tekinthetők-e.

Vizsgálataim szerint az emulziók jellege - az egészen kicsi felületi borítottságu bentonittal készített emulziótól eltekintve (ebben az esetben a bentonit mindössze 15 tömeg % CPCL-ot tartalmazott) - egyértelműen V/O, tehát a gázolaj képezi a diszperzióközeget.

Az ismertetett stabilitási mechanizmus alátámasztására megvizsgáltam az $1,0 \text{ g}/100 \text{ cm}^3$ emulzió oleofil bentonittal készült emulziók reológiai tulajdonságait is. Az erre vonatkozó vizsgálatok adatait a 3.8. ábrán tüntettem fel. Ezen az ábrán az egyes minták 25°C -on mért egyensúlyi folyásgörbéinek felszálló - a növekvő nyirási sebesség irányában mért - ágát ábrázoltam.



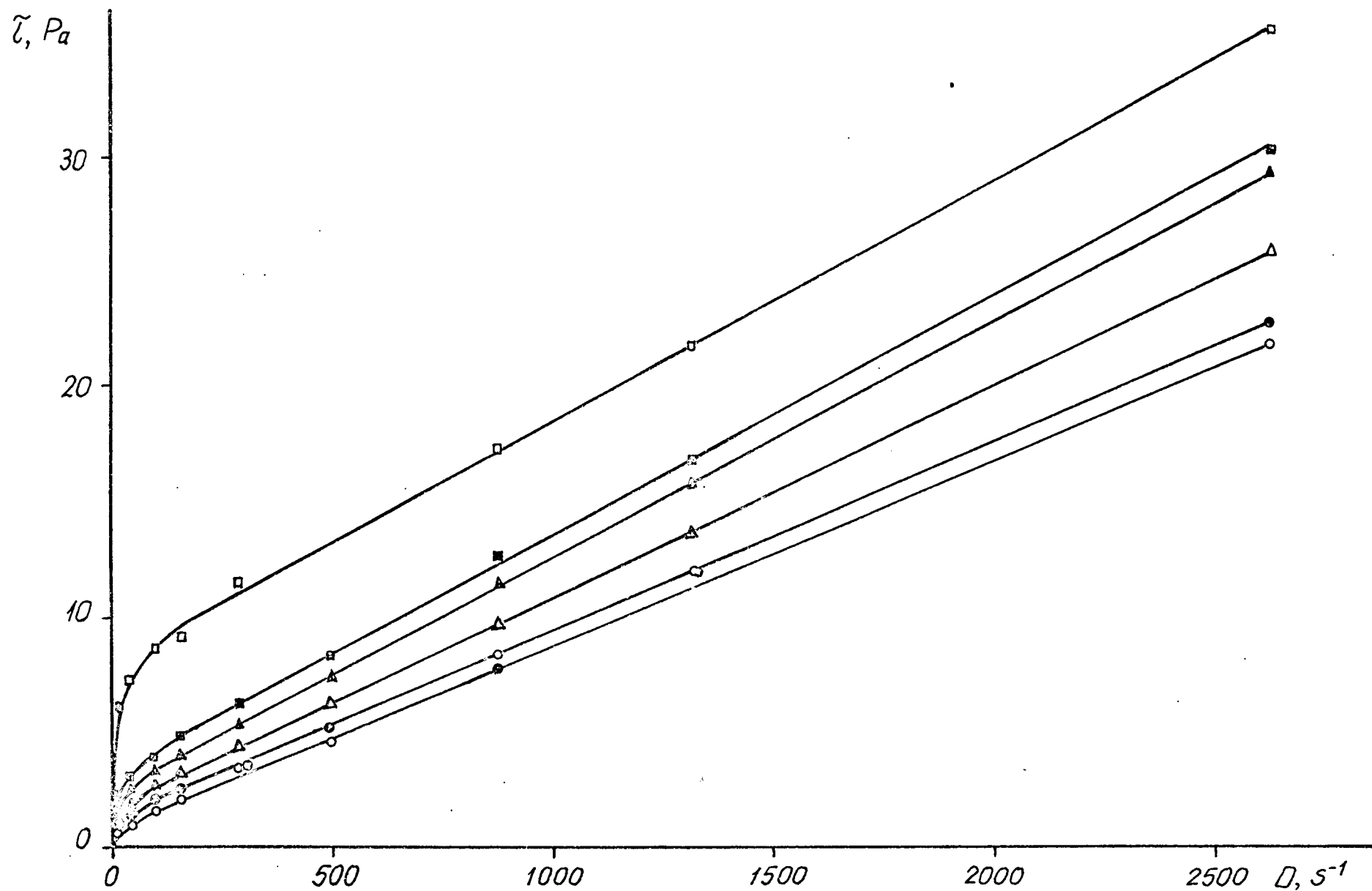
3.8. ábra

A bentonit oleofilitásának hatása az emulziók reológiai jellemzőire
(CPCI: tömeg %)

Ezen vizsgálataim, ill. az ábra adatai alapján is egyértelműen megállapítható, hogy a legnagyobb strukturaszilárdságu (vagyis a legnagyobb Bingham-féle folyáshatárral rendelkező) és plastikus viszkozitású emulziókat az aggregatív és eloszlási állandóság szempontjából is optimális 20 és 50 tömeg % CPCl-mennyiséggel készült bentonitok felhasználásával tudtam előállítani.

Az előzőekben leírtak mellett számos kísérleti adat alapján arra a következtetésre jutottam, hogy ki- zárólag az oleofil bentonit mennyiségének növelésével - függetlenül az oleofilitás mértékétől a fázisarány- tól, ill. az emulziók előállításának és vizsgálatának körülményeitől - az emulziók viszonylagos stabilitása növekszik. Ezen következtetés bizonyítására meghatároztam néhány emulzió reológiai jellemzőinek változását az alkalmazott oleofil bentonit mennyiségének függvényé- ben. A 3.9. ábrán példaként az 50 tömeg % CPCl-tartal- mu bentonittal stabilizált 30:70 fázisarányú viz-gáz- olaj emulziók 25 °C-on mért egyensúlyi folyásgörbé- nek felfelé ágát tüntettem fel. Az ábra adatai alap- ján megfigyelhető, hogy a strukturaszilárdságra jellem- ző Bingham-féle folyáshatár és plastikus viszkozitás fokozatosan növekszik az oleofil bentonit mennyiségével. Ez a növekedés 1,0 g/100 cm³ emulzió bentonitmennyiség felett válik jelentőssé.

Nemcsak az oleofilizált bentonit mennyiségének, hanem minőségének is meghatározó szerepe van az emul- ziók stabilitása szempontjából. Ebben az esetben ter- mészetesen nem annyira a felhasznált agyagásvány mi- nősége, hanem az alkalmazott oleofilizáló szervesanyag



3.9. ábra

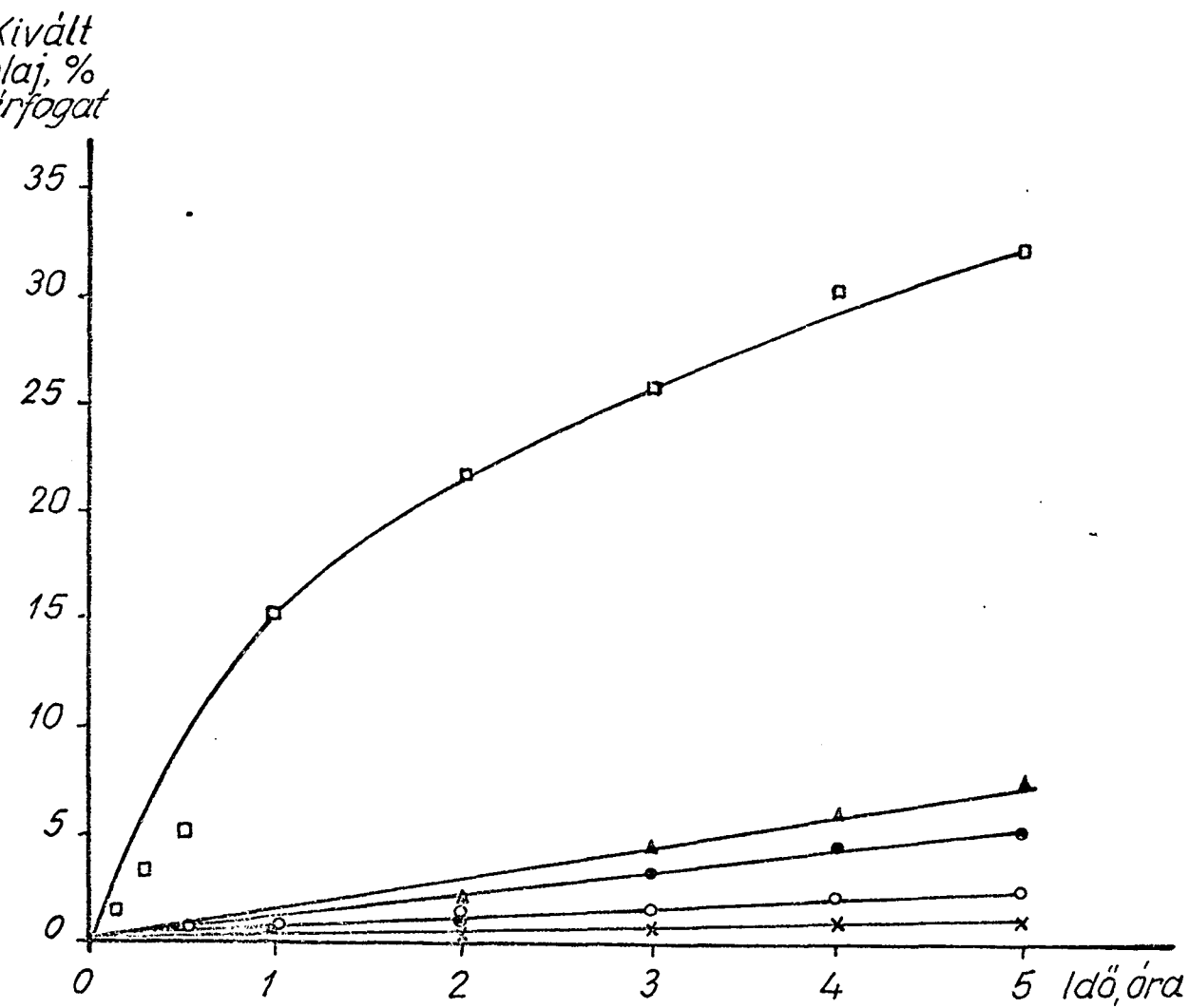
Az oleofil bentonit mennyiségének hatása az emulziók reológiai jellemzőire

(oleofil bentonit : —○— 0,15 ; —○— 0,25 ; —△— 0,5 ; —▲— 0,75 ; —■— 1 ; —□— 1,25 g/100 cm³ emulzió)

kémiai összetétele játszik döntő szerepet, hiszen ennek meghatározó szerepe van a felület polaritása és ezen keresztül természetesen az emulgeálóképesség szempontjából. Az elmondottak bizonyítására többféle, a kereskedelmi forgalomban kapható organofil agyagásvány azonos mennyiségével készítettem emulziókat és az idő függvényében vizsgáltam az emulzióból kivált olaj mennyiségét. A felhasznált organofil agyagásványok a következők voltak: Bentone-34, Bentone-27, Bentone-18, Geltone, Petrotone, Ivegell, Tyotix-55-M, Eredményeimet a 3.10. ábrán foglaltam össze. Az ábra adatai alapján megállapítható, hogy amíg Geltone-nál készült emulzióból 5 óra után 25 °C-on gyakorlatilag nem tapasztalható olajkiválás, addig a Bentone-18-al készült emulzió jelentős mennyiségű olajat engedett el. Sőt a Bentone-27-el stabilis emulzió egyáltalán nem volt készíthető, így ezt az ábrán nem is tudtam szerepeltetni.

Ez a sorozat egyben bizonyíték arra is, hogy az agyagásvány minőségénél a felhasznált szervesanyag kémiai összetétele és mennyisége sokkal lényegesebb szerepet játszik. Az ábrán bemutatott agyagásványok közül ugyanis a Petrotone organofilizált attapulgit, amelyet az általam elvégzett derivatográfiás vizsgálatok szerint feltehetően a Geltonenál azonos szervesanyaggal oleofilizáltak.

A Geltone ugyanakkor oleofilizált montmorillonit. Az agyagásványrész ezen jelentős különbsége ellenére emulgeáló hatásukban lényegesen kisebb különbség mutatkozik, mint pl. az azonos agyagásványból készült Bentone 34, Bentone-27 és Bentone-18 esetében.



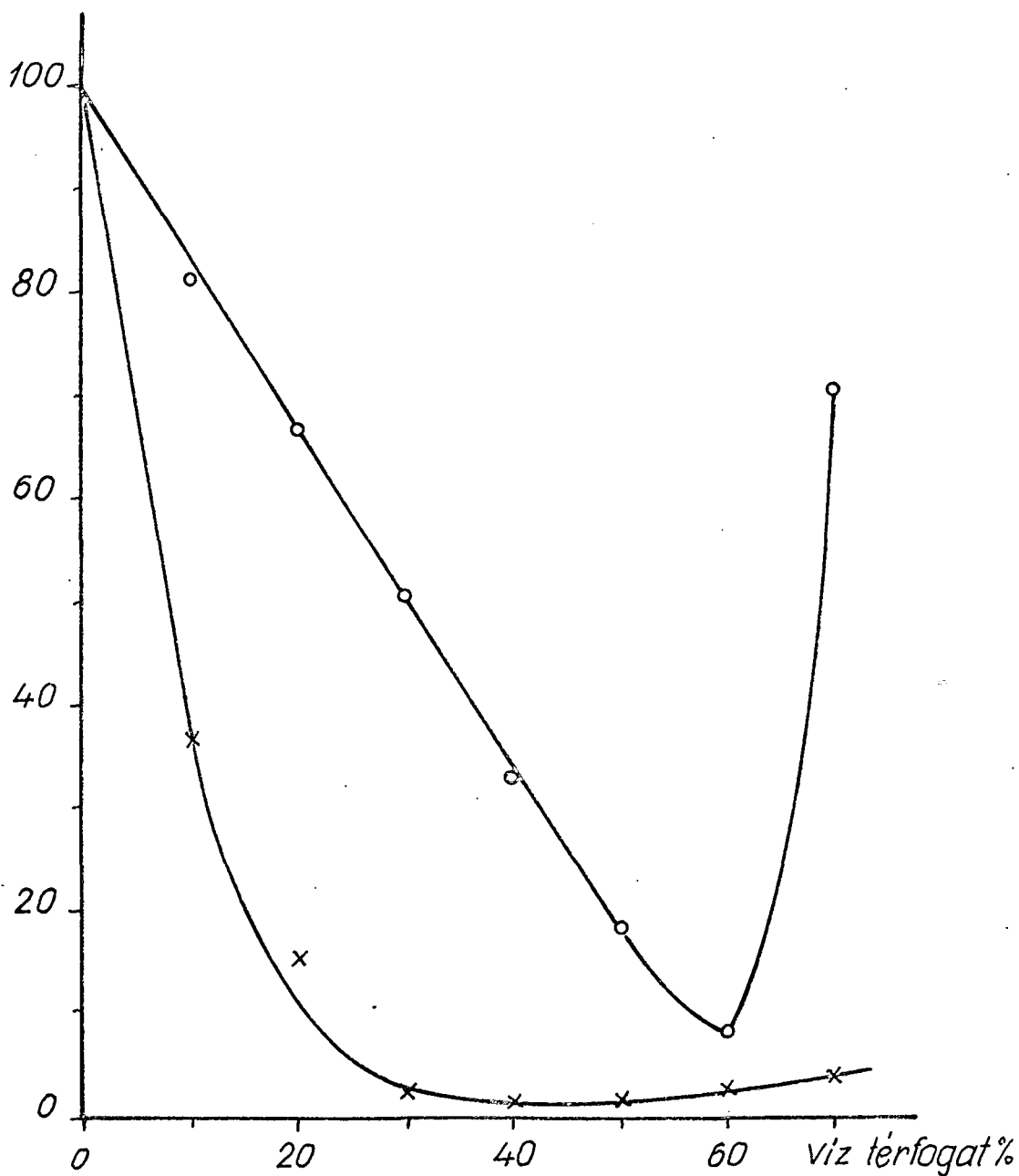
3.10. ábra Az organofil agyagásványok minőségének hatása az emulzióból történő olajkiválás sebességére

(organofil agyagásvány: —□— Benton-18
—▲— Petrotone; —●— Ivegel —○— Tyotix M-55
—x— Geltone)

3.5.2. Az emulzió fázisarányának hatása organofil bentonittal stabilizált emulziók stabilitására

Mivel vizsgálataim végső célja a gyakorlati célokra - nevezetesen furóiszapként - is alkalmas V/O emulziók stabilitását befolyásoló tényezők megismerése volt, meghatároztam az emulziók fázisarányának hatását az organofil bentonit tartalmu emulziók stabilitására is: Az irodalomban rendelkezésre álló adatok szerint az emulziók stabilitását és jellegét elsődlegesen az alkalmazott emulgeátor minősége és mennyisége határozza meg. A stabilitás szempontjából a fázisarányoknak - szélsőséges esetektől eltekintve - nem tulajdonítanak különleges jelentőséget. A furóiszapok előállítása, de különösen alkalmazása során azonban számolnunk kell azzal, hogy az eredetileg beállított fázisarányok szélsőséges határok között változhatnak, s ebben az esetben már befolyásolhatják a stabilitást, sőt az emulziók jellegét is. A fázisaránynak az organofilbentonit-tartalmu emulziók stabilitására gyakorolt hatására vonatkozó vizsgálataimat a 3.11. ábrán foglaltam össze. Ezen az ábrán az 50 tömeg % CPCl-tartalmu bentonittal készült emulziók viselkedését tüntettem fel változó fázisarány mellett - az előző vizsgálataimhoz hasonlóan - két különböző oleofil bentonit-koncentrációnál. Az emulziók stabilitását itt is az egy meghatározott idő után elkülönült olaj mennyiségével jellemeztem. Az ábra adatai alapján jól megfigyelhető, hogy mind az egészen kicsi - $0,05 \text{ g/100 cm}^3$ - mind az egészen nagy - $1,0 \text{ g/100 cm}^3$ emulzió-bentonitmennyiséggel stabilizált emulziók esetén a kivált olaj mennyisége minimumgörbe, tehát az emulzió stabilitása maximumgörbe szerint változik a vízmennyiség növekedésével.

Kivált
olaj térfogat %



3.11. ábra A fázistérfogat-arány hatása az emulziók

állandóságára (oleofil bentonit g/100 cm³ emulzió:

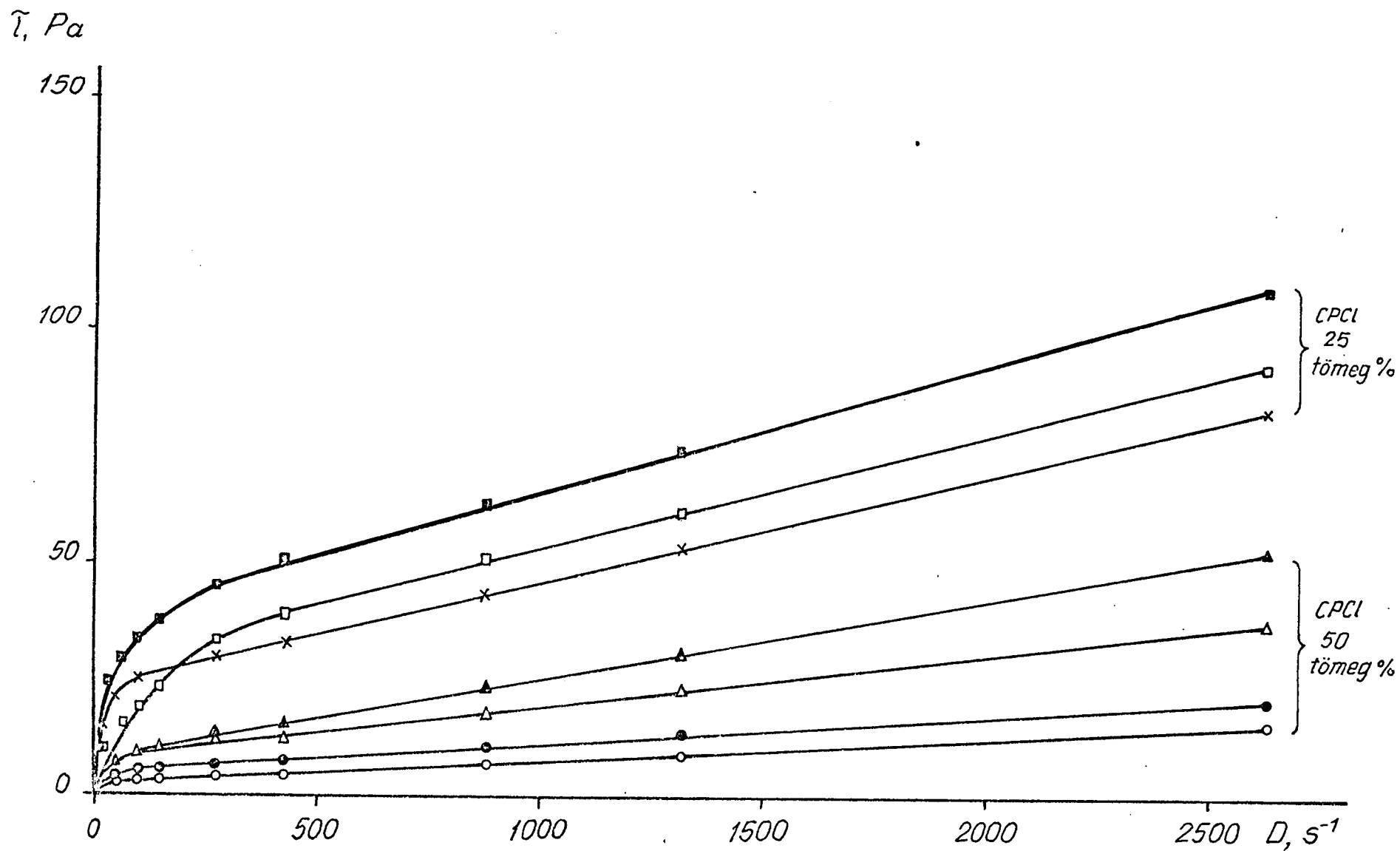
—○— 0,05 ; —x— 1,0)

Az emulziók 70:30 víz-olaj aránynál - különösen akkor, ha a stabilizáláshoz csak $0,05 \text{ g/100 cm}^3$ emulzió oleofil bentonitot alkalmaztam - már nem egyértelműen víz az olajban jellegűek. A rendszer az átcsapás előtti stádiumban van. A 80:20 víz-olaj aránnyal készült emulziók pedig már egyáltalán nem stabilisak, eloszlási állandóságuk minimális, a diszperz állapot percek alatt megszűnik. Nagyobb bentonitmennyiség esetén a változások hasonlóak, de már nem ennyire szembetűnőek. Ez a körülmény szintén azt bizonyítja, hogy a szilárd emulgeátorrészek és a diszpergált vízcseppek által kialakított koherens struktúra lényeges tényező az emulziók állandósága szempontjából.

A diszpergált vízcseppek növekvő mennyisége és diszperzitásfoka - a szuszpenzió koncentrációjához hasonlóan - növeli az emulziók stabilitását. Ez a változás reológiai vizsgálatokkal is nyomon követhető. A szuszpenzióktól eltérően azonban az emulziók esetén az állandósággal párhuzamosan a reológiai jellemzők is jelentős csökkenést mutatnak, majd határesetben a viszkozitás mérhetetlenné válik. Ezt a változást szemléltettem a 3.12. ábrán ahol az 50 tömeg % CPCl- tartalmú bentonit $1,0 \text{ g/100 cm}^3$ emulzió mennyiségével készült, különböző fázisarányú emulziók 25°C -on mért folyásgörbéinek felszálló ágait tüntettem fel.

Az ábra adatai alapján az is megállapítható, hogy a legnagyobb Bingham-féle folyáshatárral és plastikus viszkozitással rendelkező emulziók az adott oleofil bentonit esetén 60:40 víz-gázolaj aránnyal állíthatók elő.

A reológiai szempontból optimális fázisarány az alkalmazott bentonit oleofilitása mértékének csökkenésével



3.12. ábra

A fázistérfogat-arány hatása az emulziók reológiai jellemzőire

(gázolaj/víz : —○— 90:10; —●— 80:20; —△— 70:30; —▲— 60:40;
—□— 50:50; —■— 40:60; —x— 30:70):

kismértékben a kisebb víztartalmu rendszerek felé tolódik el. Így pl., ha 25 tömeg % CPCl tartalmu bentonittal készítünk emulziókat akkor az 50:50 fázisarányu a legstabilisabb, ennek a legnagyobb a folyáshatára és a plasztikus viszkozitása is (3.12.ábra).

3.6. Organikus közegű szuszpenziók, ill. összetett diszperz rendszerek (szuszpoemulziók)

Az előző fejezetben már utaltam rá, hogy abban az esetben, ha az organofil bentonitot víztartalmu rendszerekben nem csak kis koncentrációban, mint Pickering emulgeátort alkalmazom, hanem strukturaképző adalékként is felhasználom, akkor bonyolultabb diszperz rendszer alakul ki.

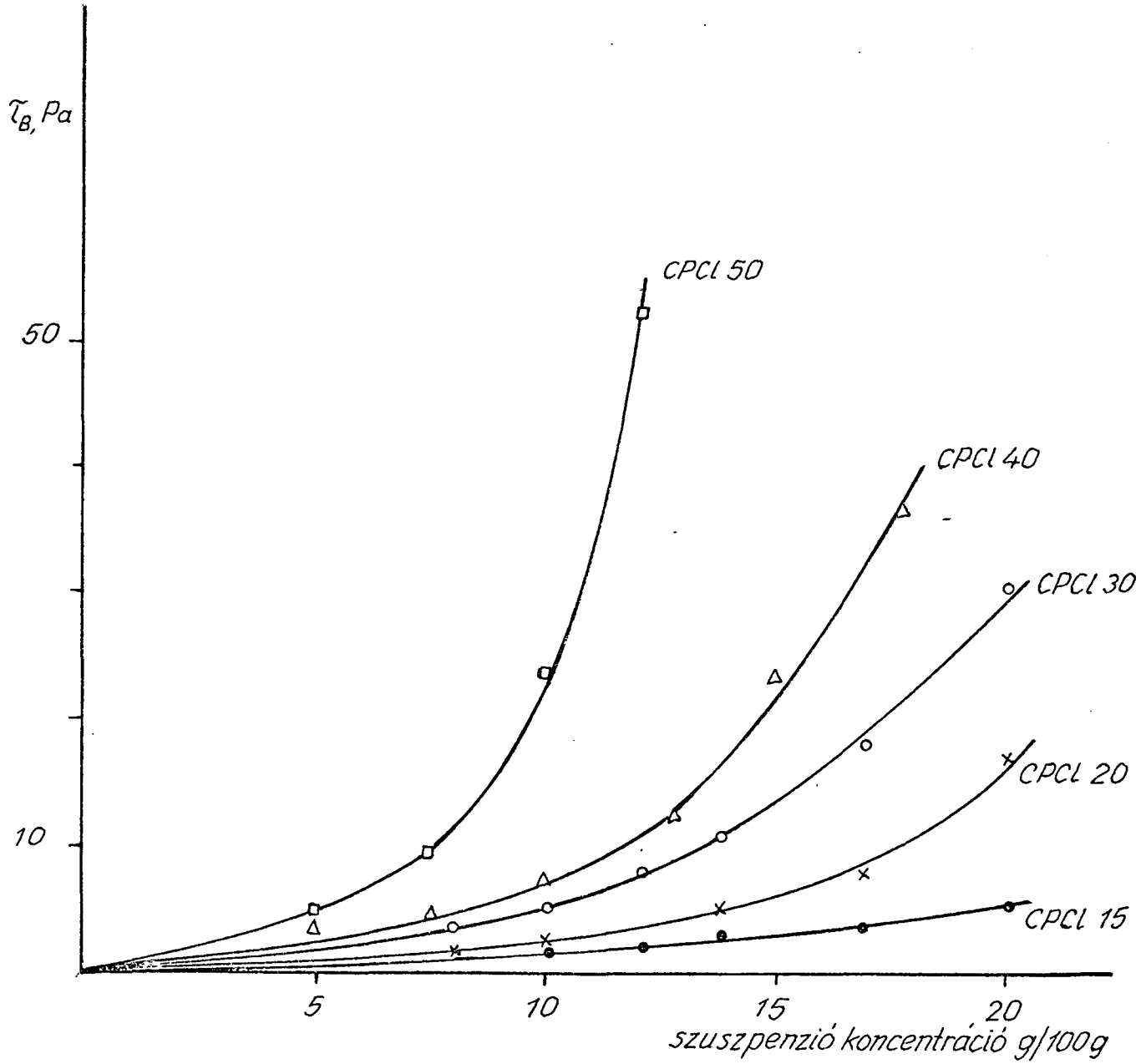
Az organofil bentonitot nagyobb koncentrációban alkalmazva ugyanis az már nem csak az emulgeált vízcseppek és a diszperzióközeg közötti határfelületen halmozódik fel megfelelő stabilitásu védőréteget alkotva, hanem - jelentős duzzadása miatt - a diszperzióközegben koherens térbeli struktura kialakítására is képes, ily módon is stabilizálva az emulziót. Az így kialakuló összetett diszperz rendszer már nem tekinthető tisztán emulziónak, mivel a diszperz részt egyrészt az emulgeált vízcseppek, másrészt a szilárd organofil bentonit-részecskék képezik.

Az ilyen jellegű összetett diszperz rendszerek - amelyeket a technikai szakirodalom szuszpoemulzióknak nevez - tárgyalása előtt a két rendszer közötti különbségek jobb áttekinthetősége érdekében röviden foglalkozom a tisztán organikus közegű szuszpenziókkal is, kiemelve ebből a tárgykörből a diszperz rész organofilitásának hatását a szuszpenzió tulajdonságaira.

3.6.1. Organikus közegű szuszpenziók

A gyakorlati célokra is alkalmas emulziók, ill. szuszpenziók előállításánál nem csak Pickering emulgeátorként, hanem strukturaképző adalékként is ideális modellanyagnak bizonyult a megfelelő mértékben organofilizált bentonit. Az organofil bentonit szerkezetképző és reológiai sajátosságai ugyanis széles intervallumban változtathatók többek között az organofilizáló kationos tenzid relatív mennyiségével. Az organofilizáltság - oleofilitás - mértékének a bentonit emulzióstabilizáló tulajdonságára gyakorolt hatását az előzőekben már bemutattam. Kísérleteim során megvizsgáltam azt is, hogy a bentonit tisztán gázolajos közegű szuszpenzióinak tulajdonságai hogyan változnak az organofilitás mértékével. Kísérleti adataimat a 3.13. ábrán foglaltam össze. A 3.13. ábrán a különböző mértékben organofilizált bentonitok gázolajos szuszpenzióinak Bingham-féle folyáshatár-értékeit tüntettem fel a szuszpenziókoncentráció függvényében. Az egyes görbékhez írt számok - az előzőekhez hasonlóan - a bentonitra vitt kationos tenzid mennyiségére utalnak. Az ábra alapján megállapítható, hogy a tenzid relatív mennyiségének a növelésével a reológia módszerével vizsgálható koherens struktúra egyre kisebb szuszpenziókoncentrációk felé tolódik el. A strukturaszilárdságra jellemző folyáshatár ugyanakkor egyre meredekebb függvénymenet szerint változik a szuszpenziókoncentrációval.

Ez gyakorlati szempontból azt jelenti, hogy az optimális mértékben organofilizált bentonitból már viszonylag kis mennyiség - 8-10 g/100 g szuszpenzió - elegendő ahhoz, hogy kedvező reológiai tulajdonságokkal rendelkező olajos közegű rendszereket állíthassunk elő.



3.13 ábra Organofil bentonitok gázolajos szuszpenziói τ_B értékei
különböző tenzid mennyiségénél

A 3.13. ábrán látható meredek függvénymenet ugyanakkor azt is jelenti, hogy egyedül az organofil bentonit mennyiségének változtatásával meglehetősen szűkre korlátozódik az az intervallum, amelyen belül előállított rendszerek reológiai tulajdonságai a gyakorlati előírásoknak is megfelelnek. Így pl. az 50 g/100gCPCl-bentonit aránnyal készített organofil bentonit esetén - amelyet az optimális organofilizáltságú anyagnak tekinthetünk - az alkalmazható koncentráció intervalluma mindössze 8-10 g/100 g-ig terjed. Az ennél kisebb töménységű szuszpenziók strukturaszilárdsága még túl kicsi, a nagyobb töménységűek pedig a túl nagy Bingham-féle folyáshatár miatt öblítőfolyadékként már nem lennének felhasználhatók.

Egy adott diszperzióközegben természetesen az organofil bentonit szerkezetképzési sajátosságai nem csak az organofilizáló tenzid viszonylagos mennyiségének, hanem a tenzid kémiai összetételének is függvénye. Nem véletlen tehát, hogy a kereskedelmi forgalomban lévő különböző organofilbentonit-típusok különböző mértékben duzzadnak és dezagregálódnak gázolajban. Ezt támasztják alá a 3.5.1. fejezetben ismertetett, különböző típusú organofil bentonitokkal elvégzett emulzióstabilizálási vizsgálataim is.

3.6.2. Szuszpoemulziók

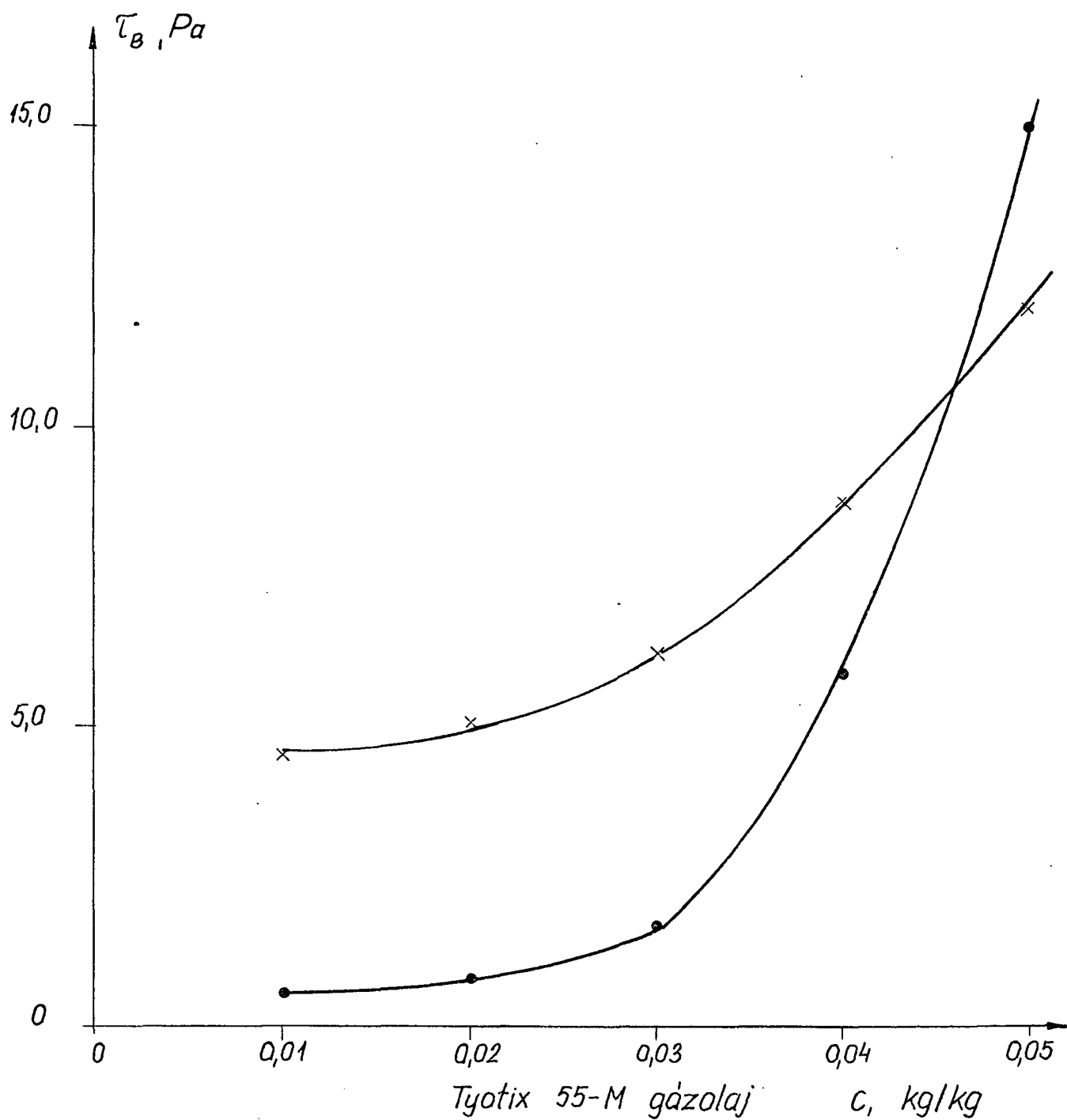
A furási gyakorlatban gyakori követelmény a kis szilárdanyag-tartalmu (kis sűrűségű) öblítőiszapok előállítása. Az ilyen rendszereknél a megfelelő strukturaszilárdság és plasztikus viszkozitás elérése jelent gondot. Ilyen esetben az organofil bentonitok strukturaszabályozó tulajdonságai mellett további lehetőséget kellett keresni. Ilyen lehetőséget jelent pl. tiszta gázolaj helyett az összetett diszperziós közeg alkalmazása.

Megvizsgáltam tehát azt is, hogy milyen változások következnek be az előző pontban tárgyalt szuszpenziók reológiai sajátásaiban, ha diszperziós közegként gázolaj helyett gázolajból készült, vele azonos térfogatú V/O jellegű emulziót alkalmazok. A szuszpenziók, ill. szuszpoemulziók előállítását és vizsgálatát párhuzamosan és azonos feltételek mellett végeztem.

A kísérletsorozatomban alkalmazott V/O jellegű emulzió összetétele a következő volt: 40 cm^3 víz 30 g Ca(OH)_2 , 160 cm^3 gázolaj $3,0 \text{ g}$ ipari vegyes zsírsav és $2,0 \text{ g}$ organofil bentonit (Tyotix 55-M).

A jobb áttekinthetőség érdekében az azonos minőségű és mennyiségű diszperz részt tartalmazó szuszpenziók és szuszpoemulziók reológiai jellemzőit egy ábrán tüntettem fel. A 3.14 ábra az organofil bentonit (Tyotix 55-M) gázolajos szuszpenzióira és szuszpoemulzióira a Bingham-féle folyáshatár koncentrációfüggését tünteti fel.

Az ábrából megállapítható, hogy míg kis organofil-bentonit-tartalom esetén a szuszpoemulziók Bingham-féle folyáshatára lényegesen nagyobb, mint a vízmentes rendszereké, addig a nagyobb mennyiségű organofil bentonitot tartalmazó rendszerekben már a szuszpenzióknak van nagyobb strukturaszilárdsága. Abban az esetben tehát, amikor kis sűrűségű, kis szilárdanyag tartalmu rendszer előállítása a feladat, diszperziós közegként gázolaj helyett célszerűbb nagyobb mennyiségű - 30-50 térfogat % - vizet is tartalmazó V/O típusu emulziót alkalmazni. A sűrűség, ill. a szilárdanyag tartalom növekedésével a viztartalom fokozatosan csökkenthető.



3.14 ábra

Organofil bentonit – szuszpenziók (•) és szuszpoemulziók (x)
Bingham féle folyáshatárának koncentrációfüggése

Az összetett diszperz rendszer alkalmazásával tehát a gázolajos közegű rendszerek sajátosságai még szélesebb határok között szabályozhatók. Ezen kísérleti eredmények jól hasznosíthatók a bevezetőben már említett, nagymélységű furások lemélyítésére alkalmas invertemulziós furóiszap előállításánál. A gyakorlati célokra alkalmas rendszerek előállításánál ugyanis az is követelmény, hogy a reológiai tulajdonságok jelentős sűrűségváltozás esetén is lehetőség szerint csak kismértékben változzanak.

ÖSSZEFOGLALÁS

Jelen munkám során a V/O típusu emulziók stabilitását meghatározó néhány elméleti és gyakorlati tényező vizsgálatával végső célom az volt, hogy közelebb kerüljek egy, a hazai mélyfurási ipar fontos problémájának megoldását elősegítő feladat, a hazai invert emulziós furóiszap előállításához. Eredményeim röviden a következőkben összegezhetők:

1. Vizsgáltam különböző módon elkészített alkáliföldfém-szappanokkal előállítható V/O típusu emulziók stabilitását. Megállapítottam, hogy különösen stabil V/O emulziót nyerek abban az esetben, ha emulgeátorként nem kész alkáliföldfém-szappant alkalmazok, hanem a fémszappan az emulzió előállítása során a viz/olaj határfelületen keletkezik. Ezt úgy értem el, hogy az olajfázisban zsírsavat a vízfázisban pedig kalcium-hidroxidot oldottam. Kimutattam, hogy az emulgeálás során a viz/olaj határfelületen szinte pillanatszerűen Ca-szappan képződik. Ez - feltehetően ideális orientáltsága és szolvatáltsága révén - nagymértékű stabilitást biztosít a rendszernek. Az általam alkalmazott emulgeálási módszer jelentős előnye, hogy a szappanképződési reakció csak a két fázis határfelületén játszódik le, így a különálló fázisokban az emulgeátor komponenseiből megfelelő tartalékokat képezhetünk. Így ha az emulzióban ismételt mechanikai hatásra további emulgeálódás megy végbe és új határfelület jön létre - amire pl. furóiszapként alkalmazva felétlenül számítani kell - a pillanatszerűen képződő kalciumszappan stabilizálja a keletkező diszperz részt.

2. Az emulgeálás módja mellett a felhasznált zsirsavak minőségének is hatása van az emulziók stabilitására. Különböző szénlánc-hosszúságú zsirsavakkal készített V/O típusú emulziók vizsgálata alapján megállapítottam, hogy az emulziók stabilitása az alkalmazott zsírsav szénlánc-hosszáinak növekedésével jelentős mértékben növekedik. Gyakorlati célokra - nevezetesen furóiszap készítéséhez - azok a zsirsavak a legalkalmasabbak, amelyek szénláncukban 17-21 szénatomot tartalmaznak.
3. Gyakorlati célokra használt V/O típusú emulzióknál a víz és olaj fázistérfogat-arányának széles határok között kell változnia. Vizsgáltam ezért a fázistérfogat arány hatását az emulziók stabilitására. Megállapítottam, hogy az általam vizsgált határok között a víz térfogatarányának növekedésével csökkent az olajkiválás sebessége, azaz az emulziók látszólagos stabilitása növekedett.
4. Az emulziók stabilitására hatással van az alkalmazott emulgeátor - jelen esetben a Ca-szappan - mennyisége is. A vizsgálataim során megfigyelt változásokból arra lehetett következtetni, hogy a zsírsav-kalciumszappan tartalmu emulziókat elsődlegesen nem a vízcseppek felületén kialakuló adszorpciós védőréteg stabilizálja, hanem a rendszerben létrejövő koherens szappanszerkezet gátolja a tiszta fázisok különválását.
5. A csak Ca-szappanokkal stabilizált emulziók öblítőiszapként még nem használhatók. A stabilitás fokozására, megvizsgáltam a különböző mértékben organofilizált bentonitoknak a V/O emulziókra gyakorolt hatását is. Megállapítottam, hogy a stabilizátorként felhasznált bentonit organofilitásának és mennyiségének cél-

szerű megválasztásával a Ca-szappanokkal stabilizált emulziók stabilitása tovább növelhető. A vizsgálatok eredményéből arra lehet következtetni, hogy az organofil bentonitok a fémszappanokhoz hasonlóan nemcsak határfelületi védőréteggel, hanem a diszperzió közegben kialakuló koherens szerkezet kialakulásával stabilizálhatják az emulziókat.

6. Gyakorlati célokra felhasználható rendszereknél a stabilitás mellett a reológiai tulajdonságok széles határok közötti változtathatósága is fontos kritérium. Megállapítottam, hogy a V/O típusu emulziók alkalmazása ilyen szempontból is előnyös. Abban az esetben ugyanis, ha diszperziós közegként tiszta gázolaj helyett vele azonos térfogatú V/O típusu emulziót alkalmazok, kis szilárdanyag-tartalom esetén is biztosítani tudom az előnyös reológiai tulajdonságokat. Az ily módon létrejövő összetett diszper rendszerek - szuszpoemulziók - tehát a gyakorlati felhasználás szempontjából kedvezőbb sajátságokkal rendelkeznek, mint a tisztán olajos közegű szuszpenziók.

7. Munkámban ismertetett elméleti és gyakorlati vizsgálatok eredményei jelentős mértékben hozzájárultak a hazai invert emulziós furóiszap a TYOTIX márkanevű furóiszaprendszer kidolgozásához és gyakorlati megvalósításához. Az eljárásra tíz országban adtak szabadalmat. A hazai invert emulziós furóiszapot ezidig két olajipari furásnál alkalmazták eredményesen.

A gyakorlati megvalósítás során az iszap alját képező V/O emulziók előállításánál az "in situ" emulgeátorkészítési módszert alkalmaztuk. Az ily módon előállított emulziót az optimális organofilizáltsági fokú bentonittal stabilizáltuk, ill. további organofil-

bentonit-adagolással állítottuk be a furóiszapoknál megkívánt reológiai tulajdonságokat.

A vizsgált elvek alapján nemcsak a hazai invert emulziós iszap üzemi szintű előállítása volt megvalósítható, hanem megoldható volt az országban lévő nagymennyiségű, már használhatatlan, import invert-emulziós iszap feljavítása és használhatóvá tétele is, import anyagok felhasználása nélkül.

Ez a megoldás 1982-ben egyetlen olajipari furás esetén 1 Mft importmegtakarítást eredményezett. Emellett a TYOTIX iszaprendszer szélesebb körű bevezetésével a nyugati kereskedelmi forgalomból beszerezhető iszapkomponensek importjára fordított dollárösszeg - amely egy átlagos mélyfurásnál hozzávetőlegesen 100 000 dollár - teljes egészében megtakarítható.

I R O D A L O M

1. Dr. Alliquander Ö.: Mélyfurás
Műszaki Könyvkiadó Bp. 1968
2. Rogers, W.F.: Composition, and properties oil well
drilling fluids. Gulf Publ. Co. Houston,
Texas 1963
3. K.F. Pausz: Burovüe Rasztvorü. Nedra, Moszkva 1973.
4. Les Fluides de Forage. Publications de L'
institute Francais du Petrole 1969
5. Dr. Alliquander Ö. - Gilicz B.: Kiegyensúlyozott furás I.
NIMDOK Bányászati Szakipari Tájékoztató,
Budapest 1972
6. Dr. Gráf, L.: Olajbányászati Kémia
Nehézipari Könyv és Folyóiratkiadó V. 1951.
7. Chenevert, M.E.: Shale hydratation mechanics
SPE preprint 240/1969
- 7/a. Molnár, J. - Vincze, J.: A magyarországi omlékony kőzetek
vizsgálatával kapcsolatos laboratóriumi
és iszaptechnológiai tapasztalatok.
VII. Geokémiai Konferencia Bp. 1975. p.
167-179.
8. Chenevert, M.E.: Shale control with balanced-activity
oil continuous mud. J. Pet. Techn. 12.
1309-16/1970/
9. Weintritt, D.J.: Stabilized oil mud deep hot wells
Pet. Eng. 368 /1966/

10. Gray, G.B. - Grioni, S.: Varied applications of invert emulsions muds. J. Pet. Techn. 3 261-6/1969/
11. Dr. Gráf, L.: Olajbázisu iszapok és alkalmazásuk. Bányászati Lapok 1,2,3 /1951/
- 11/a. Molnár, J.: Einige theoretische und praktische probleme der Herstellung von Spülungen "umgekehrten Emulsion". VI. Geochem. Konferenc. 1970. Krakow
12. Miller, G.: Oil-base drilling fluids. 3 th World Petr. Cong. Sect. II. The Hague, 1951
13. : Black Magic Oil Base, Inc. Handbook. Huston, Texas 1969.
14. Magcobar Drilling fluid engineering manual. Houston, Texas 1972
15. Baroid mud technology handbook. Houston, Texas 1965
16. Methven, N.E. - Baumann, R.: Performance of oil mud at high temperatures. SPEA preprint 3743 1972.
17. Becher, P.: Emulziók. Műszaki Könyvkiadó Budapest 1965.
18. Clayton, W.: The theory of emulsions and their technical treatment 5. kiadás 1954. London 1. old. /idézet F. Selmitől/

19. Sutheim, G.M.: Emulsion Technology 2. Kiad. Chem. Publ. Co. Brooklyn 1946
20. Wolfram, E.: Kolloidika II/2 Tankönyvkiadó Budapest 1968.
- 20/a. Wolfram, E.: Kolloidika I. Tankönyvkiadó Budapest 1968.
21. Ostwald, Wo. : Kolloid Z. 6., 103 /1970/10., 64. /1910/
22. Partington, J.R.: Advanced Treatise on Physical Chem. Longmans and Green Co. London /1951/
23. Antonoff, G.: J. Chim. Phys. 5., 320 /1907/
24. Sherman, P.: Emulsion Science Academic Press, London /1968/
25. Harkins, W.D.: The Physical Chemistry of Surface Films. Reinhold Publ. Co. New York 1962.
26. Winsor, P.A.: Solvent Properties of Amphiphilic Compounds. Butterworth Sci. Publ. London /1954/
27. Mc Bain-Ford-Wilson: Kolloid Z. 78.1. /1937/
28. Fischer-Gans: Ann. N.Y. Acad. Sci. 49., 371 /1964/
29. Buzágh, A.: Kolloidika I. Akadémiai Kiadó Budapest, 1951.
30. Adam, N.K.: The Physics and Chemistry of Surfaces Oxford University Press, London.
31. Bancroft, W.D.: J. Phys. Chem. 17., 501 /1913/

32. Bancroft, W.D.-Tucker: J. Phys. Chem. 31., 1681 /1927/
33. Buzágh, A.: Kolloidika II/1 Akadémiai Kiadó Bp. /1952/
34. Schulman-Friend: Kolloid Z. 115., 67 /1949/
35. Kremnev-Soskin: Kolloid Z. 9., /1947/
36. Alexander-Johnson: Colloid Science. Oxford University Press /1949/
37. Verwey-Overbeek: Theory of the Stability of Lyophobic Colloids Elsevier Publ. Co. N.Y. 1948.
38. Muherjee-Srivastava: Kolloid Z. 147., 146 /1956/
39. Sherman, P.: Emulsion Science New York, Academic Sci. 1968.
40. Guttinger, R.: Seifen-Oele-Fette-Wachse, 98, 148 /1972/
41. Mittal, K.: J. Soc. Cosm. Chem., 22., 315/1971/
42. Becher, P.: J. Soc. Cosm. Chem., 24., 213/1973/
43. Mitsui, T.- Nakamura, S.: Kolloid Z., Z. Polym., 250., 227 /1972/
44. Izmailova, V.W.: Poverh. Javlenija Polim., 35 /1971/
45. Koretskij, A.F.-Glogoleva, G.M.: Izv. Sib.Otd.Akad.Nauk Sz.Sz.Sz.R. Ser.Himi Nauk, 26., 1972.
46. Sant, R.: Agrenologie, 12., 87. /1971/
47. Sant, R.: Agrenologie, 12., 171. /1971/
48. Marloud, J.S., Mulley, B.A.: J. Pharm. Pharmacol., 24., 729/1972/

49. Pordnisev, G.N.-Petrov, A.A.Gos. Nauk. Iszled.Projekt.
Inst.Neft.Promis. 214 /1971/
50. Tertik, L.J.,Kabis, G.M., Ul'berg, Z.R.: Kolloid Z. 34.,
809 1972
51. Becher, P.: J. Kolloid Interface Sci., 38, 291 /1972/
52. Boyol, J., Parkinson, C., Cherman, P.: J. Kolloid Inter-
face Sci. 41, 359/1972
53. Parkinson, C., Sherman, P.: J. Kolloid Interface Sci.41.,
328 1972
54. Dispersion of Powders in Liquids. Ed. Parfitt, G.D.
Elsevier, Amsterdam, 1969.
55. 3, 017, 350; 3, 189, 587; 3, 382, 198 U.S. szabadalmak
56. Farber, R.: Suspoemulsionen - eine neue umwelt-
freundliche Anwendungsform von Bioxid-
Wirkstoffen VII. Mezsdunarodnűj
Kongress po poverhnosztnoaktivnűm
vescsesztvam.
Moszkva, 1976.
57. Andor, J.-Balázs,J.-Feldman, Sz.: Acta Phys et. Chem.
Szeged, 20. 157 /1974/
58. Andor, J.- Balázs,J.-Molnár, J.-Várkonyi,B.:
Kőolaj és Földgáz 12. 33-37 /1979/
59. Bayrov, A.A.: Kolloidnűj Zsurnal 486 /1968/
60. Scsegolev, G.G.-Trapeznikov, A.A.-Taraszenko, V.V.:
Kolloidnűj Zsurnal, 322 /1973

61. Fehér olajbázisu és/vagy invert emulziós furóiszap, valamint eljárás azok előállítására 167060 sz. magyar szabadalom /1972/.
62. Molnár, J.-Balázs, J.- Szántó, F. Geochem'76 VII. GI 33-34. Brno
63. Balázs, J.- Molnár, J.- Szántó, F.- Várkonyi, B.:
Diszperznüje szisztemü v burenii, Naukova Dumka 97-99, Kiev /1977/
64. Reh binder, P.A.: Kolloidnűj Zs. 8 157 /1946/
65. Schulman, J.H.-Leja, J.-Trauns Faraday Soc. 50 598 /1954/
66. Taubman, A.B.- Koreckij, A.F.: Dokl. Akad. Nauk Sz. Sz. Sz. R. 120 126 /1958/ 124 358 /1959/
67. Prince, L.M.: J. Kolloid Interface Sci. 20. 216 /1969/
68. Krugljakov, P.M.- Koreckij, A.F.: Izv. Szib. Otd. AN, Sz. Sz. Sz. R. Szer, Him. Nauk 9 16 /1971/
69. Mukherjee, L.N.-Srivastava, S.N.: Kolloid Z. 162 10 /1959/
70. Mukherjee, L.N.-Barthwall, J.P.: Kolloid Z. 183 156 /1962/
71. Taubman, A.B.- Koreckij, A.F.: Uszpehi Kolloidnoj himii Moszkva, 1973. 225
72. Taubman, A.B.- Koreckij, A.F.: Kolloidnűj Zs. 20 676 /1958/

73. Taubman, A.B.- Koreckij, A.F.- Dokl. Akad. Nauk Sz. Sz. Sz. R.
226 1357 /1976/
74. Balázs, J.- Andor, J.- Szántó, F.: Kolorisztikai Értesítő 9-10, 230-299 /1975/
75. Kubik, C.- Gregor, M.- Mocikova, P.: Zbornik Prác SVST 97
/1968/
76. Gregor, M.- és társai: Chemický Promysl. 18/43/393/1968/
77. Sharma, M.K.: Ultracentrifugal Stability of oil in-oil emulsion.
Progress in Colloid and Polymer Sci.
Vol 63. /1978/ p. 75
78. Sharma, M.K.: The influence of dispersed phase volume and particle size distribution on the rheology of oil-in-oil emulsion.
Progress in Colloid and Polymer Sci, Vol 63 /1978/ p. 87.
79. Sharma, M.K.: Globule size distribution of oil-in-oil emulsion as a Function of initial surfactant concentration and emulsification time.
Progress in Coll. and Polymer Sci, Vol 63 /1978/ p. 90.
80. Matsumoto, S., Kita, V., Yonezawa, D.: J. Colloid Interface Sci. 57 353 /1976/
81. Davis, S.S., Burbage, A.S.: J. Colloid Interface Sci. 62 361. /1977/
82. Sheppard, E., Tchenrekdjian, N.: J. Colloid Interface Sci. 62 564 /1977/

83. Belugina, G.B., Zakieva, Sz.H., Konsztantyinova, V.V.,
Rehbinder, P.A.: Koll.Zs. 23 658 /1961/
84. Belugina, G.B., Zakieva, Sz.H., Rebbinder, P.A.,
Taubman, A.B.: Dokl. Akad.Nauk-Sz.Sz.Sz.R. 126
318 /1959/
85. Andor, J.A.- Balázs, J.,-Dékány, I.-Szántó, F.: Diszperznüe
szisztemü o. bureonii, Naukova Dumka,
Kiev /1977/ 96-97.
86. Andor, J.,-Balázs, J.-Dékány, I.-Molnár, J.-Szántó, F.:
Várkonyi, B.: Kőolaj- és Földgáz 12. 69-74 /1979/