

Kókuszszírsav-dietanolamid emulgeáló hatásának vizsgálata a keverés intenzitásának függvényében kőolaj-rétegvíz rendszer esetén

Investigation of the emulsifying effect of coconut fatty acid diethanolamide depending on mixing intensity in case of crude-brine system

HARTYÁNYI Máté¹, dr. NAGY Roland², dr. BARTHA László³, dr. PUSKÁS Sándor⁴

^{1 2 3}Pannon Egyetem; Mérnöki Kar; Bio-, Környezet- és Vegyészmérnöki Kutató Fejlesztő Központ; MOL Ásványolaj- és Széntechnológiai Intézeti Tanszék 8200 Veszprém Egyetem u. 10.

¹hartyanyi.mate@mk.uni-pannon.hu ²nroland@almos.uni-pannon.hu

³bartha@almos.uni-pannon.hu ⁴MOL Nyrt. Csoportszintű Olajipari Vegyi Anyagok és Technológiák H-6701 Szeged, Pf. 37 spuskas@mol.hu

ABSTRACT

Examination of the emulsifying effect during surfactant selection is one of the most widely used test methods. In this test method, the mixing technics of the phases is usually done by hand. In our work, we investigated the emulsifying effect of coconut fatty acid diethanolamide in a crude-brine system at different mixing intensities. The results of the dispersant emulsifying effect and the separation of the phases were also examined. Based on our results, the intensity of mixing significantly affects the stability of the emulsion.

KIVONAT

Az emulgeáló hatás vizsgálata a tenzid minősítés és szelekció során az egyik elterjedten alkalmazott vizsgálati módszer. Ez a vizsgálati módszer esetén a fázisok elegyítése általában kézzel történik. Munkánk során megvizsgáltuk a kókuszszírsav-dietanolamid emulgeáló hatását kőolaj-rétegvíz rendszerben különböző keverési intenzitás esetén. Megvizsgáltuk az emulgeáló hatás eredményeket és a fázisok szeparálódását is. Eredményeink alapján a keverés intenzitása szignifikánsan befolyásolja a kialakuló emulzió stabilitását.

Kulcsszavak: tenzid szelekció, emulgeáló hatás, nemionos tenzid, keverés intenzitás, kőolaj-rétegvíz emulzió

1. BEVEZETÉS

Napjainkban az energiaigények és a különböző műanyagok iránti kereslet növekedésével a kőolaj iránti kereslet is nő, azonban a világ kőolajkészletei végesek [1]. Hagyományos (elsődleges és másodlagos) kőolajkitermelési módszerekkel a tárolókban lévő kőolaj jelentős része nem termelhető ki. A kőolajkihozatal és annak határfokának fokozására egyre elterjedtebbek az úgynevezett harmadlagos kitermelési módszerek, amelyek egyik változata a kémiai segédanyagok alkalmazása [2]. Ezen módszerek közé tartozik a különböző felületaktív anyagokat, vagy más néven, tenzideket/tenzid kompozíciókat felhasználó tenzides-polimeres elárasztás, amelyek fejlesztésénél elengedhetetlen az alkalmazott felületaktív anyagok hatékony szelekciója [3]. A tenzidek szelekciójának egyik fontos módszere az emulgeáló hatás vizsgálata [4;5]. A tenzidek emulgeáló hatásának vizsgálatára alkalmas vizsgálati módszer használata esetén az olajos és vizes fázis elegyítése gyakran kézzel történik és ebből következően a keverés intenzitása változhat az egyes mérések esetén [6]. Továbbá a keverés intenzitásának változásával az emulzióképzés közben a víz-olaj arány térképen (WOR map) az egyes emulzió típusokhoz tartozó tartományok arányai megváltozhatnak és ezáltal változhat a kialakuló emulzió típusa is [7].

Munkánk során célul tűztük ki, hogy megvizsgáljuk milyen összefüggés van egy általánosan használt nemionos tenzid a kókuszszírsav-dietanolamid (Coco-DEA) emulgeáló hatása és a víz/olaj fázisok keverésének intenzitása között. Ezen céljaink elérése érdekében vizsgáltuk mind a keverési idő, mind pedig a keverési sebesség változtatásának hatását az emulgeáló hatás eredményére. Mivel ezen vizsgálati módszer nem szabványosított az általunk vizsgált hőmérsékletre és keverési intenzitásra vonatkozóan, ezért megvizsgáltuk a módszer alkalmazhatóságát több keverési időtartam és keverési sebesség paraméter párosítás esetén. Ezen kívül megvizsgáltuk a keverés után kialakuló emulziós fázisok szeparálódásának folyamatát is.

2. FELHASZNÁLT ANYAGOK ÉS ESZKÖZÖK

Az emulgeáló hatás vizsgálatokhoz olajos fázisként algyői kőolajmezőről származó kőolajat, vizes fázisként pedig szintetikusán előállított rétegvizet alkalmaztunk, melyben a tenzidet oldottuk. Ezen két fluid fázis tulajdonságait a következő alfejezetekben mutatjuk be.

2.1. Felhasznált kőolaj fázis tulajdonságai

A vizsgálatokhoz olajos fázisként algyői kőolajmezőről származó kőolajat használtunk. Ezen kőolajminta fontosabb tulajdonságait az 1. táblázat foglalja össze.

A vizsgálatokhoz felhasznált ALG jelű kőolaj fontosabb tulajdonságai

1. táblázat

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

A táblázatban bemutatott értékek alapján a vizsgálatokhoz felhasznált ALG jelű kőolajat könnyű, paraffinos jellegű kőolajnak tekintettük.

2.2. Felhasznált vizes fázis tulajdonságai és előállítása

A vizsgálatokhoz vizes fázisként szintetikusán előállított rétegvizet használtunk, melynek só összetételéhez az algyői kőolajmező rétegvizét vettük alapul. A vizsgálatokhoz felhasznált rétegvíz előállításához szükséges sókat és azok mennyiségét a 2. táblázat foglalja össze.

A szintetikus rétegvíz előállításához felhasznált sók

2. táblázat

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

A rétegvíz előállításához a felhasznált sók mindegyike technikai minőségű, kristályvíz mentes só volt. A vizsgálatokhoz kókuszszársav-dietanolamidot (Coco-DEA) használtunk. A vizsgálatokhoz tenzidként Coco-DEA egy a nemionos tenzidek családjába tartozó zsírsav-amid típusú felületaktív anyagot használtunk. Kísérleti munkánk során felhasznált Coco-DEA jelű nemionos tenzis fontosabb tulajdonságait a 3. táblázat foglalja össze.

A vizsgálatokhoz használt Coco-DEA jelű nemionos tenzid főbb tulajdonságai

3. táblázat

Tulajdonság	Érték
Gyártó	Alpha Chemical
pH	5,5-7,5
Szín	világos sárga
Szabad zsírsav tartalom, %	max. 1,5

A felhasznált tenzidet az így elkészített szintetikus rétegvízben oldottuk 15 g/l koncentrációban.

2.3. A vizsgálatokhoz használt berendezés

A méréseket Green Lab gyártmányú ADEM típusú berendezéssel végeztük. A vizsgálatokhoz használt készülék az 1. ábrán látható.



1. ábra

A tenzid emulgeáló hatásának vizsgálatához használt ADEM készülék

A berendezés fontosabb paramétereit a 4. táblázat foglalja össze.

Az ADEM berendezés fontosabb tulajdonságai

4. táblázat

Tulajdonság	Értéke
Vizsgált minták száma	6 db
Keverő típusa	Lapátkeverő
Keverési sebesség	500-1600 fordulat/perc
Hő átadó közeg	Vízfürdő
Hőmérséklet tartomány	20-85°C
Hőmérséklet stabilitás	$\leq \pm 1^\circ\text{C}$
Szükséges minta mennyisége	80 ml
Eredmények kiértékelése	Automata/kézi

A kísérleti munkánk során a vizsgálati hőmérsékletet, a vizes, olajos és az emulziós fázisok arányát, valamint a vizsgálati időtartamát állandónak rögzítettük. Ezek az értékek hőmérséklet esetén 80°C, a fázisok aránya esetén 50-50 V/V% volt. A keverést követően a vizsgálat (szeparálódás) időtartama 1 óra volt. Ezen időtartam alatt a mintákat nem kevertettük, a fázisok szeparációja 80°C hőmérsékleten történt. A keverés sebességét 500 és 1500 fordulat/perc között változtattuk, míg a keverés időtartamát 5 és 600 másodperc között.

5. MÉRÉSI EREDMÉNYEK

A vizsgálatok megkezdése előtt ellenőriztük a módszer alkalmazhatóságát. Ehhez azonos keverési sebesség és keverési időtartam beállítások mellett ismételtetési vizsgálatot végeztünk el. Ennek eredményeit az 5. táblázat foglalja össze.

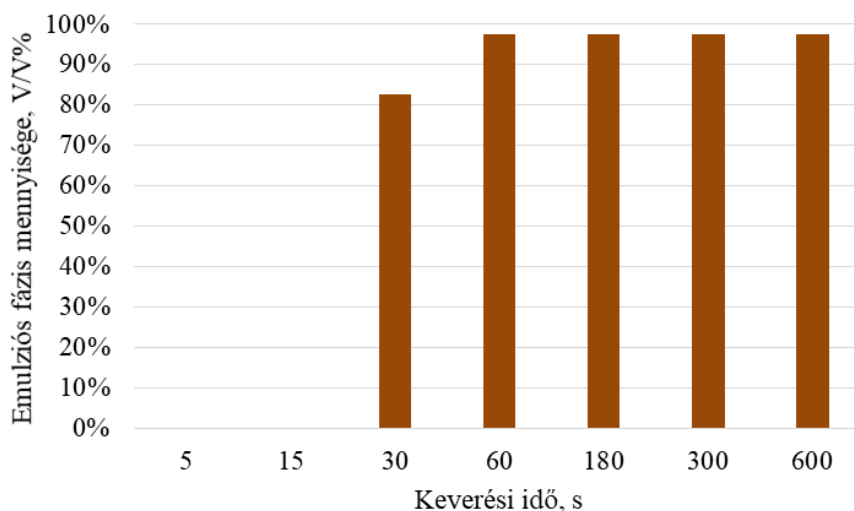
A vizsgálati módszer ismételtetőségének vizsgálata (emulziós fázisok térfogataránya, tf%) 5. táblázat

Mérés sorszáma	Fordulatszám: 500 fordulat/perc Keverési időtartam:	Fordulatszám: 1500 fordulat/perc Keverési időtartam:	Fordulatszám: 1500 fordulat/perc Keverési időtartam:
	60 s	60 s	5 s
1	86	99	30
2	85	100	27
3	84	100	35
4	84	97	29
5	82	99	28
Átlag	84	99	30
RSD%	1,48	1,22	3,11

A módszer ismételtetőségét a mérési adatok szűk tartományú szórása alapján alkalmasnak találtuk a vizsgálatok elvégzéséhez (RSD% <5%).

Ez után a tenzid emulgeáló képességét a keverési időtartamnak, majd a keverési sebességnek a változtatásával vizsgáltuk. Ezt követően elvégeztük a vizsgálatokat a teljes keverési idő × fordulatszám mátrixra és abban meghatározott tartományokban megvizsgáltuk a fázisok szeparálódásának időbeli változását is.

Először a keverési sebességet állandó, 750 fordulat/perc, értéknek rögzítettük és a keverési időt 5 s és 600 s között változtattuk. Az eredményeket a 2. ábrán foglaljuk össze.

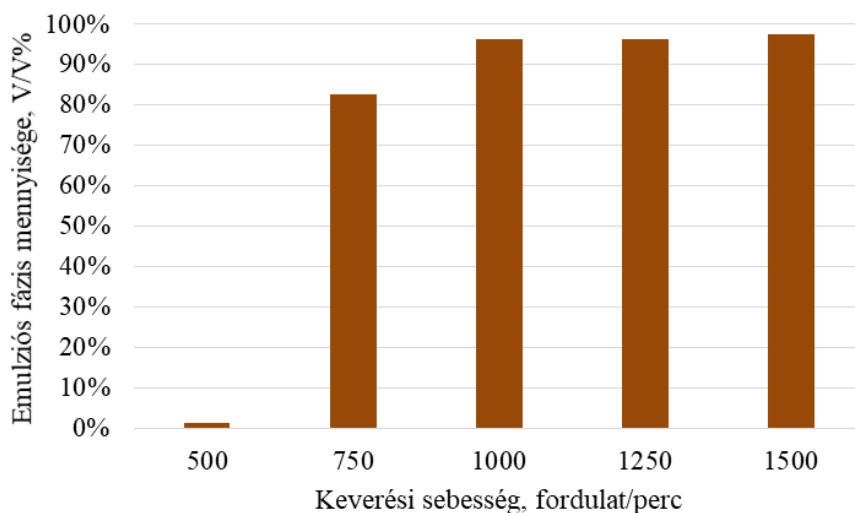


2. ábra

Emulziós fázisok térfogat százalékos mennyisége 1 óra ülepedési idő elteltével a keverés után, állandó 750 fordulat/perc sebességű keverés és különböző keverési idő esetén

5 és 15 másodperc időtartamú keverés esetén a vizsgált rendszer teljes fázis szeparációját tapasztaltunk. Ebben az esetben nem határoztunk meg emulziós fázist. A keverési idő növelésével azonban már nőtt az emulziós fázis mennyisége, azonban 95 % emulziós fázis felett a keverési idő növelése már nem eredményezett számottevő térfogat növekedést.

Vizsgálatainkat a keverési sebesség emulgeáló képességre gyakorolt hatásának vizsgálatával folytattuk. Ehhez a keverési időt állandónak választottuk (30 másodperc) és a keverés sebességét 500 és 1500 fordulat/perc között változtattuk. Az eredményeket a 3. ábrán szemléltetjük.



3. ábra

Emulziós fázisok térfogat százalékos mennyisége 1 óra ülepedési idő elteltével a keverés után, állandó 30 másodperc keverési időtartamú keverés és különböző keverési sebességek esetén

Kis fordulatszám esetén kis mennyiségű (1 V/V%) emulziós fázis keletkezését tapasztaltuk. A fordulatszám növelésével az emulziós fázis térfogataránya nőtt. Hasonlóan a keverési időhöz itt is 95 % térfogatarányú emulziós fázis felett a keverési sebesség növelése már nem okozott jelentős mennyiségi változást.

Ezután elvégeztük a vizsgálatokat az összes vizsgált fordulatszám és keverési idő párral. Ezeket az eredményeket a 6. táblázatban foglaljuk össze.

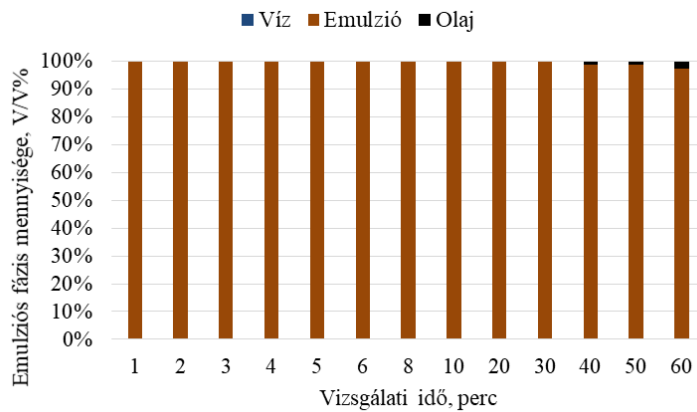
Emulziós fázis mennyiség (V/V%) 1 óra ülepedési idő elteltével különböző fordulatszám és keverési idő esetén.

6. táblázat

Keverési idő-tartam, s	Keverési sebesség, fordulat/perc				
	500	750	1000	1250	1500
	Emulziós fázis térfogataránya, tf%				
5	0	0	0	5	30
15	0	0	95	95	98
30	1	83	96	96	99
60	84	98	98	98	99
180	96	98	98	98	99
300	96	98	98	98	99
600	96	98	98	98	100

A mérési adatok szerinti tendencia a keverési időtartam és az emulgeáló hatás, valamint a keverési sebesség és az emulgeáló hatás között mindegyik mérési sorozatnál megfigyelhető volt. A fázisok szeparálódása szempontjából három csoport különböztethető meg, melyeket a 6. táblázatban is jelöltük. Ezek a következők voltak: kis keverési sebességre és/vagy időre jellemző rosszul emulgeáló tartomány (táblázatban dőlt betű), nagy keverési sebességre és/vagy keverési időre jellemző jól emulgeáló tartomány (normál betűtípus) és egy átmeneti tartomány (félkövér betűtípus), amit két esetben tapasztaltunk. A fázisok szeparálódásának folyamatát egy-egy példán keresztül mutatjuk be, azonban ezek a többi esetben is hasonlóan történtek.

A jól emulgeáló tartományban a keverést követően a kialakult emulziós fázisaránya kis mértékben csökkent, vagy nem változott. Egy óra tárolás után is >95 V/V% -os emulziós fázis volt megfigyelhető. A fázisok időbeli változását a keverés után a 4. ábrán szemléltetjük.

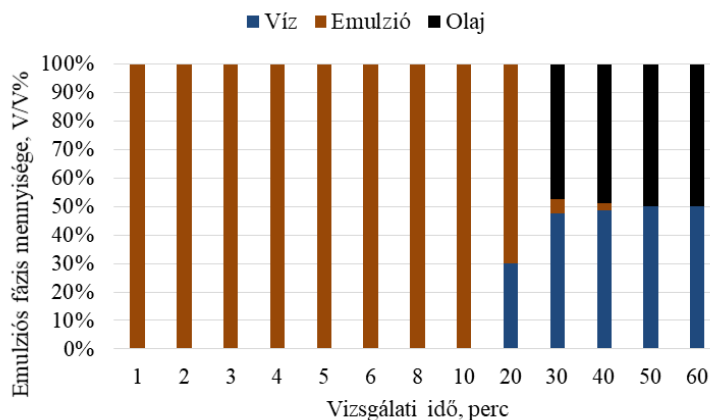


4. ábra

A fázisok térfogatarányának változása az egy órás ülepedési idő alatt az idő függvényében 60 másodperc időtartamú és 750 fordulat/perc keverési sebességű keverés után

A vizsgált ülepitő üvegcsőben tárolt minták esetén fél óra után tapasztaltuk az emulziós fázis mennyiségének csökkenését. A fázisok szeparálódása lassú és kis mennyiségű kőolaj kiválással kezdődött. Vizes fázis kiválását nem tapasztaltuk rendszerben.

A rosszul emulgeáló tartományban a keverés hatására kialakult emulziós fázis szeparálódásának megkezdődése után az emulziós fázis mennyiségének gyors csökkenését tapasztaltuk. Egy ilyen példát mutat be az 5. ábra.

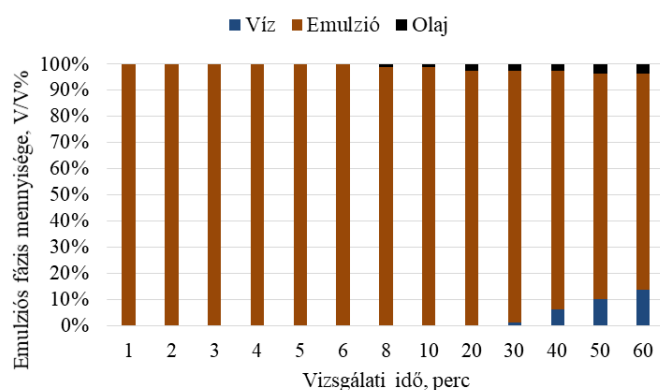


5. ábra

A fázisok térfogatarányának változása az egy órás ülepedési idő alatt az idő függvényében 15 másodperc időtartamú és 750 fordulat/perc keverési sebességű keverés után

Ezekben az esetben az emulziós fázis csökkenése vízkiválással kezdődött. A fázis szeparációt kezdetben az emulziós fázis mennyiségének fokozatos csökkenése és ezzel együtt a vizes fázis mennyiségének növekedése jellemezte. A vizsgálati idő előrehaladtával azt tapasztaltuk, hogy az emulziós fázis térfogataránya fokozatosan csökkent és ezzel együtt a vizes fázis térfogataránya nőtt. Ebben a fázisban a fázisok szeparálódása víz kiülepedéssel ment végbe és olajos fázis felúszását nem tapasztaltuk. Ez a folyamat addig folytatódott, amíg az emulzió víztartalma 20% alá nem csökkent. Ekkor az emulziós fázis térfogataránya hirtelen nagymértékben lecsökkent és ezzel együtt nagy térfogatarányú olajos felső és vizes alsó fázis szeparálódott el a középső emulziós fázistól. Ezt követően az emulziós fázis mennyisége tovább csökkent, azonban az emulzió olaj/víz aránya megközelítőleg 1 volt.

A fentiekben leírt szeparálódási folyamatokon kívül egy harmadik, átmeneti tartományt is meghatároztunk. Ezt a vizsgált fordulatszám-keverési időtartam párosítások közül két esetben tapasztaltuk (500 fordulat/perc-60 s és 750 fordulat/perc-30 s). Egy ilyen példát mutatunk be a 6. ábrán.



6. ábra

A fázisok térfogatarányának változása az egy órás ülepedési idő alatt az idő függvényében 30 másodperc időtartamú és 750 fordulat/perc keverési sebességű keverés után

Ebben az esetben a fázisok szeparálódása kis mennyiségű olajos fázis kiválásával kezdődött a jól emulgeáló tartományhoz hasonlóan. Az idő előrehaladtával azonban vízelválást is tapasztaltunk a vizsgált időintervallumban, ami a rosszul emulgeáló tartományra volt jellemző.

A kialakult emulziót összehasonlítva valós kőolajmezőről származó, más összetételű) termelvények emulziójával azt tapasztaltuk, hogy a jól emulgeáló tartományban keletkező emulziók hasonlítanak legjobban a valós kitermelési körülmények között keletkező emulzióhoz.

6. ÖSSZEFOGLALÁS

A harmadlagos kitermelésnél alkalmazott tenzidek emulgeáló hatásának vizsgálatára elerjedt laboratóriumi vizsgálati módszer esetén a kőolajos és vizes fázisok elegyítése kézi módszerrel történik. Ez több, szabványban nem egységesített, változó használatát jelenti. A szakirodalomban fellelhető információk és gyakorlati tapasztalatok alapján a keverés időtartama és sebessége befolyásolja a kialakuló emulziós fázis mennyiségét. Mivel ezen vizsgálati módszer nem szabványosított az általunk vizsgált hőmérsékletre és keverési intenzitásra, ezért megvizsgáltuk a módszer alkalmazhatóságát több keverési idő – keverési sebesség párosítás esetén és ezek alapján a vizsgálati módszerünket alkalmasnak találtuk a vizsgálatok folytatására. Munkánk során megvizsgáltuk a kókuszszírsav-dietanolamid emulgeáló hatását kőolaj-rétegvíz esetén és azt tapasztaltuk, hogy az emulgeáló hatás eredményeit egy óra után szignifikánsan befolyásolta mind a keverési sebesség, mind pedig a keverési idő. Továbbá a keverés intenzitása a fázisok szeparációjának folyamatát is befolyásolta. A kialakult emulziót összehasonlítva valós kőolajmezőről származó termelvények emulziójával azt tapasztaltuk, hogy a jól emulgeáló tartományban keletkező emulzió hasonlít legjobban a valós kitermelési körülmények között keletkező emulzióhoz.

7. IRODALOMJEGYZÉK

- [1] Rellegadla, S., Prajapat, G., & Agrawal, A., Polymers for enhanced oil recovery: fundamentals and selection criteria, Applied microbiology and biotechnology, Springer, 2017, 101(11), 4387-4402.
- [2] Green, D. W., & Willhite, G. P., Enhanced oil recovery, Henry L. Doherty Memorial Fund of AIME, Society of Petroleum Engineers, Richardson, 1998
- [3] Fink, J. Oil field chemicals. Elsevier, USA, 2003
- [4] Sheng, J. J. Modern chemical enhanced oil recovery: theory and practice. Gulf Professional Publishing, 2010
- [5] Kothencz. R., Nagy, R., Bartha, L., & Vágó, Á., Improvement of the Selection Method of Surfactants and Their Mixtures for Chemical Enhanced Oil Recovery, Chemical Engineering Communications, Taylor & Francis, 2017, 204(4), 440-444
- [6] Nagy, R., Sallai, R., Bartha, L., & Vágó, Á. (2015). Selection method of surfactants for chemical enhanced oil recovery. Advances in Chemical Engineering and Science, 5(02), 121.
- [7] Adams, F., Kabalnov, A. S., Petsev, D. N., Obey, T., Vincent, B., Kunieda, H., ... & Weers, J. G., Modern aspects of emulsion science. Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2007