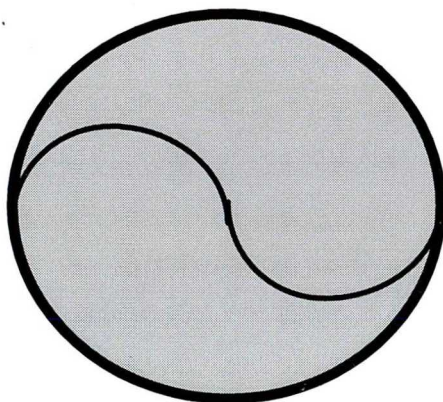


**Paraffinos kiválások határfelületi és kolloidkémiai
tulajdonságainak szerepe a kőolajemulziók
szerkezetképzésében**

Doktori értekezés

**Irta és a József Attila Tudományegyetem
Természettudományi Karához benyújtotta**

**Puskás Sándor
okl. olajmérnök**



Szeged, 1996.

Dolgozatomat a József Attila Tudományegyetem Kolloidkémiai Tanszékén készítettem Dr. Dékány Imre professzor úr vezetésével, akinek e helyen is köszönetet mondok, amiért ráirányította figyelmemet e kutatási területre.

Hálás köszönetemet fejezem ki Dr. Balázs János egyetemi adjunktus úrnak hasznos elméleti és gyakorlati útmutatásaiért, különösen azért, hogy az emulziókkal kapcsolatos kutatások területén mesterem lett. A laboratóriumi vizsgálatok sikeres elvégzéséhez nyújtott segítséget a Kolloidkémiai Tanszék munkatársainak külön megköszönöm.

Köszönetet mondok Pozsgai János és Udvardi Géza olajmérnök uraknak, akik lehetővé tették és segítették kutatásaimat és dolgozatom elkészítését, valamint a MOL RT-nél azon munkatársaimnak akik hozzájárultak a kísérleti munkák sikeréhez.

T a r t a l o m j e g y z é k

Bevezetés, célkitűzés	4
1. Irodalmi előzmények	6
1.1. A paraffinos kiválások keletkezésének mechanizmusa	6
1.2. A paraffinos kiválások szerepe a kőolajemulziók stabilitásában	18
1.3. Emulziók destabilizálása	21
1.4. A szénhidrogén diszperziók kolloid szerkezetének szerepe a kőolajtermelésben (rétegkezelés, gyűjtés, szeparálás, emulzióbontás, stb.)	23
2. Kísérleti anyagok	26
2.1. Kőolajminták és frakcióik	26
2.2. Paraffinos kiválások és frakcióik	27
2.3. Adalékanyagok, tenzidek	28
3. Kísérleti módszerek	29
3.1. Kőolajminták frakcionálása	29
3.2. Paraffinos kiválások frakcionálása	30
3.3. Emulziók előállításának és stabilitásának vizsgálata	31
3.4. Emulziók reológiai tulajdonságainak vizsgálata	31
3.5. Paraffint tartalmazó diszperz rendszerek vizsgálata	31
3.5.1. Optikai módszerek	31
3.5.2. Termálanalízis, DSC kalorimetria	32
3.5.3. Röntgendiffrakció	34
3.5.4. SAXS mérések	34
3.5.5. Mikrokalorimetria	35
3.5.6. Nagynyomású mintavételi technika	35
4. Eredmények és értékelésük	36
4.1. A frakcionálás eredményei, a frakciók fizikai és kolloidkémiai tulajdonságai	36

4.1.1. A kőolajminták frakcionálásának eredményei	36
4.1.2. Paraffinos kiválások dermedéspontja és frakcionálásuk eredményei	39
4.1.3. A hidrofób szilárd frakciók infravörös spektroszkópiai vizsgálatának eredménye	42
4.1.4. A paraffinos kiválások és frakcióik kolloidkémiai minősítése	43
4.1.4.1. Immerziós nedvesedés és entalpia változás alapján	43
4.1.4.2. Paraffinos kiválások és frakcióik minősítése transzmittancia mérések alapján	46
4.1.4.3. Paraffinos kiválások és frakcióik minősítése üledéktérfogat alapján	52
4.1.4.4. Paraffinos kiválások és frakcióik minősítése komplexitásuk alapján	54
4.1.4.5. Paraffinos kiválások és frakcióik minősítése UV-spektrofotometria mérések alapján	58
4.2. Folyadék-szilárd fázisátalakulás diszperz rendszerekben	61
4.2.1. Az adalékok hatása a paraffin kristályosodására, kiválására	61
4.2.2. Dermedési hőmérséklet- és entalpia változás a paraffinkiválás frakcióinak kölcsönhatása során	66
4.2.3. Röntgendiffrakciós és SAXS mérések eredményei	69
4.2.4. Fázisátalakulás hatása a diszperz rendszerek reológiai tulajdonságaira	78
4.3. A paraffinos kiválás frakcióinak szerepe az emulziók stabilitásában	89
4.4. Az adalékok szerepe az emulziók stabilitásában	96
4.5. A kisüzemi kísérletek eredményei	100
5. Összefoglalás	103
6. Irodalomjegyzék	105

Bevezetés, célkitűzés

A kőolajtermelés, előkészítés, szállítás és feldolgozás majdnem minden területén található emulziók. Mindegyik esetben az emulziók jelenléte és tulajdonságai meghatározhatják az adott ipari eljárás gazdasági és műszaki eredményességét. A kőolaj és a víz az olaj keletkezése és vándorlása folyamán szinte elválaszthatatlanul összetartoznak. Egyre több azon olajmezők száma, amelyekből a kutak a földgázzal és kőolajjal együtt, növekvő mennyiségű rétegvizet, szerves és szervetlen szilárd anyagot termelnek. [1,2]

A kőolajjal együtt, emulgeált formában kitermelt víz az összes termelvény 1-2 % -ától 70-75 % -áig terjedhet. Emellett a termelvény természetesen tartalmazhat szabad vizet is, melynek elkülönítése nem okoz különösebb gondot.

A kőolajjal kitermelt víz feltehetően diszkrét fázisként indul a felszínre mivel nem valószínű, hogy az olajtároló rétegekben, magas hőmérsékleten és nagy nyomáson emulzió formájában lenne jelen. Ha az emulzió az olaj keletkezése közben létre is jöhetett a geológiai idők alatt a rétegben, az olaj lassú mozgása alatt vagy a gravitáció hatására újra szét is vált. Az általánosan elfogadott nézet szerint a kitermelt kőolajemulziók kizárólag termelés közben képződhetnek. Az emulzióképződés már a rétegben az olajnak és a víznek a kútálp felé történő áramlása közben megkezdődhet, mivel megbomlik a geológiai idők alatt kialakult termodinamikai egyensúly. Az emulgeálódás tovább folytatódik felfelé áramlás közben a termelőcsőben, a kútfejen, ahol jelentős a turbulancia, a hőmérséklet- és nyomáscsökkenés. Ennek következtében már a kútfejen nagy stabilitású "víz az olajban" (v/o) emulziót találunk. Az emulzió képződése vagy a már képződött emulzió diszperzitásfokának növekedése a felszínen tovább folytatódhat a szállítóvezetékben és más technológiai berendezésben.

A keletkezett emulziók stabilitását és reológiai tulajdonságait ennek ellenére elsődlegesen nem az emulgeálódás körülményei, hanem a kőolajok természetes felületaktív komponensei, az aszfaltének, gyanták és nagy relatív moláris tömegű, szilárd halmazállapotú, felületaktív paraffinok határozzák meg [3 - 7]. Szerephez jutnak ezenkívül a tárolórétegből származó szervetlen szilárd részecskék is, melyek felületét a kőolaj felületaktív komponensei részlegesen oleofilizálták. A kőolaj aszfaltén- és gyantatartalma, a szilárd paraffinok kémiai összetételüktől, relatív mennyiségüktől, a hőmérséklet és nyomás viszonyoktól függően a kőolajban különböző halmazállapotban és eloszlásban lehetnek jelen. Az irodalom egységes a tekintetben, hogy a paraffinbázisú kőolajok általában nagy nyomáson és hőmérsékleten, rétegekörülmények között, micelláris oldatnak tekinthetők. Amikor azonban egy olajkút termelni kezd, a

tárolóban és a termelőcsőben a csökkenő nyomás és hőmérséklet következtében a gázok felszabadulnak és a könnyű szénhidrogén frakciók oldó hatása hirtelen lecsökken. A nagy molekulatömegű paraffin frakciók egyrésze azokban a kutakban, ahol a termelvény víztartalma alacsony, a termelőcső falán paraffinos kiválás formájában rakódik ki és okoz igen komoly termeltetési problémát. A magasabb víztartalmú termelvények esetében a kivált szilárd anyagok az olaj/víz határfelületen dúsulnak fel és elegendő mechanikai szilárdsággal és rugalmassággal rendelkező határfelületi filmet hoznak létre, így növelve a vízkőolaj emulziók stabilitását. A diszperz rendszerek stabilitása és ennek megfelelően gyakorlati kezelése alapvetően a kialakult határreteg szerkezet tulajdonságainak ismeretén alapul. Ennek megfelelően a folyadék/folyadék és a folyadék/szilárd határfelület tulajdonságai, a kialakult réteg összetétele és vastagsága meghatározza a diszperzrendszer kinetikai állandóságát.

Vizsgálataim célja, hogy a kőolajtermelés során keletkező paraffinos kiválások és emulziók létrejöttének körülményeivel és ezen összetett rendszerek tulajdonságainak bemutatásával, elősegítsem a kolloid állapotban levő szénhidrogének állapotváltozásainak jobb megértését, valamint a technológiai folyamatok irányítási hatásfokának növelését. E cél elérése érdekében kiemelten foglalkozom a kutatások során elért eredmények értékelésével, amelyek az eddigi ismeretek egy részét új megvilágításban mutatják be.

A vizsgálatok első részében tanulmányoztam különböző kutakból származó kőolajok és paraffinos kiválások összetételét és tulajdonságait. Különösen fontosnak tartottam az egyes összetevő anyagok kolloidkémiai viselkedésének részletes elemzését. Ezen eredmények alapján szükségesnek látszott annak kiderítése, hogy az egyes komponensek milyen szerepet játszanak a paraffinos kiválások kialakulásában, az emulziók stabilizálásában és reológiai tulajdonságainak meghatározásában. A többévi kutatómunka során a legkorszerűbb eszközöket, lézeres részecskeméret analízátor, DSC, röntgen-diffraktométer, SAXS, stb. használtam fel a különböző rendszerek megismerése céljából.

Mindezek figyelembevételével a további vizsgálatok arra irányultak, hogy milyen anyagokkal és módszerekkel lehet befolyásolni a kőolajtermelési folyamatban gondokat okozó kolloid rendszerek viselkedését. E laboratóriumi kísérletek során elsősorban termikus és kémiai módszereket alkalmazva, dolgoztam ki azon technológiai eljárásokat, amelyek gyakorlati alkalmazhatóságát kisüzemi kísérletekkel ellenőriztem.

1. Irodalmi előzmények

1.1. A paraffinos kiválások keletkezésének mechanizmusa

A disszertáció témája az olajipari és kolloidkémiai publikációkban az elmúlt ötven évben, a vizsgálati technika és technológia fejlődésével újabb és újabb megvilágításba került. Ennek ellenére ritka az olyan összefoglaló jellegű munka, amely alapján a térbeli szerkezettel rendelkező paraffinbázisú kőolajokból történő paraffinos kiválások keletkezésének mechanizmusa és magának a létrejött kiválásnak a tulajdonságai egységesen kezelhetőek lennének.

Az első elismerést kiváltó eredményeket Reistly C. E. közölte. [8, 9] A paraffinok szilárd halmazállapotban való kiválását a kőolajból, mindenek előtt a hőmérséklet-csökkenésből és a gázkiválásból eredő rosszabb oldékonyságnak tulajdonította. Megállapította, hogy lassú, lamináris áramlás esetén a paraffinos kirakódások sokkal intenzívebben jönnek létre.

Hasonló elveket vallott Brown W. J. is közleményében [10], de Reistly elméletét továbbfejlesztve megállapította, hogy a kőolajban található mechanikai szennyeződések jelentős mértékben meggyorsítják a paraffin részecskék növekedésének sebességét. A szerző szerint a termelőcsövekben és felszíni technológiai berendezésekben a paraffinos kirakódások keletkezésének két alapvető feltétele van:

- a paraffin kőolajban való oldási egyensúlyának megbomlása.
- a kicsapódott paraffinkristályoknak oly módon kell összetapadniuk és kirakódniuk a berendezések falára, hogy normális termeltetési körülmények mellett ne aprózódjonak fel és az áramlás ne hordja el őket.

A fentiekből Brown azt a következtetést vonta le, hogy ha a kisméretű paraffin részecskék képesek az kőolajáram belsejében maradni, akkor nem lehetséges a paraffinos kirakódások kialakulása.

Neprimerov N. N. [11, 12] elsőik között beszélt a paraffinos kirakódások keletkezési mechanizmusának két módozatáról. A folyamat első szakaszában a folyadék fázisból kiváló szilárd részecskék, paraffinkristályok keletkezéséről, a folyamat második szakaszában a már kivált és a berendezések falára kirakódó paraffinokról van szó. A szerző szerint az áramlás belsejében kivált paraffinrészecskék vagy a tömbfázisban, vagy a kőolajban található gázbuborékok felületén helyezkednek el és a paraffinos kirakódás létrehozásában nem játszanak szerepet. Nézetei szerint a paraffinos kirakódásokat közvetlenül a berendezések falán kiváló mikroszkópikus paraffinrészecskék hozzák létre, a kristályosító berendezésekben történő

kristálynövesztési eljárásokhoz hasonlóan. E folyamat valószínűségét mindenképp növeli, hogy a berendezések falán a hőmérséklet minden esetben alacsonyabb mint az áramlás belsejében.

Tronov V. P. [13] a paraffinos kirakódások keletkezésének szintén két lehetséges változatát képzelte el:

- a paraffin kristályosodása és kiválása közvetlenül a berendezések falán,
- a folyadék áramban kiváló, majd összetapadó és a szilárd felületekre kirakódó paraffinok eredményeként. Feltételezte, hogy a két különböző folyamat egymással párhuzamosan, egyidőben játszódik le. A paraffinkristályok gázbuborékok felületén való felhalmozódásának valószínűségét viszont minimálisnak tartotta.

A 70-80-as években igen sok közlemény foglalkozott a paraffinos kiválásokkal mind hazai, mind világ viszonylatban. A kutatók és termelési szakemberek egységesen elfogadták azt az alapelvet, hogy a paraffin kiválás és kirakódás folyamatában döntő szerepet játszik a folyadékáram hőmérsékletének a termelőcső hossza mentén történő csökkenése és a könnyű szénhidrogéneknek a kőolajból gáz halmazállapotban történő eltávozása és expanziója is.

Panteleev G. V. és Vlűsin V. G. [14] közleményükben elméleti összefüggést állítottak fel a kivált paraffin mennyisége és a hőmérséklet változás között. A paraffintartalmú kőolajból egy adott hőmérséklet határ alatt, melyet a kristályosodás kezdeti hőmérsékletének (T_{kk}) neveztek el, a paraffinok kristályosodása megindul, a megszilárdult paraffinrészecskék kiválnak. A kristályosodás folyamatát behatárolták azzal a (T_{kv}) hőmérsékletértékkel, amelyet a kristályosodás véghőmérsékletének tekintettek. Ez azt jelenti, hogy ha a tényleges hőmérséklet (T) és $T < T_{kv}$, akkor a kőolaj a paraffinok szempontjából telítetlen közeg. Az a paraffintömeg, amely egy meghatározott hőmérsékleten kristályos formában található, meghatározható az adott kőolajban előforduló paraffinkomponensek koncentrációjából és a hőmérsékletből. Ennek az összefüggésnek a meghatározására a szerzők a következő egyenletet írták fel:

$$m = M\mathcal{S}(T) \quad (1)$$

ahol m - egységnyi olajtérfogatban előforduló paraffinmennyiség, amely az adott hőmérsékleten kristályos formában található

M - az olajban előforduló összes paraffin mennyisége

$\mathcal{S}(T)$ - a paraffin kristályosodásának folyamatát jellemző függvény.

A $\xi(T)$ függvény értéke 0-tól 1-ig változik a T_{kk} , T_{kv} intervallumban és kifejezi az adott hőmérsékleten a kristályos paraffin és az olajban levő összes paraffin arányát.

A kutatók a továbbiakban tanulmányozták a paraffinos kiválások kialakulásának folyamatát. E vizsgálatok szerint a megfelelő hőmérsékleti és nyomásviszonyok mellett a kőolajban paraffinmolekulák válnak oldhatatlanná. Az adott külső körülmények hatására ezek kiválnak és kirakódnak a csövek és berendezések falán, és a kőolajáram belsejében levő "kristálymagokon". A kristálymagok lehetnek a cső faláról leszakadó paraffinrészecskék, valamint az összes mechanikai szennyeződés, amely a kútáramba kerül. A paraffinos kiválások, lerakódások ennek következtében kisebb-nagyobb mennyiségű homokot, iszapot, fénoxidot tartalmaznak, esetleg gázhidráttal közösen jelennek meg.

A turbulencia és a részecskék intenzív mozgása a kőolajáram belsejében nem engedi, hogy a kristályok jelentősen megnövekedjenek, ezért a kristálymagokon kialakuló apró paraffinkristályok sokaságát találhatjuk a kőolajáramban. A részecskék áramlása és az állandó örvénylés eredményeképpen a paraffinmolekulák egyenletesen oszlanak el az áramban, makrokristályok szétesnek és létrehozzák az újabb kristálymagokat.

A paraffinkiválás folyamatával és a paraffinbázisú kőolajok szerkezetképzésével reológiai vizsgálatok alapján Szilas A. Pál részletesen foglalkozott [15-16]. A nyersolajok pszeudoplasztikus-tixotróp reológiai viselkedését a nagy moláris tömegű paraffinokból a nyomás- és hőmérséklet csökkenés hatására kialakuló szilárd térrács létrejöttével hozza kapcsolatba. Nézete szerint a nyugalomban lévő tixotróp-pszeudoplasztikus kőolaj többé-kevésbé összefüggő szilárd paraffin térrácsokból és a térrács hézagait kitöltő cseppfolyós halmazállapotú kőolajból áll, így a rendszer szuszpenzióknak, vagy koherens rendszernek tekinthető. A szuszpenziók diszperz része paraffinszálakból, aszfaltén- és/vagy gyanta részecskékből, esetleg egyéb szilárd kőolajkomponensekből áll, melyekből összefüggő térháló is kialakulhat. A kőolajok szerkezete meghatározza azok folyási, reológiai jellemzőit.

Amint már a bevezetőben is említettem, az irodalom egységes a tekintetben, hogy a kőolajok általában nagy nyomáson és hőmérsékleten, rétegekörülmények között, különösen a gázsapkás telepekben, de az oldott gázos tárolókban is micelláris oldatoknak tekinthetők. A szénhidrogén tárolókban a nyersolaj könnyű komponensei és a szuperkritikus állapotban lévő gázok a nehéz szilárd paraffinok jó oldószerei, de a felületaktív jellegű aszfalténekből és gyantákból reverz-micellák alakulhatnak ki [17-21]. Ez a micelláris egyensúly a mélyen fekvő tárolókban geológiai idők alatt alakult ki. Amikor

azonban egy kút termelni kezd, a kútcsatorna irányában csökkenő nyomás és hőmérséklet következtében a szuperkritikus frakció oldó hatása hirtelen lecsökken. Ennek következtében már a tárolóközet pórusaiban kiválhatnak és kirakódhatnak a kőolajban eredendően oldott állapotban lévő aszfaltének, gyanták és szilárd paraffinok, melyek a folyamatos termelés során a pórusokban felhalmozódnak és relatív permeabilitás- és termeléseszköket idéznek elő [21-23]. Ez a kiválás és kirakódás tovább folytatódhat a termelőcső falán, kis áramlási sebességű helyeken, a fuvóka előtt és után, a felszíni berendezésekben az olaj áramlásának útjában lévő szilárd felületeken.

A paraffinkiválás jellemző példa a folyadék-szilárd egyensúlyra. E folyamat az oldatok termodinamikájának alapelveivel magyarázható, mivel a kisebb moláris tömegű szénhidrogének a szilárd kőolajalkotók oldószerként szerepelnek [23-25]. Felfogható egyszerűen kondenzációs folyamatként is, melynek során homogén oldatból szerkezettel rendelkező kolloid rendszer jön létre. A kondenzáció során a túltelített oldat sok pontján keletkeznek termodinamikailag állandó és tovább növekedni képes molekulahalmazok. A felülettel határolt legkisebb, állandó molekulahalmazokat (részecskéket) nevezzük gócnak. Ezeket mesterségesen is bevihetjük a rendszerbe.

Carnahan N. F. [21] szerint a szuperkritikus állapotban lévő kőolajokban egyszisztémás inverzmicellák tömörödésével, aggregációjával létrejöhetnek a paraffinkiválás gócai, melyekhez társulhatnak a nagy diszperzitásfokú tárolóközet-részecskék is. Az így létrejövő kondenzációs magok növekedésével pedig a tárolóban jelentős mértékű relatív permeabilitás- és effektív porozitáscsökkenés jöhet létre. Carnahan N. F. [21, 22, 26] a tárolóban lévő kőolajok összetevőit szuperkritikus oldószer (gázok), oldószer, tenzidek (gyanták, organikus savak, naftenátok, stb.) és micella magok (aszfaltének, tárolóközet részecskék) csoportokba sorolta. Megállapította, hogy a tárolófolyadék összetételének, különösen a C_7 -es frakció paraffin-aromás összetételének és a molekulatömeg-eloszlás ismeretében a kiválás mennyiségileg előre jelezhető. A kőolajtermelés folyamán jelentkező szilárd kiválások paraffinból és aszfalténből állnak és hasonlóságot mutatnak a polimer oldatokkal, különösen a polimer frakciók speciális extrakciójával. Carnahan az aki rámutatott, hogy a nagy molekulatömegű szénhidrogének szilárd halmazállapotban való kiválása, valójában egy gáz-folyadék-szilárd összetevőket tartalmazó rendszeren belül megy végbe és annak egyensúlyi állapotától függ.

A kondenzáció általában nemcsak a túltelített oldatban kialakuló gócként, hanem nagy, összefüggő felületeken, pl. csőfalán is végbe mehet. Ilyenkor "filmkondenzációról" beszélünk. Ez minden esetben bekövetkezik

amikor a csőfal mellett a kőolaj hőmérséklete alacsonyabb mint a tömbfázis belsejében.

Burger E. D. és munkatársai [27] szerint a paraffin kiválás mechanizmusát a paraffinmolekulák molekuláris diffúziója és a Brown féle molekulamozgás irányítja.

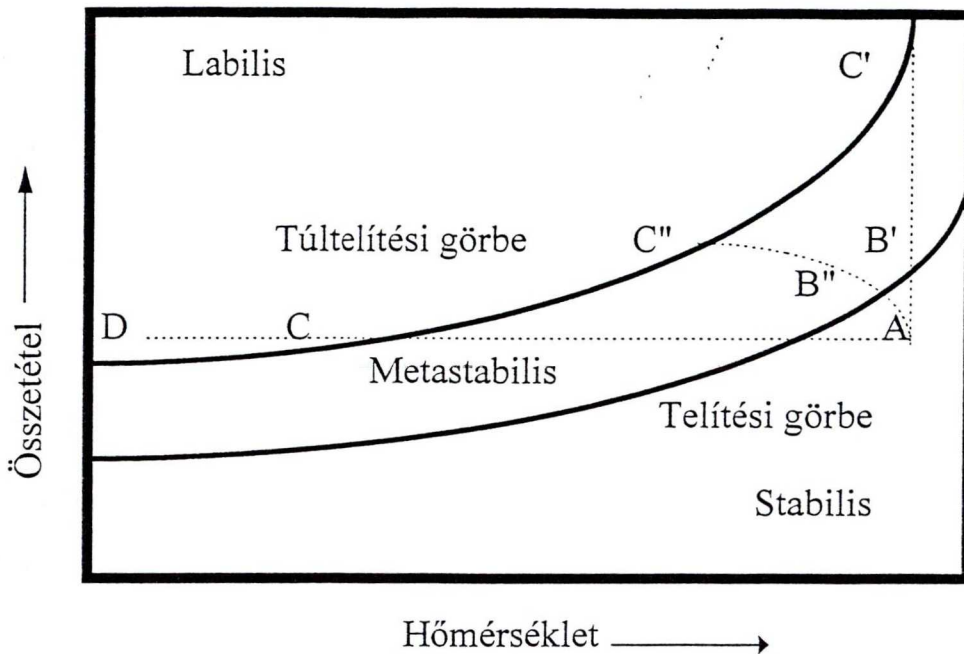
Korábbi közleményemben [28], részletesen foglalkoztam a folyadék - szilárd fázisátalakulás kinetikájával. A termelő kútból származó kőolajat kolloid-diszperz rendszernek tekintetem, amelyben a diszpergált fázist a kristályos paraffinok alkotják. Kolloid vagy diszperz rendszer kétféle módon jöhet létre. Elsőként kondenzációval vagy kristályosodással egy olyan homogén rendszerből, amely túltelített és számos pontján keletkeznek termodinamikailag állandó és továbbnövekedésre képes rendezett molekulahalmazok. Ilyen folyamat a paraffin kiválás folyamata is, ahol az anyag folyékony halmazállapotból meghatározott szerkezettel rendelkező szilárd halmazállapotba megy át.

A keletkezés másik lehetősége a diszpergálás, amelybe minden diszperzitásfok-növekedéssel járó folyamat beletartozik. (pl. a termelőcső faláról leváló paraffin részecskék aprózódása, széteszlődása).

Munkámban a kondenzáció folyamatára helyeztem a nagyobb hangsúlyt. E szerint a túltelített rendszerben az oldott komponens koncentrációja nem egyensúlyi és bármilyen külső hatásra megjelenhet a szilárd fázis. Ha az oldat, (jelen esetben a rétegolaj) túltelítettsége magas, a kristályos fázis mintegy robbanásszerűen jelenik meg a diszperzióközegben. A túltelítettség állapota igen jellemző a kristályosodási folyamatra. Wilhelm Ostwald már 1879 -ben írt a túltelítettség labilis és metastabilis tartományáról [29]. A labilis túltelítettségi tartományban a göckeletkezés (kristálymagképződés) és a szilárd fázis spontán kialakulása lehetséges. A metastabilis túltelítettségi fokon kristálymagképződés nem lehetséges, de a kristályok növekedése igen. Ez azt jelenti, hogy metastabilis túltelítettségi fokon a rendszer nem éri el a kristálymagképzés termodinamikai potenciálját. A rendszer metastabilis túltelítettségi koncentráció tartománya a telítési és túltelítési görbék közötti terület. A túltelítés labilis tartománya a hőmérséklet - koncentráció diagrammon a túltelítési görbe fölött foglal helyet. (1. ábra).

Az egyensúlyi telítési görbe alatti tartományhoz a telítetlen rendszer tartozik. Ebben a tartományban sem kristálymagképződés sem kristálynövekedés nincs. Ha valamely A pontnak megfelelő hőmérsékletű és összetételű folyadékot hűtünk állandó összetétel esetén, akkor a kristályosodás addig nem kezdődik el, amíg az oldat el nem éri a C pontnak megfelelő állapotot. A C pontnak megfelelő hőmérséklet és koncentráció mellett a kristályképződés termodinamikailag lehetséges. A kristályképződés lehet spontán, vagy

elindíthatja bármilyen mechanikai behatás, rázkódás, keverés, heterogén gócképző szennyezés jelenléte is.



1. ábra. Az oldat telítési és túltelítési állapota

Gyakran jól oldható komponensek esetében még további hűtés is szükséges D pontig. A túltelítés nem csak hűtéssel, hanem bepárlással is elérhető. Ezt szinbolizálja az 1. ábrán az $AB'C'$ izoterma és ezzel írható le a kőolajok kigázosodása folyamán bekövetkező állapotváltozás is. Bepárlás és a kigázosodás esetén a rendszer állapota ritkán fut a túltelítési görbe felé. Az egyidejű hűtéssel (hűléssel) és elpárologtatással (kigázosodással) kombinált folyamatot szinbolizálja az $AB''C''$ görbe.

A metastabilis- labilis zónahatár elhelyezkedése nagymértékben függ az oldat viszkozitásától, szennyezettségétől, a keveredés mértékétől, stb. Tovább komplikálja a helyzetet a heterogén gócképződés és gócnövekedés.

A nyersolaj mint diszperz rendszer keletkezésének alapvető folyamata tehát a túltelített oldatból történő góckeletkezés, majd ezt követi - illetve gyakorlatilag ezzel párhuzamosan fut a gócek növekedése. A két folyamat sebességének viszonya meghatározza a létrejövő szilárd részecskék méretét, ill. méreteloszlását. A túltelítettségnek megfelelő anyagmennyiségből keletkeznek új gócek, kristálymagok és növekednek a már meglévő részecskék. A két folyamat versengő és sebességviszonyuk határozza meg, hogy nagyszámú



kisebb részecskére oszlik-e az anyag, vagy kevesebb, de nagyobb részecske keletkezik.

Kvantitatíve igen nehéz ezeket a viszonyokat elemezni, nincs olyan általános érvényű összefüggés, amely megmondaná, hogyan függ a részecskeméret a mérvadó tényezőktől, elsősorban a túltelítettség mértékétől és a hőmérséklettől. Bonyolítja a képet, hogy éppen a versengő folyamatok miatt szokásos körülmények között soha nem keletkezik monodiszperz rendszer, hiszen a már növekedőben levő részecskék mellett keletkező góccok csak kisebb méretűre növekedhetnek adott anyagmennyiséget feltételezve. Fontos empirikus és részben elméleti következtetésre jutott Weimarn még a század elején [30]. A Weimarn-szabálynak megfelelően a legnagyobb méretű részecskék közepes túltelítettségénél keletkeznek. Nagyon kis, ill. nagy túltelítettségénél kisebb méretű részecskék jönnek létre. Minden olyan tényező, amely az oldékonyságot, ill. a túltelítettség mértékét befolyásolja, megváltoztatja a keletkező részecskék méretét és alakját is. Ez a változás pedig meghatározza a kőolajok reológiai sajátságait és vízbeépítő képességét, valamint a mikroszkópos felületekre történő kitapadásának valószínűségét is.

Dolgozatomban rá szeretnék mutatni arra a fontos tényre is, hogy a paraffinkristály képződésének folyamata a kondenzációhoz hasonló, de lényegében bonyolultabb annál. Elvi alapul a diszperz rendszerek említett termodinamikai instabilitása szolgál. Közvetlenül két fő okra vezetem vissza: egyrészt a fajlagos felületen (a részecske méretben, alakjában) és a részecskék kölcsönhatásaiban és a részecskék belső szerkezetében lejátszódó változásokra. A kristályképződés folyamatában nem elegendő a góccok csoportosulása, hanem azoknak bizonyos rendszer szerint, nevezetesen a kristály rácsszerkezete szerint rendeződniük kell. A szilárd fázis kiválása a rendszerből csak akkor indul meg, ha ezek a részecskék elég nagy méretűek és a rácsszerkezet szerint rendezett góccokat képeznek, amelyek más szóval kristálymagok.

A gócnövekedés két meghatározó folyamata a halmozódás és a rendeződés, és amint a részecskeméret a góckeletkezés és növekedés sebességviszonyától függ, hasonlóképpen a részecskék kristályos rendezettségét, így belső szerkezetét és alakját is a halmozódás és rendeződés sebességének viszonya szabja meg. Ez azt jelenti, hogy minél nagyobb a halmozódás sebessége a rendeződéshez képest, annál nagyobb a valószínűsége a szabálytalan, metastabilis alakzatok képződésének.

A kolloid rendszerek belső állapotváltozásainak elmélete szerint a részecskeméret folytonos változásának egyik fő oka a különböző méretű részecskék között meglévő tenzió, illetve oldékonyságkülönbség. A gócképződés magyarázatára a Kelvin és Thomson által megadott egyenletet

használhatjuk, akik a kondenzátumcsepp mérete és gőznyomása közötti összefüggést vizsgálták [29, 30].

$$\ln \frac{P_r}{P} = \frac{2 \sigma M}{R T \rho} \quad (2)$$

amelyben a

P_r - az r sugarú csepp (részecske), a P pedig a sík felületű folyadék gőznyomása (az utóbbi a "normál tenzió", a sík felülethez tartozó egyensúlyi gőznyomás)

σ - a folyadék felületi feszültsége

ρ - a folyadék sűrűsége

M - molekulatömeg

R - egyetemes gázállandó

T - hőmérséklet

Az egyenlet baloldalán a P_r/P hányados a túltelítettség fok, jele az S . Gyakran használják a Kelvin-egyenletben az

$$S = \frac{P_r}{P} = \frac{f_r}{f} = \frac{C_r}{C} = \frac{a_r}{a} \quad (3)$$

helyettesítést attól függően, hogy ideális vagy reális rendszerről van-e szó. Ugyanis a rendszer kémiai potenciálja a rendszer természetétől függően a nyomás, fugacitás (f), koncentráció (c) és az aktivitás (a) függvényében teljesen analóg módon levezethető.

A Kelvin-egyenlet teljesen azonos a Wilhelm Ostwald által a különböző méretű részecskék oldékonyságára levezetett összefüggéssel. Mivel a szuperoldhatóság jelölésére az

$$S = \frac{C_r}{C} \quad (4)$$

kifejezést is használhatjuk, a Kelvin- egyenletből következik a

$$\ln \frac{C_r}{C} = \frac{2 \sigma_s M}{r R T \rho_s} \quad (5)$$

Az egyenletben a

σ_s - a részecske/oldat határfelületen fellépő felületi feszültség
 ρ_s - a részecske sűrűsége

Az egyenletből két fontos következtetés vonható le:

- egyrészt a kis részecskék és kristályok nagyobb tenziójúak és oldékonyságúak, mint a sík felületű anyag.
- másrészt a különböző méretű részecskék és kristályok között van tenzió-és oldékonyságkülönbség.

Ennek az a következménye, hogy kolloid vagy nano kolloid részecskék nem képezhetnek egyensúlyi rendszert makrofázis vagy durva részecskék jelenlétében, másrészt egy polidiszperz rendszer nem lehet termodinamikai egyensúlyban. Ha a rendszerben átlagos tenzió vagy oldékonyság uralkodik, akkor a Kelvin vagy a Wilhelm Ostwald egyenletnek megfelelően a rendszer a kis részecskékre telítetlen, a nagyokra pedig túltelített lesz. A kis részecskék oldódnak, és ez az anyagmennyiség ráakódik a nagy részecskékre. Ez a folyamat az egyik fő oka a részecske - vagy kristályméret folytonos növekedésének.

A másik ok a részecskék szerkezetének folytonos változása. Amikor az elsődleges részecskék közel kerülve egymáshoz összetapadnak, kialakul a másodlagos részecske. Valójában a koagulálás, a kristályrács kialakulásának körülményeitől és a szilárd részecskék felületének liofilitásától függően kisebb-nagyobb vastagságú elegyes szolvátréteg marad a részecskék körül, amelyben a diszperzióközeg molekuláin kívül *természetes stabilizátorok* is helyet foglalnak. A közöttük levő erőhatások (adhéziós erők) természete azonban megköveteli, hogy a részecskék minél közelebb kerüljenek egymáshoz, mert ezzel a rendszer potenciális energiája csökken. A szabadenergia - minimumra való törekvés törvényének megfelelően tehát a részecskék igyekeznek kiszorítani a koagulumból a közeg molekuláit, és az eredeti laza szerkezetű másodlagos részecske egyre tömörebbé válik. Ahol a felületek amikroszkópikus távolságba kerülnek egymáshoz, ott a részecskék fokozatosan összekristályosodnak (rekrisztallizáció) [29, 30]. Legelső közleményemben [31], amelyben az algyői kőolajtermelő kutak termelőcsöveiben és vezetékjeiben történő paraffinkiválással foglalkoztam megtalálható a rekrisztallizáció

elméletének gyakorlati igazolása. A paraffinlerakódások a cső szelvénye mentén különböző konzisztenciájúak. A lerakódások két réteget képeznek. A cső felületére közvetlenül felfekvő első réteg tömött, sötétszínű tömeget képez. A második réteg laza szerkezetű. A folyamat ezen második szakasza, a rekrisztallizáció lassú folyamat, az első szakasz azonban, a részecskék közeledése egymáshoz és az adhézió növekedése néha percek alatt, viszonylag gyorsan végbemegy, miközben lényegesen megváltoztatja a diszperz rendszer szerkezetét, tulajdonságait.

Számos közlemény foglalkozott és foglalkozik a paraffin kiválás kinetikájának modellezésével, a kiválás helyének és mennyiségének előrejelzésével [32, 33, 34, 35]. A kutatók megpróbálták termodinamikai modellek felállításával előrejelezni a kőolajból történő paraffin kiválást. Sajnos ez igen nehéz feladat. A rendelkezésre álló módszerek elég logikusak, számítógépes támogatás esetén megoldásuk egyszerűnek és mindenekelőtt eléggé tudományosnak tűnnek. Sok csapda van, a modellezésen túl lehet jutni, de a számszerűsítés az esetek többségében lehetetlen. Mindig szemben találjuk magunkat néhány állandóval, amelyek számszerűsítéséhez elengedhetetlenek a laboratóriumi vizsgálatok. A felállított modellek mindegyike igen sok egyszerűsítés eredményeként született. Pedersen [34] például ideális elegyekre végezte el számításait. A kőolajból kísérleti és a számított úton kapott paraffinkiválás mennyiségeinek összehasonlításakor, melyet grafikusan is ábrázolt (kivált paraffin mennyisége a hőmérsékletváltozás függvényében), megállapította, hogy a felállított modellel jól reprodukálhatók a kísérleti eredmények. Meg kell jegyezni, hogy ez a megállapítás nem helytálló. A kísérleti eredmények egy olyan görbe mentén helyezkednek el, amelyet megkaphatunk termálanalízissel is. A hűlési görbének ugyanis "platója" van jelentősebb mennyiségű kiválás esetén. Ezzel szemben a számított értékek lineáris összefüggést mutatnak a hőmérséklet-változás és a kivált paraffin mennyisége között. Ez valóban csak az ideális modellekre alkalmazható, de igen távol áll a valós kolloid rendszerektől.

A szakirodalom kutatásában elmélyedve gyakran találkoztam a következő kérdéssel: Paraffin vagy az aszfaltén játszik-e meghatározó szerepet a kúttalp körüli zónában, a termelőcsőben és a felszíni technológiai berendezésekben bekövetkező szilárd lerekódásokban? A kőolajiparban sok esetben az üzemeltetők a kettőt összekeverik. Többnyire elegendőnek tartják azt a meghatározást, miszerint az aszfaltén a kőolaj azon része, mely a C5-C7 alkánok 40-szeres feleslegében oldhatatlan [36]. A paraffin nagymolekulatömegű apoláros, alifás komponens, míg az aszfaltén nagymolekulatömegű poláros anyag.

A szakirodalom részletesen tárgyalja az aszfaltének kémiai összetételét, szerkezetét [37], más kőolajkomponensekkel való kölcsönhatását, aggregációját (flokkulációját) és peptizációját [21, 22, 38-40].

Lényeges megállapítás a szakirodalomban, hogy amíg a gyanták és paraffinok oldékonysága nő, addig a kőolajban levő aszfaltén oldékonysága csökken a hőmérséklet növelésével [41]. Ennek következménye az a tény is, hogy magasabb hőmérsékletű helyeken (hőcserélőkben, desztilláló tornyokban) csak aszfaltén rakódik le. Ha a kiválás a nyomás- és a hőmérséklet-csökkenés, vagy vízzel való keveredés következménye, akkor az aszfaltén mindig gyantával és paraffinnal együtt válik ki. A gyanta az aszfaltén peptizációjában játszik szerepet. Elegendő mennyiségben kell jelen lennie, hogy az aszfaltén oldatban maradjon. A tárolóköörülmények között levő olajban az aszfaltén oldott vagy diszpergált állapotban van. Ez az egyensúly, a nyomás, a hőmérséklet vagy az olajösszetétel megváltozása esetén felbomlik. Az aszfaltén kiválás irreverzibilis, az egyéb szilárd kőolajalkotók, paraffin, gyanta együttes kiválása viszont reverzibilis folyamat.

Thawer R. és munkatársai, [43] részletesen tanulmányozták az Északi Tengeren található Ula mező termelőberendezéseiben az aszfalténlerakódás folyamatát. A kirakódások vizsgálatakor azt találták, hogy az aszfaltének és a gyanták molekulatömege egyaránt az 500-tól 1000-ig terjedő tartományba esik. Az aszfaltének azonban aggregátumokat képezhetnek, melyek molekulatömege ennél több nagyságrenddel is nagyobb lehet. Ezeket az aggregátumokat a gyanták és az aromás szénhidrogének stabilizálják, melyek peptizáló ágensként hatnak. Amikor ezt a peptizáló védőburkot alkalmas oldószerrel (pl. gázolin, n-heptán, n-oktán) leszorítjuk, akkor az aszfaltén molekulák asszociálni kezdenek és olyan nagyméretű részecskékké aggregálódnak, amelyek alkalmasak a lerakódások létrehozására. Az aszfaltének általában mint n-heptánban és n-oktánban oldhatatlan anyagok ismertek. A gyantákat úgy definiálták, mint az olaj azon része, amely szobahőmérsékleten nem oldódik etilacetátban, de oldódik n-heptánban, toluolban és benzolban. A szerzők szerint a nyomásváltozás hatására a kőolaj könnyebb frakcióinak térfogati aránya megnő. Ez ugyanúgy hat, mintha könnyű szénhidrogéneket adnánk az olajhoz, amelyek az aszfalténeket kicsapják. A buborékpont felett az alacsony molekulatömegű alkánok a gázfázisba távoznak, ami viszont úgy hat, mintha a könnyű szénhidrogéneket kivonnánk a rendszerből, vagyis növeljük a peptizációt, a visszaoldódás lehetőségét. Ez az újraoldódás csak akkor történhet meg, ha az aszfalténrészecskékhöz asszociálódva jelentős mennyiségű gyanta is jelen van. A lerakódás mindig a termelőcső egy adott szakaszán fordul elő. Ez megfelel azoknak a nyomásintervallumoknak, ahol az aszfaltén instabil állapotba kerül. Vizsgálták az aszfaltének oldódását különböző oldószerekben.

Megállapították, hogy az oldószerkeverékek egyike sem hatékonyabb a tiszta toluolnál vagy xilolnál.

A szakirodalom alapján a gyanták és aszfaltének kémiai természetéről és felépítéséről az alábbi általános következtetések vonhatók le:

- a gyanták és aszfaltének a kőolajok legnagyobb molekulatömegű heteroatomokat is tartalmazó vegyületei.
- az aszfaltének és gyanták olyan szénhidrogénvázra épülnek, amelyek az egész molekulának 80-90 %-át teszi ki.
- szén és hidrogén mellett oxigént, nitrogént, ként is tartalmaznak
- a gyanták molekulájának felépítésében alapvető a síkszerű polikondenzált gyűrűs szénvázból álló háló, amely főként benzol gyűrűkből áll.
- a gyanták molekulatömege 500-1200 között lehet, de előfordulhat ritkán 1500 is, jól oldódnak szerves oldószerekben.
- az aszfaltének a molekulatömegén kívül kisebb hidrogén és nagyobb széntartalomban is különböznek a gyantáktól, az aszfaltének szénvázában főként kondenzált vázas aromás sruktúrák fordulnak elő.

Amint a fentiekben bemutattam az irodalom többségében külön foglalkozik az aszfaltének, gyanták és a paraffinok kiválásával és kirakódásával. A valóságban e három anyag együtt található a termelőcsövek és szállítóvezetékek falára kitapadva.

Ibragimov G. Z. és munkatársai [44] aszfaltén-gyanta-paraffin kiválásnak (AGYPK) tekintették a berendezések falára kirakódott szilárd szénhidrogének halmazát. Az AGYPK -ban az alkotó komponensek egymáshoz viszonyított aránya elsősorban a kőolaj összetételétől a kiválás helyétől és körülményeitől függ. A szerzők az összetétel alapján a kiválások három típusát különböztették meg:

- 1. Aszfalténes**, amelyben a paraffinok (P) aránya a gyanta (GY) és az aszfaltének (A) összegéhez viszonyítva, $P/(GY+A) < 0.9$
- 2. Kevert**, amelyben a $P/(GY+A) = 0.9-1.1$
- 3. Paraffinos**, amelyben a $P/(GY+A) > 1.1$

A fenti három főcsoport mindegyikét további három alcsoportra bontották a kiválásban található szerves és szervetlen mechanikai szennyeződések mennyisége alapján.

A1, ahol a szennyeződés mennyisége $< 0.2 \%$

A2, ahol a szennyeződés mennyisége $= 0.2-0.5 \%$

A3, ahol a szennyeződés mennyisége $> 0.5 \%$

Azt viszont nem vizsgálták részletesen, hogy a három fő összetevő kiválása során milyen kölcsönhatások érvényesülnek. Az általam vizsgált és az algyői olajmező különböző szintjeiből termelő kutak termelőcsöveiből származó kiválások egyértelműen a harmadik, paraffinos csoportba tartoznak [64-66].

1.2. A paraffinos kiválások szerepe a kőolajemulziók stabilitásában

A kőolaj termelése során keletkező emulziók döntő többsége v/o típusú, tehát vízcseppek vannak diszpergálva az olajban [1, 3, 5-7, 37, 46, 54-56, 64-66]. Az emulzió kinetikai állandóságát a kőolaj természetes felületaktív komponensei, az aszfaltének, gyanták és a paraffinok biztosítják. Az emulgeátorok csökkentik a határfelületi feszültséget, a víz-olaj határfelületen felhalmozódva megakadályozzák a cseppek összefolyását. Az emulziók a kis cseppméret és a kialakult határfelületi film következtében igen stabil diszperz rendszerek.

Több szerző [15-16, 45-49] foglalkozik az aszfaltén-gyanta-paraffin struktúráldás és a kőolaj reológiai sajátságai, valamint vízbeépítőképessége közötti összefüggés tanulmányozásával. Egyértelműen bizonyító erejű eredményeket publikált ezen a területen Graham [46], aki egy struktúrált paraffinbázisú nyersolajat különböző hőmérsékleten tárolt, majd centrifugálásnak vetette alá, elkülönítve ezáltal a kivált szilárd komponenseket, amely a reológiai jellemzők és a vízbeépítőképesség lényeges mértékű csökkenését eredményezte. Ha a kicentrifugált, főleg aszfaltént, gyantát és paraffint tartalmazó üledéket fokozatosan visszaadagolta a nyersolajba, a reológiai jellemzők és az emulgáló-képesség fokozatos növekedését tapasztalta.

A nyersolajokból történő paraffinkiválás struktúrájának befolyásolásával és ezen keresztül a nyersolajok jellemző tulajdonságainak kedvező irányban történő módosításával sok tudományos közlemény [47,50], és szabadalom - melyek közül csak a Shellswim 11T-re vonatkozó két holland szabadalmat emelem ki [51,52] - foglalkozik. A paraffinkiválás befolyásolására a kis víztartalmú paraffin-bázisú kőolajok esetén rendszerint organikus oldószerben oldódó, nagy víztartalmú olajoknál pedig vízben oldódó elágazásos szerkezetű polimereket alkalmaznak. Ezek hatására a kivált kisméretű aszfaltén-gyanta-paraffin részecskék nagy pelyhekké rendeződnek, flokkulálódnak, melyek a híg olajban "úsznak". Ezáltal alacsony hőmérsékleten csökken a viszkozitás, a laza pelyheket a folyadékáram képes a csőfalról elsodorni. A nagyméretű aggregátumok nem tudnak rendeződni az olaj/víz határfelületen sem, így csökken az adalékolt nyersolaj vízbeépítő-, vagy emulzióképző képessége is.

A korábbi kutatások a határfelületi feszültséget tekintették az emulziók stabilitásában meghatározó szerepet betöltő tényezőnek [53]. Sherman kimutatta, hogy a határfelületi feszültséget a kőolajok természetes emulgeátorai csökkentik. Felián és Lakatos rámutattak, hogy a kis határfelületi feszültség a stabilitás szükséges, de nem elégséges feltétele [54, 58, 67, 68,]. A határfelületi reológiai vizsgálatok eredményeiből az következik, hogy közvetlen kapcsolat van a határfelületi film rugalmassága, viszkozitása és az emulziók stabilitása között. A kis határfelületi viszkozitású rendszerekben létrejöhethet a koaleszcencia, nő a cseppméret, csökken a stabilitás. A közlemények szerint a víz-olaj határfelületen felhalmozódó aszfaltének nem csak stabilizálják az V/O emulziókat, hanem alapvető szerepet játszanak a reológiai tulajdonságok kialakításában is.

B. Paczynska-Lahme megfigyelte, hogy a kőolajemulziók bontása során létrejövő alsó vizes és a felső olajos fázis határán egy stabilis köztesfázis is kialakul [2]. Ebben a köztesfázisban nagy mennyiségű vizet tartalmazó poliéderezs szerkezetű emulziót találtak. Elkülönítette az emulziók határfelületi rétegét és a gyantákat kicsapatta az olajból. Az így nyert anyagokról polarizált fényben készített mikroszkópos felvételeket. Polarizált fényben a kapott gyantafázis kettőstöréssel bíró mezofázis képét mutatta. Megállapította, hogy a gyanták mezofázisainak rendezettsége a hőmérsékletnek, és a víztartalomnak megfelelően változik. Lamellás és hexagonális szerkezetek lehetségesek.

A kőolaj termelvényekben különböző típusú emulziókat figyelt meg: V/O, O/V, többfázisú emulziókat és koherens, szerkezetű rendszereket, ahol a vízcseppeket valamint a poliédereket nagyon vékony olajfilm választotta el egymástól. Megállapította, hogy a kőolajemulziók rendkívül stabilisak a koaleszcenciával szemben, mivel a víz és az olaj közti határfelületen rugalmas, gyantákból és aszfalténekből álló film alakul ki.

A fentiek alapján látható, lényeges kérdés az emulziók stabilitásának tárgyalásakor, hogy a kőolajokban milyen anyagok, hogyan hozzák létre a stabil határfelületeket. A kutatók számára ismeretes az aszfaltének és gyanták asszociációs-kolloid természete. Mint aszimmetrikusan poláris vegyületek, igyekeznek az olaj-víz határfelületén rendezett formában elhelyezkedni. A rendeződés spontán folyamat, hajtóereje az energia minimumra való törekvés. E felületaktív komponensekből a kőolajban vegyes összetételű micellák képződnek, hiszen a paraffinos kiválásokban is az aszfaltén, a gyanta és a paraffin mindig együtt fordul elő.

Pordnjusev G. N. szerint az emulzió jellege, stabilitása és destabilizálhatósága szempontjából egyáltalán nem mindegy, hogy milyen a kőolaj emulgeáló hatású komponenseinek az összetétele [57].

A kőolajemulziókat a stabilizáló komponensek, gyanta (GY), aszfaltén (A), és paraffin (P) - tömegaránya (GY+A)/P összefüggés alapján három csoportba sorolta:

(GY+A)/P > 1.0 aszfalténben dús-

" < 1.0 paraffinban dús-

" ~ 0.8 - 1.2 komplex szerkezetű határréteggel stabilizált emulziókra.

Tapasztalatai szerint a paraffinban dús stabilizátorokkal stabilizált emulziók bontásánál a termikus módszerek önállóan is alkalmazhatók. A másik két típusnál, de különösen az aszfalténben dúsánál, 80 °C -nál magasabb hőmérséklet biztosítására vagy kémiai és termikus módszerek együttes alkalmazására van szükség. Az aszfalténnel stabilizált emulziók termikus destabilizációját gátolja, hogy az aszfaltén oldhatósága az olajban, a nemionos tenzidekhez hasonlóan kismértékben, de csökken a hőmérséklet növelésével [39]. Így a stabilitás csak viszonylag magas hőmérsékleten csökken jelentős mértékben. A termelvényben a víz/olaj határfelületen felhalmozódó szilárd szennyeződések (a tárolókőzetekből származó szilárd agyagásvány részecskék, korróziós termékek, stb.) szintén emulzió-stabilizáló anyagok. A kettős nedvesedésű szilárd anyagok jelenlétében a kőolajemulziók nem tisztán olajközegűek. Nagy számban figyelhetők meg stabilis összetett vízcseppek és ezek belsejében kisméretű olajcseppek is. Az ilyen emulzió o/v/o jellegű.

A kőolajemulziót stabilizáló határréteg szerkezetének, mechanikai tulajdonságainak sok kutató és fejlesztő iskola nagy jelentőséget tulajdonított. Ebben a témakörben megjelent nagyszámú közlemény közül csak néhány fontosabbra szeretném a figyelmet felhívni [58-61]. A probléma elméleti érdekességén kívül a felületi nyomás és határfelületi reológiai sajátságok mérése kvantitatív módszert kínál az emulzió-stabilitás jellemzésére.

Johan Sjöblom és munkatársai részletesen tanulmányozták az Északi-tenger Norvégiához tartozó kőolajmezőin kialakuló V/O emulziók tulajdonságait [61]. Közleményeikben részletesen elemezték az emulziók keletkezését, jellegzetességeit és megbonthatóságát a monomolekuláris határfelületi réteg tulajdonságainak vizsgálatán keresztül. Eljárást dolgoztak ki az Északi-tengerből származó kőolaj természetes felületaktív alkotóinak kinyerésére. Az így nyert aszfaltének és gyanták, valamint dekán, benzol, heptán és rétegvíz felhasználásával modellvizsgálatokat végeztek. Részletesen vizsgálták a határfelületi nyomás és a V/O emulziók stabilitása közti összefüggéseket. Vizsgálataik szerint, ha a határfelületi nyomás kisebb mint, 10 mN m⁻¹, akkor a víz igen gyorsan szeparálódik az aszfalténnel stabilizált emulziókból. A gyanták viszont nem fejtenek ki jelentősebb stabilizáló hatást. Az elkészített emulziók néhány perc alatt szeparálódnak. Kísérleteikben megvizsgálták a dekán szénhidrogén-fázisú emulziók mellett a különböző

dekán-benzol elegyközegű szénhidrogén-fázisú emulziók stabilitását is. Megállapították, hogy az aromás szénhidrogén arányának növekedésével jelentősen csökken a határfelületi nyomás és nem a határfelületi feszültség, hanem a monomolekuláris határfelületi réteg nyomásása határozza meg döntően az emulziók stabilitását. A nulla körüli határfelületi rétegnyomás esetén nem is alakul ki emulzió. Ha aszfalténnel és gyantával is stabilizáljuk a víz-oktán emulziót a víz-olaj szeparáció gyorsabban végbemegy mint a tiszta aszfalténnel stabilizált rendszereknél.

1.3. Emulziók destabilizálása

Az emulziók megszüntetése, a víz és olajfázisok elválasztása általában három részfolyamaton keresztül hajtható végre:

- a diszpergált cseppek körül kialakult védőburok gyengítése,
- a cseppek összefolyásának (koaleszenciájának) elősegítése,
- a víz és olajfázis elkülönítése.

Az emulzióbontás módszerének megválasztását a gyakorlatban mindig az emulzió összetételéhez, szerkezetéhez és a technológiai lehetőségekhez kell igazítani. Mivel általánosan alkalmazható módszer nem létezik, elsősorban az emulzió jellegének, fázisarányának és az emulgeátorok minőségének és mennyiségének ismerete szükséges. Az olajiparban keletkező, döntő többségben olajközegű emulziók megszüntetéséhez rendszerint, termikus, kémiai, fizikai vagy e módszerek kombinációját alkalmazzák.

A hőmérséklet emelése növeli a határfelületi védőréteget alkotó anyagok oldékonyságát minkét fázisban s ezáltal a határréteg elvékonyodik vagy megszűnik. Magasabb hőmérsékleten kisebb lesz az olajfázis viszkozitása és sűrűsége, s így csökken az emulzió viszkozitása is, ugyanakkor nő a víz és olaj közötti sűrűségkülönbség, ami egyértelműen a fázis-szeparációnak kedvez.

A termikus módszerek hatásfokát növelni és a demulgáláshoz szükséges minimális hőmérsékletet csökkenteni lehet kémiai módszerekkel. A V/O emulziók megszüntetéséhez használt emulzióbontó vegyszerek is felületaktív anyagok, amelyek:

- nagyobb felületaktivitással rendelkeznek, mint az emulziót stabilizáló emulgeátorok, s ezáltal
- kiszorítják az emulgeátorokat a határfelületről, de ők maguk megfelelő védőhatást biztosító határréteg kialakítására nem képesek,
- adott hőmérséklet-tartományban homogének, mobilisak, könnyen adagolhatók,

- az olajban mint folytonos fázisban oldódnak, vagy diszpergálódnak olymértékben, hogy a határfelületre jutásuk nem gátolt.

A fizikai emulzióbontás a szűrési, centrifugálási módszereket, ultrahang, elektromos- és mikrohullámú tér alkalmazását jelenti

A kutatások döntő többsége a kémiai és termikus eljárások területén hozott a gyakorlat számára is kiemelkedő eredményeket. Közleményében Graham részletesen foglalkozik az emulzióbontó vegyszerek adagolásának körülményeivel, a határfelületi feszültségre és a szeparációs időre gyakorolt hatásával [46]. Az olajközegű emulziók megtörésére alkalmazott vegyszerek többsége folyékony halmazállapotú, de viszkozitásuk jelentősen nő a hőmérséklet csökkenésével. Ezért a jobb adagolhatóság és a teljes elosztatás érdekében ezeket hígítani kell. Hígítószerként, bármennyire kis mennyiségről is van szó a termelvény összes tömegéhez viszonyítva, rendszerint olyan oldószert alkalmaznak, amely nem csak az emulzióbontó vegyszerekkel képez homogén oldatot, hanem - különösen nagy aszfaltén, vagy paraffintartalmú kőolajok esetén az olajnak minden fő komponensét képes oldani, s ezen keresztül a viszkozitást is csökkenteni. Erre a célra mindenekelőtt az aromás szénhidrogének alkalmasak.

Az emulzióbontók közepes vagy nagy szénatomszámú elágazásos szerkezetű apoláris részt és több poláris csoportot tartalmazó, nagy felületaktivitással rendelkező anyagok. Általában úgy az olaj- mint a vízfázis irányába több-kevesebb affinitást mutatnak. A nagy hatásfokú demulgensek inkább apolárisak, tehát olajban oldódnak, mivel az emulzióban történő diffúziójuk és molekuláris állapotban a határfelületre jutásuk így kevésbé gátolt

Az emulzióbontók diffúzióját és az emulzióbontás hatásfokát nagymértékben elősegíti az állandó lamináris áramlás, keverés.

R. Grace [62] vizsgálta az emulziók stabilitása és destabilizálhatósága valamint az emulzió viszkozitása, életkora, az emulgeáló anyagok mennyisége és minősége, a fázisok térfogataránya és sűrűség-különbsége közötti összefüggést. Megállapításai szerint:

- a viszkozitás csökkentésével nő a vízcseppek mozgékonyasága s ez összeütközésükhöz, összefolyásukhoz, a szeparáció ütemének növekedéséhez vezet.

- a nagyobb sűrűségű olajat nehezebb vízteleníteni mint a kisebb sűrűségűt, mivel az előbbi esetben kisebb az olaj és a víz közötti sűrűségkülönbség. A víz összetétele sűrűsége is fontos mivel az édesvíz lassabban válik el az olajtól mint a sósvíz.

- a magasabb víztartalmú emulziókat általában könnyebb megbontani, mint a kis víztartalmúakat.

- az illékony komponensek, mint a pentán, hexán, stb. elpárolgása megnöveli az emulgeáló anyagok arányát az olajban hosszabb állás esetén, s így romlik a demulgeálhatóság.

- a különböző típusú kőolajok keveredésének következtében megváltozik az emulziót stabilizáló anyagok egymáshoz viszonyított aránya és oldhatósága, ami megnehezítheti a fázisok szeparálódását.

- az olaj-víz elegyek kis sebességű keverése, lamináris áramlás szintén segíti a demulgálódást.

1.4. A szénhidrogén diszperziók kolloid szerkezetének szerepe a kőolajtermelésben (rétegkezelés, gyűjtés, szeparálás, emulzióbontás, stb.)

A szénhidrogén diszperzióknak (emulzióknak) nagy jelentőségük van a kőolajkihozatal növelő (EOR) eljárásokban is. Némely esetben az emulziók az eljárás nem-kívánatos következményei, míg más esetekben felhasználásuk alapvető feltétele a kőolaj kitermelési eljárásnak. Általában, azok a módszerek, melyek felületaktív anyagok egy tárolótelepbe történő besajtolásán alapulnak mikro- és makroemulzió képződését idézhetik elő. Jó példa erre a micelláspolimeres elárasztás, melyeknek során tenzid és polimer vizes oldatát sajtolják a kőolajtároló rétegbe. E módszerek alkalmazásánál, modellkísérletekkel kell megismerni a keletkező emulzió viselkedését, a tárolórétegbe való besajtolás előtt, illetve ahogy ott várhatóan kialakul, valamint ahogy áthalad a tárolón, és ahogyan kiáramlik onnan.

Kelvin C. és munkatársai tanulmányukban [62] a mikroemulziók keletkezését is valószínűsítették. Amíg a mikroemulziók termodinamikailag stabilak és idővel nem különülnek el, a makroemulziók idővel szeparálódhatnak és stabilitásukat csak azoknak a természetes felületaktív anyagoknak és fizikokémiai tulajdonságoknak köszönhetik, amelyek késleltetik az olaj és a víz szeparációját.

Egyik ilyen fontos tényező a határfelületi feszültség, a másik pedig a kiszorító folyadék viszkozitása, amelyek döntően befolyásolják a kapilláris erők nagyságát, tehát azon erőkét amelyek a porózus közegben az olaj visszatartását idézik elő. Ezen tényezők között ír le összefüggést J. J. Taber [69] az un. kapilláris szám segítségével:

$$N_c = \frac{v \eta}{\sigma} \quad (6)$$

ahol

v - a Darcy-sebesség, melyet úgy kapunk, hogy a pórusokban mért térfogatáramot elosztjuk az un. áramlási keresztmetszettel,

η - a kiszorító fázis dinamikus viszkozitása,

σ - a kiszorító és a kiszorítandó fázisok közötti határfelületi feszültség

Az olaj mobilizálása a kapilláris szám csökkentésével érhető el. Ennek lehetséges útja a határfelületi feszültség csökkentése és/vagy a kiszorító fázis viszkozitásának optimális beállítása, melyeket a tenzid- és polimer-oldat visszasajtolásával érhetünk el. Ha a határfelületi feszültség két fázis között zéróhoz közelít, akkor a két fázis elegyedik egymással. Ez az eredmény az EOR eljárások sok típusának a végső célja, azaz az olaj-víz határfelületi feszültséget nullához közelítve a kiszorító folyadék elegyedik az olajfázissal, így ki tudja szorítani a porózus közegbe visszamaradt olajat.

A másik igen fontos tényező az olaj és a vízfázis közötti határfelületi viszkozitás értékének alakulása. Alacsony határfelületi viszkozitás szükséges a kőolajkihozatalt növelő műveletekben, hogy a kiszorított olajcseppecskék könnyen egyesülhessenek az olajpadba, a viszkozitásszám csökkentéséhez ugyanakkor növelni kell a kiszorító tömbfázis viszkozitását, ami befolyásolja a határfelületi viszkozitás értékét is.

Felián B. dolgozatában [54] szintén vizsgálta, hogy a tárolórétegben a vizes elárasztás, illetve a tenzidoldatokkal történő kiszorítás során keletkező emulziók tulajdonságai hogyan befolyásolják a kitermelés határfokát, elősegítik-e vagy gátolják-e a megbízható mozgékonyaság szabályozást. Megállapította, hogy a kőolaj összetevői közül az aszfaltének a leghatékonyabb stabilizátorok és az általuk képzett emulziók szállítása, megbontása komoly nehézség elé állítja a szakembereket.

A felszínen előállított o/v emulziókat közvetlenül is felhasználják a kapilláris erőkkel kötött visszamaradt kőolaj kiszorítására, melyekről Fiori és Farouq Ali [70], valamint Decker és Flock [71] számolnak be részletesen. Ilyen esetben az alkalmazás szempontjából a kinetikai állandóság és a viszkozitás hőmérséklet és nyomás-függvényei a meghatározó paraméterek.

A tenzid- és polimeroldatok valamint makroemulziók és az olaj kölcsönhatása a kőolaj kolloidszerkezetének megváltozását idézheti elő. A szerkezet változásából rendszerint sokkal több hátrány származik mint előny. Amint a kőolaj és víz belép a kútba a rendszer egyensúlya megbomlik. A nehéz alkotórészek paraffinos, aszfalténes formában rakódnak ki a termelőberendezések falán, melyek a termelőcső és a szállítóvezetékek átteresztőképességét nagy mértékben csökkentik, eltávolításuk pedig költséges.

Különböző mechanikus, kémiai vagy e kettő eljárásnak a kombinációját kell alkalmazni a berendezések megtisztításához. Megváltoznak a kőolaj folyási tulajdonságai is. A paraffinbázisú olajok tixotrop, pszeudoplasztikus tulajdonságokat vesznek fel. Részletesen foglalkozott a témával Szilas A. P. [15, 16]. Rácshéjelmélete alapján indokoltnak látszott néhány, addig elfogadott mérési és tervezési eljárás felülvizsgálata. Így például a szivattyúzási és a csővezetéki szállítások technológiájának újragondolása.

A viszkózus kőolajok szállíthatóságának megkönnyítésére is sok esetben hoznak létre O/V emulziókat. Így kiküszöbölhetőek az olaj szerkezet változásából eredő szállítási problémák, mint a magas indító- és szállítónyomás, a magas szállítási hőmérséklet stb [63].

Az olajmezők öregedésével egyenes arányban növekszik a kőolajjal kitermelt víz mennyisége, amely általában emulzió formájában kerül a felszínre. Ennek a nagy mennyiségű emulzióknak a szállítása és kezelése az egyik legnagyobb kihívás az olajipari szakemberek számára. Mivel az emulziók viszkozitása sokkal nagyobb mint a kőolajé és a vízé együttvéve, ezért az emulziók sok esetben igen nehezen vagy egyáltalán nem is szivattyúzhatók vagy szállíthatók csővezetéken keresztül. Ebben az esetben a kitermelés helyén kell megvalósítani a vízleválasztását.

Azokban az esetekben viszont, amikor egy központi emulzióbontó technológia fogadja a különböző típusú termelvényeket, gyakran előfordul, az olajok inkompatibilitása miatt nehezen vagy egyáltalán nem bontható emulzió és köztesfázis [2]. Ilyen típusú rendszerek kialakulását csak részletes kutatómunkával lehet megelőzni, amelynek rá kell mutatnia a legfontosabb határfelületi és kolloidkémiai összefüggésekre és ezek megismerése után a megoldási lehetőségekre.

2. Kísérleti anyagok

2.1. Kőolajminták és frakcióik

Kísérleteimhez Magyarország különböző kőolajtelepeiből és a barcsi gázkondenzátum telepből származó termelvényeket, választottam ki, melyek megnevezése, mintavételük helye és ideje az 1. táblázatban látható. A vizsgált termelvényeket a víztartalommal, atmoszférikus desztillációval 150 °C-ig elkülönített un. finom frakció relatív mennyiségével, az aszfaltén, gyanta és petrolén frakciók mennyiségével jellemeztem.

Meghatároztam néhány jellemző kőolajtípus könnyűpárlatának kémiai összetételét is.

1. Táblázat. A különböző olajmezőkről és tárolórétegekből származó termelvények

Minta jele	Szint, Telep, Mező jele (neve)	Dátum	Mintavétel helye
Alg-556	Ap-13/B (Alsópannon 13/B)	1990.02.16.	kútfej
Alg-556	Ap-13/B (Alsópannon 13/B)	1990.04.27.	kútfej
Alg-937	Ap-13/B (Alsópannon 13/B)	1990.05.10.	kútfej
Alg-937	Ap-13/B (Alsópannon 13/B)	1990.09.14.	kútfej
Alg-758	A-2 (Algyő-2)	1990.02.16.	kútfej
Alg-758	A-2 (Algyő-2)	1990.06.22.	kútfej
Alg-269	Sze-3 (Szeged-3)	1990.01.04.	kútfej
Alg-805	Csd-2 (Csongrád-Dél-2)	1989.08.10.	kútfej
Alg-682	Csd-3 (Csongrád-Dél-3)	1990.02.16.	kútfej
Alg-634	Ti-1 (Tisza-1)	1990.05.10.	kútfej
Alg-848	Ti-1/A (Tisza-1/A)	1992	kútfej
Ásh-É-2	Ásotth. (Ásotthalom)	1991.07.02.	kútfej
Ásh-É-5	Ásotth. (Ásotthalom)	1991.07.02.	kútfej
Rúzsza-27	Rúzsza	1991.07.29.	kútfej
Rúzsza-15	Rúzsza	1991.12.19.	kútfej
Kelebia-D	Kelebia	1991.08.03.	átlagolaj
Üllés-13	Üllés	1991.12.19.	kútfej
Üllés-61	Üllés	1991.12.19.	kútfej
Ött. K-1	Öttömös	1995.06.10.	kútfej
BT-6 TÁ.	Báza (Bázakerettye)	1993.06.17.	szeparátor
BK Főgy.	Báza (Bázakerettye)	1993.04.20.	tartály
NL-473	Nagylén (Nagylengyel)	1993.06.18.	kútfej
NL-113	Nagylén (Nagylengyel)	1993.06.18.	kútfej
NL-2	Nagylén (Nagylengyel)	1993.06.18.	tartály (átlagolaj)
BNY kond	Barcs (Barcs-Nyugat)	1995.05.12.	szeparátor

2.2. Paraffinos kiválások és frakcióik

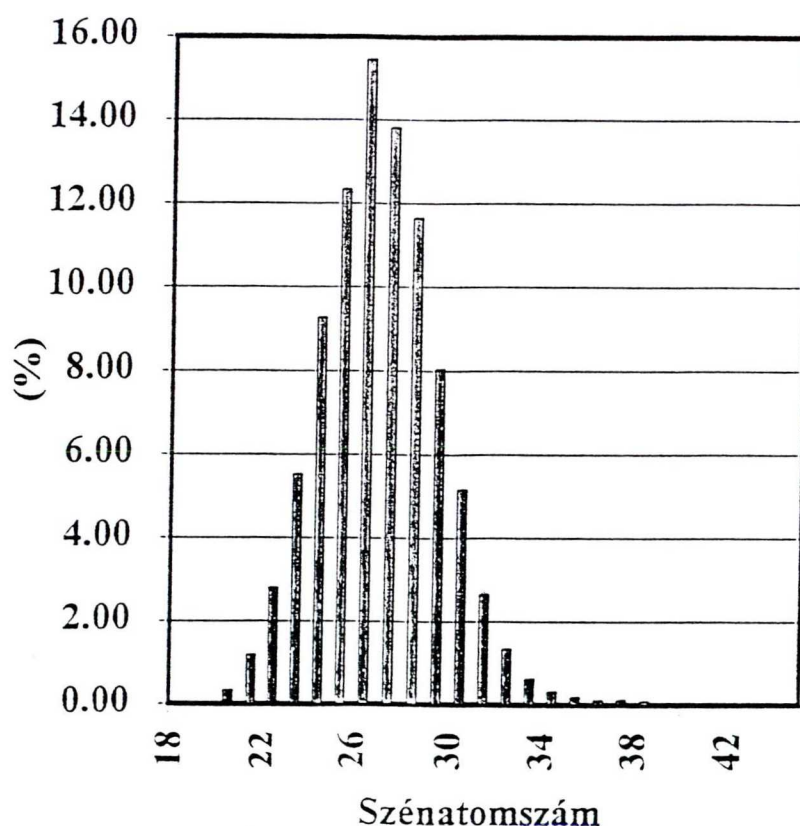
Az algyői olajmező következő kútjainak termelőcsövéből és az Ásotthalom-Algyő szállítóvezetékéből gyűjtöttem paraffinos kiválásokat:

Alg-556 Ap-13/B, Alg-688 A-1, Alg-758 A-2, Alg-778 Sze-1, Alg-478 Sze-3, Alg-248 Sző-1, Alg-632 Csd-1, Alg-805 Csd-2, Alg-881 Csd-2, Alg-682 Csd-3, Alg-634 Ti-1, Alg-89 Ti-2, Alg-664 Ti-2.

Mindegyik kiválásnak meghatároztam a dermedéspontját.

Az alábbi olajkutak termelőcsövében, 0-500 m-es mélységű zónában kivált szerves szilárdanyagok frakcionálását és a frakciók vizsgálatát végeztem el: Alg-556 Ap-13/B, Alg-805 Csd-2, Alg-634 Ti-1, melyek jellemző példaként szolgálhatnak a nagyszámú kiválás minősítéséhez.

A kísérleteim során un. referencia anyagként a Százhalombattán gyártott DW5456 jelű táblás paraffint használtam, amely 91.2 %-ban n-paraffinokból valamint 8.8 %-ban izo-paraffinokból áll. Dermedéspontja 54-56 °C között található, átlag szénatomszáma 26.7, átlag molekulatömege 376 és az alkotó n-paraffinok szénatomszám szerinti eloszlása a 2. ábrán látható.



2. ábra. Az n-paraffinok eloszlása a DW 5456 jelű táblás paraffinban

2.3. Adalékanyagok, tenzidek

A kőolaj- és kiválásminták frakcionáláshoz Reanal gyártmányú, al.t. minőségű oldószereket (toluol, n-pentán, ciklohexán, acetone, kloroform), és adszorbensként Reanal al.t. minőségű alumínium-oxidot alkalmaztam.

A kőolajfrakciók és emulziók vizsgálatához Reanal al.t. 1.-oktánt és toluolt, valamint technikai minőségű gázolajat használtam.

A paraffinkiválás befolyásolásához a Shell gyártmányú Shellswim 11 T és a Shellswim 5X nevű paraffin inhibítorokon kívül a Span 85 és Dehypar 500 márkanévű tenzideket, az emulzióbontási kísérleteknél pedig a Nalco cég D-4579, a Petrolite cég DS-919, DS-656, a Servo cég CPF-348, valamint az Oil Technics cég SOT-818 márkanévű emulzióbontó vegyszereit alkalmaztam.

3. Kísérleti módszerek

3.1. Kőolajminták frakcionálása

A minták víz tartalmát és a könnyű párlatok mennyiségét xilolos azeotróp-desztillációval határoztam meg. A termelvény: xilol arány 1:2 volt, a desztillációt vákuum alkalmazása nélkül 150 °C-ig végeztem.

A könnyű párlatok gázkromatográfiás analízisét CHROMPACK 9001 típusú két csatornás, programozott, 8 °C/perc fűtésű gázkromatográfival a Szegedi Bányászati Üzem laboratóriuma végezte el. A méréshez FS-WCOT kappillár-kollonnát használtak, melynek folyadékfázisa: Silicone OV-101 olaj, elérhető maximális hőmérséklet 250 °C. A kollona effektív hossza 50 m, belső átmérője 0,25 mm, külső átmérője 0,34 mm, film vastagsága 0,4 µm. A detektáláshoz nitrogén vivőgázzal működő lángionizációs detektort használtak. A mintából 0,2 µl-t mértek a kollonnára. A lefúvatás sebessége 80 cm³/perc volt. A minta mintegy 70 perc alatt haladt át a kollonán. Az egyes frakciók kémiai összetételének azonosítása megfelelő standard minták felhasználásával történt.

A kőolajminták aszfaltén tartalmát a desztillációs maradékból határoztam meg oly módon, hogy 10,0 g maradékot 400 cm³ n-heptánban oldottam, illetve szuszpendáltam, majd a rendszert 1 napig állni hagytam. A n-heptánban nem oldódó aszfaltént BD-I típusú billenőküvettes centrifugával 3200 percenkénti fordulatszámmal 15 percig tartó centrifugálással különítettem el az oldattól. A maradékot a küvetta aljáról n-heptánnal többször felszuszpendáltattam, majd a fenti körülmények között újra centrifugáltam és a mosófolyadékot is az először dekantált n-heptános oldathoz öntöttem. A műveletet addig ismételtam amíg a mosófolyadék már csaknem szintelen maradt.

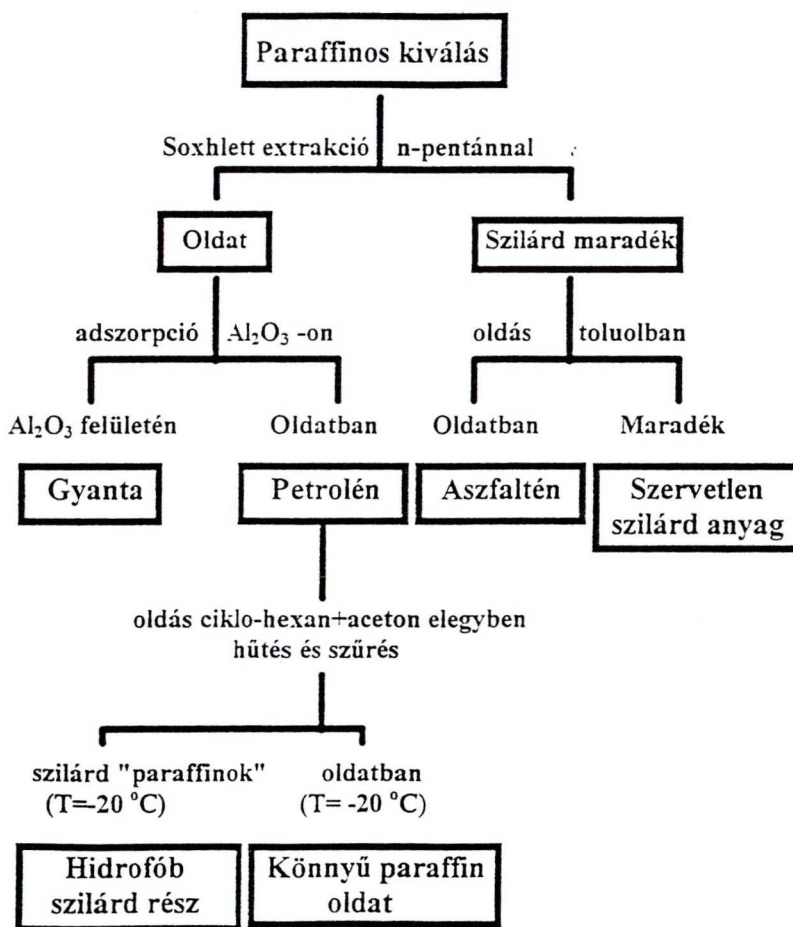
A tisztított üledéket ezután toluollal Soxhlett-extrakciónak vettem alá az aszfaltének kinyerése céljából. Az aszfaltén toluolban jól oldódik. A kismennyiségű extrakciós maradék lehet elviekben toluolban nem oldódó szerves vagy szervesetlen szilárd anyag.

A kőolajminták gyanta tartalmát az egyesített n-heptános oldatból alumínium-oxidon (semleges Brockman -só) történő adszorpcióval távolítottam el. Az adszorbenst addig adagoltam az oldathoz, amíg az oldat az eredeti fekete színűről átlátszó sárgás-zölden fluoreszkálóvá nem változott. Ezután az adszorbenst szűrővel elkülönítettem az oldattól, majd n-heptánnal mostam mindaddig, amíg a lecsépegő oldószer közel szintelenné vált. A gyantát az adszorbenstről kloroformmal történő extrakcióval távolítottam el.

Az n-heptános oldatot ledesztilláltam, a maradékot tömegállandóságig szárítottam, így nyertem a petrolénnek nevezett frakciót.

3.2. Paraffinos kiválások frakcionálása

A különböző kutak termelőcsövéből származó paraffinos kiválások frakcionálásának általános sémáját a 3. ábra tartalmazza. E frakcionálási eljárás kidolgozásához kiindulási alapként szolgált Burger és Perkins [27] által kidolgozott paraffin-kinyerési eljárás. A módosított eljárás segítségével a paraffinos kiválásokat aszfaltén, gyanta, paraffin, hidrofób szilárd rész és szervesetlen szilárd részekre bontottam.



3. ábra A paraffinos kiválások frakcionálása

3.3. Emulziók előállítása és stabilitásának vizsgálata

Az emulziók készítése során a gázolajban vagy kőolajban 40 °C-on oldottam fel a paraffinos kiválásokat vagy frakcióikat, majd időnkénti keverés mellett 1 napig 40 °C-on tároltam. Az így létrejött oldatba (Universal Laboratory Aid -309 típusú lengyel gyártmányú homogenizátorral 100-as sebességfokozattal 10 percig történő keveréssel) 70 °C-ra melegített desztillált vagy rétegvizet kevertem. Az 1:1 fázisarányú emulziókat 100 cm³-es rázóhengerekbe töltve, szobahőmérsékleten tároltam és időközönként megfigyeltem a kiváló olaj és víz relatív mennyiségét.

Megvizsgáltam az olaj és víz térfogatarányának az emulzió stabilitására gyakorolt hatását is

3.4. Emulziók reológiai tulajdonságainak vizsgálata

Az emulziók reológiai sajátságait ROTOVISCO RV-1 típusú rotációs viszkoziméterrel, koncentrikusan elhelyezett kéthengeres mérőrendszer segítségével határoztam meg. A nyírási sebesség-gradienst (D) szakaszon, 10 fokozatban változtattam és számítottam az egyes D értékekhez tartozó nyírófeszültség (τ) adatokat. Ha a nyírófeszültség (τ)- nyírásgadiens (D) függvény (folyásgörbe) az origóból induló egyenes, akkor annak meredeksége a rendszer viszkozitását adja, $\eta = \tau/D$. Ha a folyásgörbe a D tengely felé hajlik, akkor a rendszer nyírásra elfolyósodó, vagyis a végső lineáris szakasz meredeksége a plasztikus viszkozitást (η_{pl}) jelenti. A lineáris szakasz D=0-ra történő extrapolálásával pedig a rendszer mozgási ellenállását vagy Bingham-féle folyáshatárát kapjuk.

3.5. Paraffint tartalmazó diszperz rendszerek vizsgálata

3.5.1. Optikai módszerek

A kőolajokban lejátszódó folyadék-szilárd fázisátalakulás (a szilárd részecskék számának és méretének változása) tanulmányozására a LAB-TEC 1000-es lézerefényszórásos analizátort használtam. A berendezés a mintatartóban levő és állandó sebességgel kevert 60 ml modell olaj egy pontjára lézersugarat fókuszál. Így a módszer 0.7 és 250 mikron közötti méretű részecskék analízisét teszi lehetővé.

A DW5456 paraffin és a paraffinos kiválások frakcióinak kicsapódást a toluol-n-heptán elegysorból egy Spekol 11 típusú spektrofotométerrel, $\lambda=600$ és 730 nm hullámhossznál vizsgáltam. A termosztálható küvetatartóban elhelyezett minták hőmérsékletét ultratermosztáttal szabályozva, a fényáteresztés mérésével optikailag követtem a szilárdfázis kiválásának folyamatát. A paraffinkristályok megjelenése u.i. a fényáteresztés (T) jelentős csökkenését eredményezi, amely az adott koncentrációjú és összetételű rendszerekre, jellemző hőmérsékletnél a fényáteresztés-hőmérséklet görbén jelentékeny töréspontot eredményez.

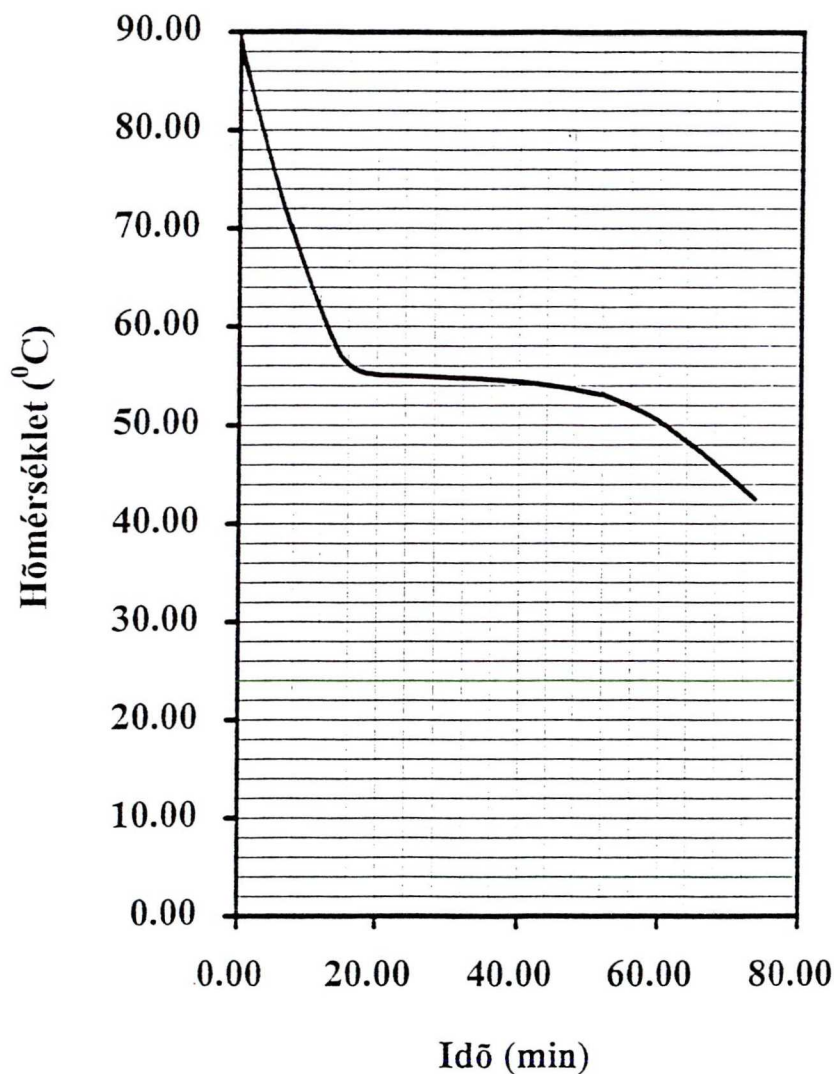
Az UV -spektrofotometriás mérések Uvikon-930 készülékkel készültek. A kőolaj finomfrakcióinak összetételét, annak alifás-aromás szénhidrogén arányát, n-heptán-toluol elegysorral modelleztem. A vizsgálatokat a 200-600 nm-es hullámhossz tartományban végeztem. Az ultraibolya spektrofotometriás módszer alkalmazhatósága az aszfaltén összetételéből következik, hiszen az aromás vegyületek elektronjainak gerjesztése ilyen hullámhosszúságú fénnel lehetséges. Az oldószer elegy UV aktivitását a referencia cellába töltött aszfaltén- és adalékanyag mentes oldószer eleggyel küszöböltem ki. A vizsgálatokhoz a módszer nagy érzékenysége miatt az aszfalténből rendkívül kis koncentrációjú oldatot ($0.005\text{g}/100\text{cm}^3$) alkalmaztam.

A hidrofób szilárd frakciók vizsgálata infravörös (IR) spektroszkópia módszerével is megtörtént. A minták infravörös spektrumainak felvételét Mattson-Genesis FTIL spektrofotométerrel, 0.1 mm-es vastagságú szuszpenziórétegek felhasználásával a JATE Fizikai-Kémiai Tanszéke végezte el. A vizsgálatokhoz biztosítani kellett a hidrofób szilárd részt alkotó molekulák teljes szolvatációját. Ezért a különböző minták esetén eltérő mennyiségű c-hexánra volt szükség. A spektroszkópiai vizsgálatokhoz használt hidrofób szilárd rész, ill. a referenciaként szolgáló petrolén oldatok koncentrációja: Alg-556 Ap-13/B: 8.15 %, Alg-805 Csd-2: 11.3%, Alg-634 Ti-1 13.25% és Kelebia-D: 27.2 %

3.5.2. Termálanalízis, DSC kalorimetria

A paraffinos kiválások dermedéspontjának (hülési görbéjének) meghatározását az MSZ 3252-73 magyar szabvány szerint végeztem. A vizsgálat elve az, hogy a paraffin dermedéspontja az a hőmérséklet tartomány, amelyen a megolvasztott paraffin az előírt feltételek melletti lehülésnél, először

mutatja a hőmérséklet-változás minimumát. A megolvasztott mintát egy hőmérővel vagy termisztorral ellátott un. Dewar-edénybe (evakuált köpenyű üvegedény) öntve, a hőmérséklet időbeli változását regisztrálom. A hőmérséklet-idő görbén minden esetben három különböző meredekségű szakaszt tudtam meghatározni. A folyékony-szilárd fázisátalakulást a hűlési görbén kevésbé meredek szakasz, un. plató jelzi. A módszer alkalmazhatóságát a paraffinos kiválások dermedéspontjának meghatározása, a DW5456 jelű táblás paraffinal ellenőriztem. Az 4. ábra azt mutatja, hogy a hűlési görbe platója pontosan 54 és 56 °C között található, ami megfelel a gyártó által megadott dermedéspontnak, vagyis a módszer a céljaimnak megfelelő.



4. ábra. A DW 5456 jelű táblás paraffin hűlési görbéje



A differenciál scanning kalorimetria (DSC) a különböző szilárd és folyékony anyagok fázisátalakulásainak vizsgálatára kifejlesztett méréstechnika. A mérés során a minta hőmérsékletét egy fűtési vagy hűtési program fokozatosan változtatja és közben egy igen érzékeny detektor érzékeli a fázisátalakulással járó hőcserélődési folyamat entalpiaváltozását. Így a készülék jelzi a fázisátalakulás hőmérsékletét, másrészt a fázisátalakulással járó entalpiaváltozás (ΔH) nagyságát. A méréseket Perkin Elmer gyártmányú DSC készülékkel a JATE Szerves Kémiai Tanszéke végezte el 25-80 °C hőmérséklet-tartományban 5°C/perc fűtési (hűtési) sebességet alkalmazva. A fűtés során a készülék jelzi az olvadással járó endoterm hőeffektust, majd a lehűlésnél a kristályosodással járó exoterm entalpiaváltozást. A vizsgálatok az Alg-556 Ap-13/B kútból származó paraffinos kiválasból frakcionált paraffin, aszfaltén, gyanta, hidrofób frakció és ezek keverékeire vonatkoznak.

3.5.3. Röntgendiffrakció

A röntgendiffrakciós vizsgálatokat Philips PW 1830 generátorra épített goniométerrel 2-50° szögtartományban, $\text{CuK}\alpha$ sugárzás mellett, 1.54 Å hullámhossznál a JATE Kolloidkémiai Tanszékén végezték. A mérések kiértékelése PW 1710 típusú mikroprocesszor által vezérelt berendezéssel történt. A diffraktogramok kiértékelését a Bragg-egyenlet alapján végeztem. A vizsgálatok referencia anyagaként a DW5456 táblás paraffint használtam.

3.5.4. SAXS mérések

A paraffinos kiválasok frakcióinak vizsgálatát kisszögű röntgenszórásos eljárással, $\text{CuK}\alpha = 1.54 \text{ \AA}$ hullámhosszú sugárzással, Ni-filterrel, monokromatizálás után 40 KV feszültség és 35 mA áramerősség mellett, kompakt Kratky-kamerával hélium légtérben a JATE Kolloidkémiai Tanszékén végeztük el. A belépő sugárnyaláb vastagsága 80 μm , a detektor léptetési érzékenysége 0.005 mm volt. A minták 1 mm átmérőjű kapilláris cellában kerültek besugárzásra primer röntgensugárral és a szórásintenzitást (I) a primer sugárzástól mért távolság (m) függvényében adtuk meg. A vizsgálatok a hőmérséklet, a szénhidrogén közeg polaritásának, a gyanta és aszfaltén jelenlétének és a Shellswim 11 T adalék szerkezeti változásokra gyakorolt hatásának tanulmányozására terjedtek ki.

3.5.5. Mikrokalorimetria

Ez a módszer lényegében a szilárd/folyadék kölcsönhatás immerziós mikrokalorimetriás vizsgálatát jelenti az adott hőmérsékleten. Az immerziós hő ($\Delta_w H$) deffiniója:

$$\Delta_w H = H - n^0 H_m^0 - m h_s \quad (7)$$

ahol H a rendszer összes entalpiája, n^0 a nedvesítő tiszta folyadék moláris mennyisége és H_m a moláris entalpiája, m a szilárd anyag tömege és h_s annak fajlagos entalpiája. Mérése nagy érzékenységű (10^{-6} Joule) mikrokaloriméterrel lehetséges akkor, ha a szilárd anyagot evakuálás után az adott folyadékba merítem és a nedvesedés során (S/G \rightarrow S/L átmenet) felszabadult hőt az idő függvényében regisztrálom.

3.5.6. Nagynyomású mintavételi technika

A laboratóriumi vizsgálatokhoz LEUTERT gyártmányú PNL 64 típusú, átfolyókamrás mélységi mintavevővel a MOL Rt Szegedi Bányászati Üzem szakemberei az Alg-556 Ap-13/b jelű kút talpáról, 2390 m-es mélységből, nyomásalatti folyadékmintákat vettek. A nyomástartó mintatartó hőmérsékletét a kútból való kiemelés után, speciális fűtőkábellel tartottuk a réteg-hőmérsékletnek megfelelő értéken. A vizsgálataimhoz közvetlenül a mintavevő mintatartójából expandáltattam a kőolajat. A mélységi kőolajmintán tanulmányoztam a paraffin-gyanta-aszfaltén kiválás és a hűtés sebessége, a kvázi rétegállapotú olajhoz adagolt vegyszerek minősége és mennyisége közötti összefüggéseket, valamint a kőolajszerkezet és a folyási-, reológiai sajátságok, és a vízbeépítő-képesség közötti kapcsolatot.

4. Eredmények és értékelésük

4.1. A frakcionálás eredményei, a frakciók fizikai és kolloidkémiai tulajdonságai

4.1.1. A kőolajminták frakcionálásának eredményei

A különböző olajmezőkről és tárolórétegekből származó termelvények frakcióösszetételét a 2. táblázat tartalmazza.

A 2. táblázat adatai azt mutatják, hogy a vizsgált termelvények közül jelentős víztartalommal rendelkeznek az Alg-758 A-2, Üllés-13 és az NL-113 jelű kutakból származó minták. A többi termelvény víztartalma 10 % alatt marad, sőt az Alg-937 Ap-13/B, Alg-805 Csd-2, Kelebia-D, Alg-848 Ti-1/A és BNY kond. jelűek teljesen vízmentesek. Említésre méltó megjegyezni, hogy a viszonylag magas, 34-45 % víztartalmú termelvények is csaknem homogén olajnak tűntek szobahőmérsékleten.

2. Táblázat. A különböző olajmezőkről és tárolórétegekből származó termelvények összetétele

Olajkút	Szint	Dátum	Mintavétel helye	g frakció/100 g termelvény					
				Víz	Párlat 150 °C-ig	Aszfaltén	Gyanta	Petrolén	Elválasztási veszteség
Alg-556	Ap-13/B	1990.02.16.	kútfej	4.5	56.3	5.2	14.2	18.2	1.6
Alg-556	Ap-13/B	1990.04.27.	kútfej	5.6	55.8	5.0	14.0	18.6	1.0
Alg-937	Ap-13/B	1990.05.10.	kútfej	0.0	49.0	12.5	8.8	29.6	0.1
Alg-937	Ap-13/B	1990.09.14.	kútfej	0.0	48.6	12.8	10.8	27.3	0.5
Alg-758	A-2	1990.02.16.	kútfej	45.0	18.6	2.1	7.8	25.5	1.0
Alg-758	A-2	1990.06.22.	kútfej	34.0	24.5	2.8	9.4	29.1	0.2
Alg-269	Sze-3	1990.01.04.	kútfej	2.0	65.6	0.4	8.4	21.7	1.9
Alg-805	Csd-2	1989.08.10.	kútfej	0.0	69.5	2.5	8.8	19.2	0.0
Alg-682	Csd-3	1990.02.16.	kútfej	1.0	61.9	1.9	3.8	30.2	1.2
Alg-634	Ti-1	1990.05.10.	kútfej	3.5	30.1	0.1	0.6	65.2	0.5
Alg-848	Ti-1/A	1992	kútfej	0.0	90.7	0.0	0.0	9.0	0.3
Ásh-É-2	Ásoth.	1991.07.02.	kútfej	1.2	17.6	5.2	18.8	49.3	2.9
Ásh-É-5	Ásoth.	1991.07.02.	kútfej	1.5	20.9	5.9	16.8	47.8	3.1
Rúzsza-27	Rúzsza	1991.07.29.	kútfej	1.7	40.1	1.0	4.5	49.8	2.9
Rúzsza-15	Rúzsza	1991.12.19.	kútfej	1.0	35.5	2.1	8.7	48.4	4.1
Kel-D-	Kelebia	1991.08.03.	átlagolaj	0.1	10.0	4.8	35.5	45.8	1.3
Üllés-13	Üllés	1991.12.19.	kútfej	15.0	31.4	2.4	9.5	38.7	2.4
Üllés-61	Üllés	1991.12.19.	kútfej	1.3	33.1	2.0	12.9	46.9	3.7
Ött. K-1	Öttömös	1995.06.10.	kútfej	1.5	14.5	5.8	12.6	65.5	0.1
BT-6 TÁ.	Bázaker	1993.06.17.	szeparátor	3.3	46.3	0.7	6.7	42.9	0.1
BK Főgy.	Bázaker	1993.04.20.	tartály	0.9	45.4	0.8	6.8	46.0	0.1
NL-473	Nagylen	1993.06.18.	kútfej	0.7	9.0	15.7	18.6	55.9	0.1
NL-113	Nagylen	1993.06.18.	kútfej	16.0	13.3	14.3	16.0	40.2	0.2
NL-2	Nagylen	1993.06.18.	tartály	0.9	11.2	17.0	16.3	54.5	0.1
BNY kond	Barcs	1995.05.12.	szeparátor	0.0	21.0	0.0	0.1	78.8	0.1

A mintákban levő könnyű frakciók mennyisége- és ettől függően azok sűrűsége is széles határok között változik. Az Algyő mezőből származó, "Alg-" jelű minták viszonylag sok, 18.6-90.7% 150 °C-ig desztillálható könnyűpárlatot tartalmaznak. Ezek közül is kiemelkedő az Alg-848 Ti-1/A telepől vett minta könnyű komponenseinek mennyisége, 90.7 %, ami minden eddig vizsgált kőolajénál magasabb. Ezzel szemben a nagylengyeli olajmező NL-473 jelű kútjából származó mintában csak 9 % a könnyű szénhidrogén. A Kelebia-D átlagolaj párlattartalma is mindössze 10 %.

Nagy különbségek figyelhetők meg a minták jellemző frakcióinak mennyiségében is. A viszonylag sok könnyű frakciót tartalmazó, kis sűrűségű Felsőpannon olajok mint például az Alg-634 Ti-1, Alg-682 Csd-3, Alg-805 Csd-2, Alg-269 Sze-3, Alg-758 A-2 általában kismennyiségű aszfaltént és viszonylag sok petrolént tartalmaznak. Ezen minták gyantatartalma a 10 % -t sem haladja meg. Az Alg-556 Ap-13/B, Alg-937 Ap-13/B, NL-473 és NL-113 jelű Alsópannon illetve a nagylengyeli mintáknak kiemelkedően nagy az aszfalténtartalma. Az aszfaltént a könnyűpárlat mellett jó közelítéssel vele azonos tömegű, az Alg-556 Ap-13/B esetében pedig több mint kétszeres mennyiségű gyanta tartja oldott, ill. peptizált állapotban. A nagylengyeli kőolajok jelentős részét képezi a petrolén frakció amely feltehetően nagy relatív moláris tömegű normál-paraffin szénhidrogéneket, ciklikus-, aromás-, naftén- és kondenzált gyűrűs vegyületeket tartalmaz. A Rúzs-15 és 27, Üllés-13 és 61 kőolajok aszfalténttartalmában lényeges különbség nincs, 1.0 és 2.4 % között változik. A rúzsai minták gyantatartalma valamivel kevesebb, mint az üllési mezőből származóké. A Rúzs-27 kőolaj gyantatartalma mindössze 4.5 %, az Üllés-61 jelűé ugyanakkor 12.9 %. Mind a négy mintának jelentős mennyiségű, 38.7-49.8 % közötti a petrolén tartalma. Az Ásh-É-2, Ásh-É-5, és Ött.K-1 minták öt-hat százalék aszfaltént és a peptizálásához szükséges 12.6-18.8 % mennyiségű gyantát tartalmaznak. Gyanta- és aszfalténtartalmukat tekintve hasonlítanak az Alg-556 Ap-13/B telepől származó kőolajra, de párlat és petrolén tartalmukat tekintve eltérnek attól. Amíg az Alg-556 Ap-13/B minta könnyűpárlat-tartalma kétszerese az ásothalmi és az öttömösi mintákénak, addig a petroléntartalom esetében pont fordítottak az arányok, vagyis az Alsópannon kőolaj csak feleannyi petrolént tartalmaz mint az ásothalmi vagy az öttömösi.

A Kelebia-D minta aszfaltén tartalma szempontjából nem számít rendkívülinek. Az viszont már egyértelműen kiemelést érdemel, hogy a 4.8 % aszfaltén peptizálásához 35.5 % gyanta áll rendelkezésre. Ez a gyantamennyiség közel kétszerese az ilyen szempontból utána következő Ásh-É-2 és NL-473 minták gyantatartalmának.

A BT-6 TÁ, BK Főgy. jelű bázakerettyei minták aszfaltén tartalmukat tekintve hasonlítanak az Alg-634 Ti-1 típusú kőolajra. Gyantatartalmuk viszont inkább közelebb áll a többi algyői Felsőpannon telepől származó kőolajéhoz.

A 2. táblázat adatai szerint csak két minta nem tartalmazott aszfaltént az Alg-848 Ti-1/A és a BNY kond. A gyantatartalom az Alg-848 Ti-1/A kőolajból teljesen hiányzik, míg a BNY kond. is csak 0.1 %-t tartalmaz. A petroléntartalma viszont a BNY kond. jelűnek a legmagasabb, 78.8 %.

A vizsgált kőolajokról, a Kelebia-D kivételével, frakcióösszetételük alapján összefoglalóan megállapítható, hogy elegendő aszfaltén, gyanta és petroléntartalommal rendelkeznek ahhoz, hogy adott körülmények között térbeli struktúrával rendelkező kolloid-diszperz rendszerként viselkedjenek, amire jellemző a plasztikus folyási jelleg és a nagyfokú vízbeépítőképesség (emulgeálóképesség).

A paraffinos kiválások és a kőolajemulziók stabilitása vagy demulgeálhatósága szempontjából lényeges tényező a könnyűpárlatok relatív mennyisége mellett azok kémiai összetétele is. Ettől függ ugyanis a kőolaj szerves szilárd komponenseinek oldékonysága és ezen keresztül az emulziók stabilitása és reológiai sajátsága is. Néhány jellemző kőolajtípus gázkromatográfiás analízissel meghatározott kémiai összetételét a 3. táblázat tartalmazza. A táblázat adatai azt mutatják, hogy a két algyői minta könnyűfrakcióinak összetételében annak ellenére nincs nagy különbség, hogy az Alg-556 Ap-13/B minta a mező egyik legalsóbb, az Alg-848 Ti-1/A minta pedig a mező legfelsőbb rétegéből származik.

3. Táblázat. Kőolajminták könnyűpárlatainak kémiai összetétele tömeg %-ban kifejezve

	Alg-556 Ap-13/B	Alg-848 Ti-1/A	BT-6 TÁ átlagolaj	NL-2 átlagolaj
n-paraffin	30.5	36.8	22.2	33.5
i-paraffin	56.3	46.7	61.7	24.5
aromások	5.6	4.8	5.3	38.9
naftének	7.6	11.7	10.8	3.1

Mindkét minta jelentős mennyiségű normál- és izoparaffin szénhidrogént tartalmaz. Ezek együttes mennyisége 84 és 87 %, aromás tartalmuk is jó közelítéssel megegyezik, 4.8 és 5.7 %. Mindkettő tartalmaz naftén típusú szénhidrogéneket, meglepő módon az Alg-848 könnyűolajnak nagyobb a

naftén-szénhidrogén tartalma, mint az Alsópannon rétegből származó Alg 556 Ap-13/B mintának.

A vizsgált bázakerettyei, BT-6 TÁ és a nagylengyeli, NL-2 minták könnyűpárlatának összetétele úgy egymástól, mint az algyői mezőből származó minták hasonló adataitól lényeges mértékben különbözik. Jellemző, hogy a bázakerettyei mintának igen nagy az izomer-szénhidrogén tartalma (62 %) és kicsi az aromás szénhidrogének mennyisége (5.7 %). A normál- és izomer-szénhidrogén tartalma együttesen 83 %, amely a nagylengyeli mintában mindössze 53 %. A nagylengyeli átlagolaj könnyűpárlata több kis relatív moláris tömegű paraffin-szénhidrogént tartalmaz, mint izomer módosulatot. Ugyanakkor a nagylengyeli mintában a várakozásnak megfelelően jelentős mennyiségű aromás-szénhidrogén is található.

A vizsgálatok eredményéből következik, hogy a könnyűpárlatok szerepének értékelése során nemcsak annak kémiai összetételét, hanem relatív mennyiségét is figyelembe kell venni. Ilyen szempontból a négy minta jelentős mértékben különbözik egymástól, mivel az Alg-848 Ti-1/A-nak 90.7 %-a, az Alg-556 Ap-13/B-nek 56 %-a, a BT-6 TÁ-nak 45.4 %-a, ugyanakkor az NL-2 átlagolajnak mindössze 11.2 %-a könnyűpárlat. A könnyűpárlatok kémiai összetétele és relatív mennyisége az aszfaltén-, gyanta- és petrolén-frakciók mellett jelentős mértékben befolyásolják a kőolajok konzisztenciáját, reológiai sajátságait és a rétegvízzel történő kölcsönhatását.

A 2. és 3. táblázatok adatai alapján is megállapítható, hogy a kőolajok többsége tartalmaz annyi felületaktív komponenst (aszfaltént és gyantát), amely a rétegvíz/kőolaj emulziók stabilitását eredményezi. A könnyűpárlatok kémiai összetétele, elsősorban aromás- és naftén-szénhidrogén tartalma, pedig az aszfaltén peptizált állapotban tartását az olaj-víz határfelületen történő felhalmozódását és stabilizáló hatását befolyásolja.

4.1.2. Paraffinos kiválások dermedéspontja és frakcionálásuk eredményei

Az algyői olajmező kőolajtermelő kútjainak termelőcsövéből és az Ásotthalom-Algyő szállítóvezetékéből gyűjtött paraffinos kiválások termálanalízissel meghatározott dermedéspont értékeit a 4. táblázat tartalmazza.

4. Táblázat. Paraffinos kiválások termálanalízissel meghatározott dermedéspontja

Minta jele	Szint, Telep, Mező	Mintavétel helye	Dermedéspont, °C
Alg-556	Ap-13/B	termelőcső	66.5-70.9
Alg-937	Ap-13/B	termelőcső	62.7-77.9
Alg-688	A-1	termelőcső	63.0-65.6
Alg-758	A-2	termelőcső	64.7-67.8
Alg-778	Sze-1	termelőcső	69.9-72.5
Alg-478	Sze-3	termelőcső	60.4-63.8
Alg-248	Sző-1	termelőcső	63.8-66.5
Alg-632	Csd-1	termelőcső	71.3-77.5
Alg-805	Csd-2	termelőcső	74.5-80.0
Alg-881	Csd-2	termelőcső	72.3-78.3
Alg-682	Csd-3	termelőcső	72.7-76.5
Alg-634	Ti-1	termelőcső	67.6-80.2
Alg-89	Ti-2	termelőcső	71.0-75.5
Alg-664	Ti-2	termelőcső	76.5-79.9
Ásotthalom	Ásotthalom	gyűjtővezeték	69.2-72.7

A 4. táblázat adatai szerint a termelőcsövek falán kivált szilárd szénhidrogének dermedéspontja 62.5 és 80.2 °C között található. A függelék F.1. és F.2. ábrák szerint ezek a hőmérséklet értékek 28 és 40 közötti átlagos szénatomszámú, vagyis 400 és 560 közötti átlagos molekulatömegű szénhidrogéneknek felelnek meg. Mivel ezek átlagértékek, feltételezhető, hogy 600-nál is nagyobb molekulatömegű szénhidrogéneket is magukba foglalnak a paraffinos kiválások. Az ásotthalmi gyűjtővezetékben található paraffinos kiválás dermedéspontját tekintve nem különbözik az algyői kiválásoktól.

A 4. táblázat adataiból az is egyértelműen látszik, hogy a mező egyik legmélyebben fekvő, Ap-13/B rétegéből termelő kutakban található paraffinos kiválások dermedéspontja és a mező legfelső, Ti-1, Ti-2 rétegekből termelő kutakból származó paraffinos kiválások dermedéspontja között 17-18 °C különbség van. Meglepő módon a mélység és a kőolajok sűrűségének csökkenésével növekszik a termelőcsőben található paraffinos kiválások dermedéspontja. A továbbiakban ezen látszólagos ellentmondás okának kiderítésére elvégeztem a paraffinos kiválások frakcionálását.

Három jellemző minta frakcionálásának eredményeit az 5. táblázatban foglaltam össze.

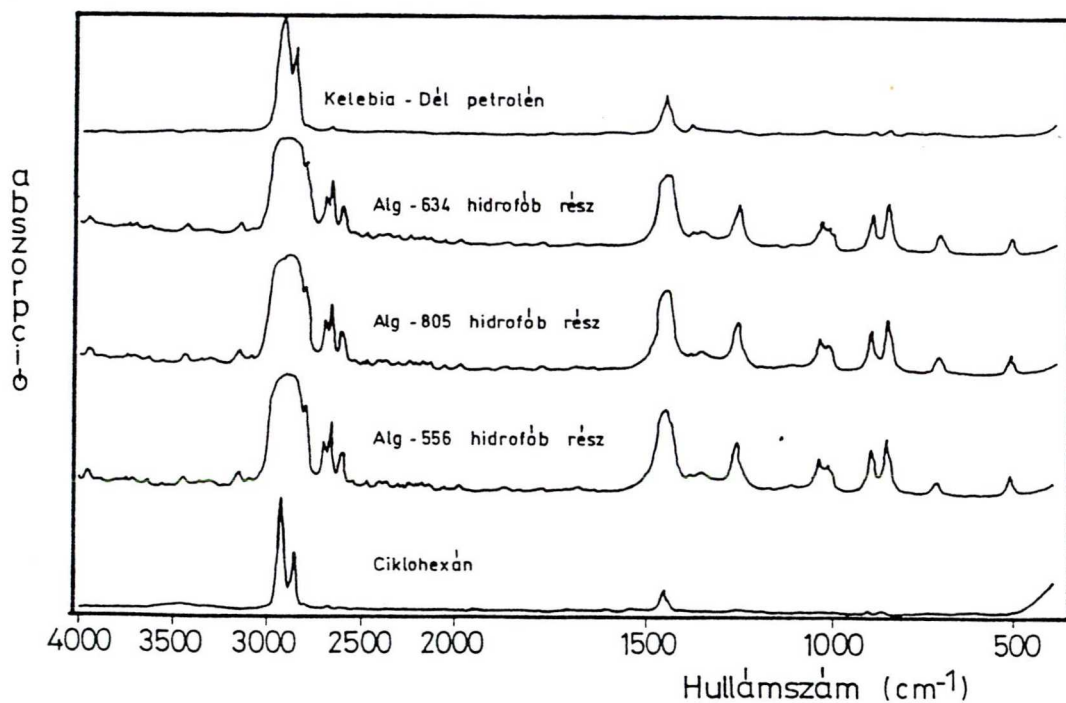
5. Táblázat. Paraffinos kiválások összetétele

Minta jele	Szint	Aszfaltén	Gyanta	Hidrofób szilárd rész	Könnyű paraffin oldat	Szervetlen szilárd-anyag
		g frakció/100 g kiválás				
Alg-556	Ap-13/B	3.7	7.9	74.8	13.3	0.3
Alg-805	Csd-2	1.3	3.7	79.0	15.7	0.3
Alg-634	Ti-1	<0.1	0.3	79.5	19.9	0.2

Az 5. táblázat adatai azt mutatják, hogy a paraffinos kiválások aszfaltén- és gyanta tartalma arányos a megfelelő kőolajok aszfaltén - és gyanta tartalmával. A mélységgel nő a kiválások aszfaltén- és gyantatartalma, színe viaszszárgából fokozatosan feketére változik. A kiválások szervetlen szilárdanyag tartalma 0.2 és 0.3 % között változik, amely barnás-fehér színű, többségében kvarcból és vasoxidból áll. A korábbi közleményemben, [65, 73] egyszerűen szilárd paraffinnak majd felületaktivitásából eredően hidrofób szilárd résznek nevezett frakcióból a módosított Burger-Perkins módszerrel még mintegy 13-20 % folyékony részt sikerült elkülíteni, amit könnyű paraffinnak neveztem el. A hidrofób szilárd résznek nevezett frakció mennyisége mind a három esetben közel azonos és a kiválások döntő hányadát alkotja. A hidrofób szilárd rész szappanpehely-szerű, szürkés-fehér színű anyag, amely szerves közegben (toluolban, benzolban) igen jól diszpergálódik, stabilis, gélesedésre hajlamos szuszpenziót alkot. Már ezen tulajdonsága is arra utal, hogy a tárolórétegekben organofilizálódott nagyszénatomszámú paraffin-szénhidrogénről van szó. A jelentős hidrofób szilárdanyag tartalom azért is figyelmet érdemel, mert a hidrofób felületű részecskék a v/o típusú kőolajemulziók stabilitását is elősegítik az aszfalténekkal együtt. Az Ibragimov féle meghatározás szerint [44] a három kiválás az alkotó komponensek egymáshoz viszonyított aránya alapján a **paraffinos** csoportba tartozik. A P/(GY+A) hányados az Alg-556 esetében 1.14, az Alg-805 esetében 3.14, és az Alg-634 esetében 49.75. A szervetlen mechanikai szennyeződések mennyiségét is figyelembevéve mind három kiválás az **A2** alcsoportba sorolható.

4.1.3. A hidrofób szilárd frakciók infravörös spektroszkópai vizsgálatának eredménye

A ciklohexán, az Alg-556 Ap-13/b, Alg-805 Csd-2, Alg-634 Ti-1 jelű hidrofób szilárd részek és a Kelebia-D kőolajból származó petrolén frakció infravörös spektrumait az 5. ábrán szemléltetem. A spektrumok értékelésénél természetesen csak azok a csúcsok lettek figyelembe véve, melyek nem a ciklohexántól származnak. A természetes paraffinos kiválásokból kipreparált három hidrofób szilárd frakció spektrumain 723 cm^{-1} hullámszám jól azonosítható a $\text{B}_{\text{as}} \text{CH}_2$ sáv, amely az egyenes láncú telített paraffin-szénhidrogénekre jellemző. A sávok intenzitása egyenesen arányos a vizsgált oldatok koncentrációjával. Az 1735 cm^{-1} körüli o_sCH_3 sáv pedig a CH_3 csoport meglétére utal. Az 1450 cm^{-1} körüli sáv is a szénhidrogénekre jellemző. A spektrumokon ciklikus aromás vagy kondenzált gyűrűs vegyületek jelenlétére utaló sávok nincsenek.



5. ábra. Kőolaj frakciók infravörös spektrumai

A Kelebia-D petrolénjének spektruma alapvetően különbözik a hidrofób szilárd részek spektrumától. Ezen a spektrumon a 750 cm^{-1} alatt levő sávcsoport a szubsztituált aromás ill. kondenzált gyűrűs szénhidrogénekre jellemző. Az 1375 cm^{-1} körüli hullámszám tartományban itt is jelentkezik a o_sCH_3 sáv. Az

1379 cm^{-1} -nél látható maximum a ketonokra jellemző, feltehetően a maradék aceton nyomok következménye. A Kelebia-D spektrumán a nyíltláncú paraffinokra jellemző $-\text{CH}_2$ -rezgés alig jelentkezik.

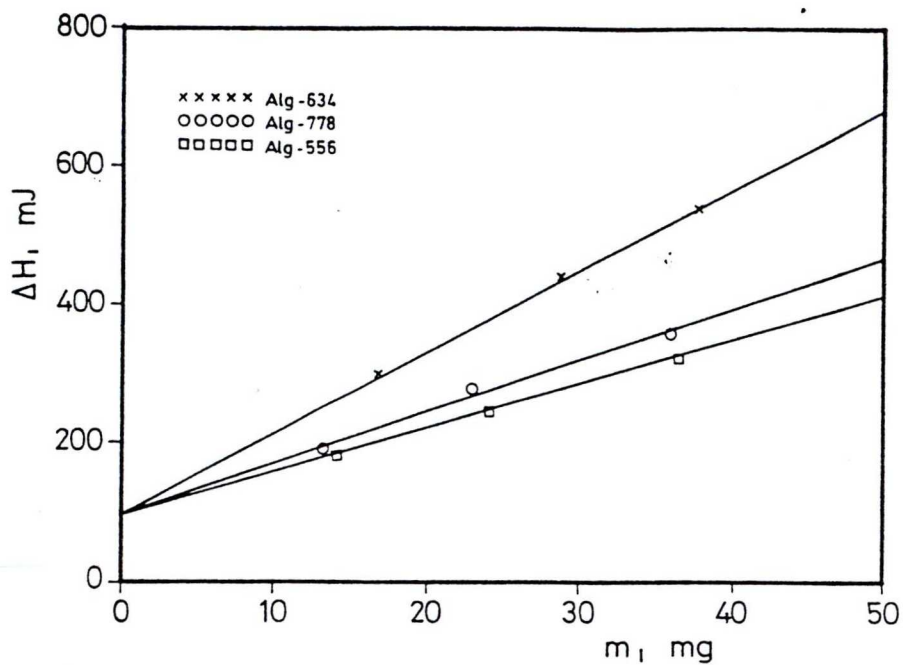
Az infravörös spektroszkópiai vizsgálatok eredményeinek alapján megállapítható, hogy a három igen eltérő összetételű paraffinos kiválásból nyert hidrofób szilárd részek kémiai összetétele szempontjából alig különböznek egymástól. Mindegyik döntően nyíltláncú telített paraffin-szénhidrogénekből áll. A Kelebia-D olajából hasonló módszerrel nyert minta ugyanakkor paraffin-szénhidrogéneket alig tartalmaz, főleg szubsztituált aromás és kondenzált gyűrűs vegyületekből tevődik össze. Ez a különbség jelentkezik a kindulási kőolajok tulajdonságaiban is.

4.1.4. A paraffinos kiválások és frakcióik kolloidkémiai minősítése

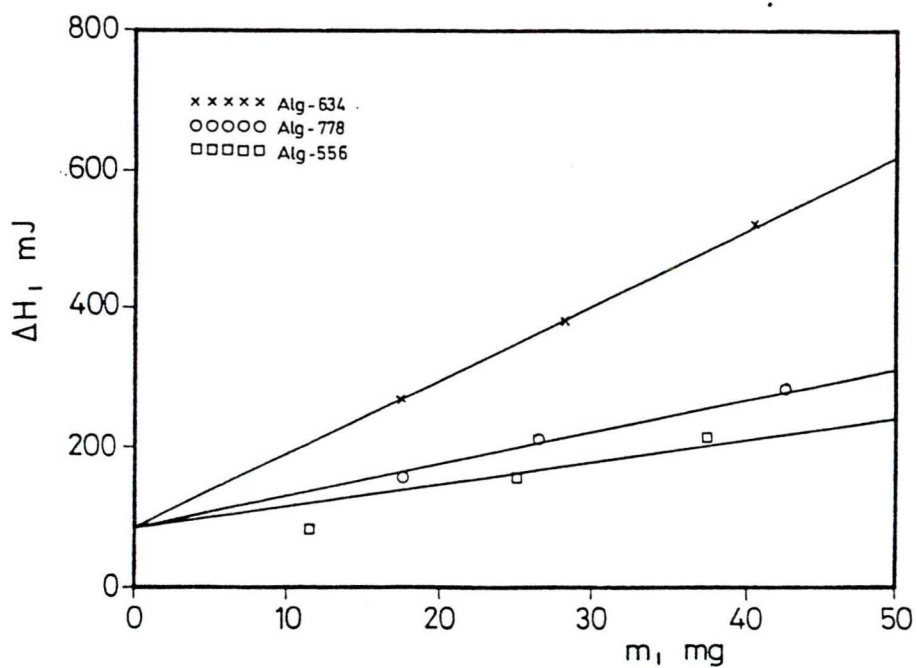
4.1.4.1. Immerziós nedvesedés és entalpia változás alapján

Vizsgálataim során fontos feladatnak tekintettem, hogy kvantitatív információt kapjak a hidrofób szilárd részecskéknek a szénhidrogén folyadékokban történő nedvesedéséről és a nedvesedést kísérő entalpiaváltozásról. Erre a célra az 5. táblázatban szereplő Alg-556 Ap-13/B és az Alg-634 Ti-1 jelű minták mellé az Alg-778 Sze-1 jelű kiválás hidrofób frakcióját választottam. A szilárd/folyadék kölcsönhatás immerziós mikrokalorimetriás vizsgálatok eredményei azt mutatják (6-9. ábrák), hogy a három hidrofób szilárdanyag közül aromás folyadékban (toluolban), $t=25\text{ }^{\circ}\text{C}$ hőmérsékleten jól diszpergálódik az Alg-634 Ti-1 és az Alg-778 Sze-1 jelű, mivel igen jelentős hőeffektust kaptam. A alifás n-heptánban és n-oktánban mért hőeffektus már kisebb, de még mindig endoterm folyamatot jelez, utalva a szilárdanyag szerves folyadékban történő duzzadására és gélképzésére. A jó diszpergálhatóságot (duzzadást és gélképzési hajlamot) jelzik a 6. táblázatban megadott $V_{\text{ü}}$ üledéktérfogat értékek. A hidrofób részecskék koncentrációja az adott folyadékokban minden esetben $0.1\text{g}/10\text{ cm}^3$. Megállapítható, hogy a diszpergálhatóság toluolban mindhárom anyagnál jelentős, és a nagy endoterm hőeffektusok jelentős duzzadást és gélképzést mutatnak. A nedvesedés n-heptánban és n-oktánban már csak az előző hőeffektusok felét teszi ki, de az üledéktérfogat az Alg-634 Ti-1 mintánál jelentékeny. Az Alg-556 Ap-13/B és az Alg-778 Sze-1 mintáknál a gélképzési hajlam már nem jelentős.

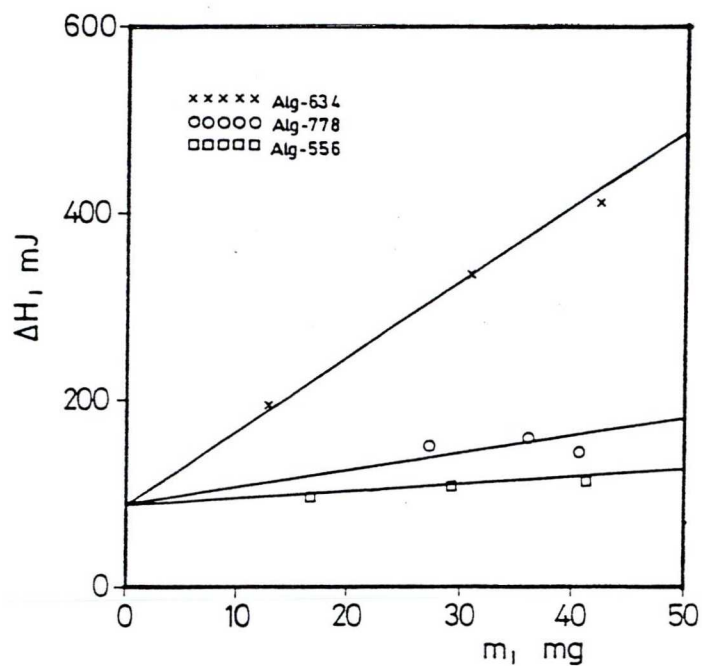
Külön megvizsgáltam a hidrofób részek nedvesedését poláris folyadékban, metanolban is. Mivel ebben a közegben gélképzés és duzzadás nem tapasztalható, várható, hogy csak az adszorpciós nedvesítés miatt exoterm (negatív előjelű) hőtermelő folyamat regisztrálható.



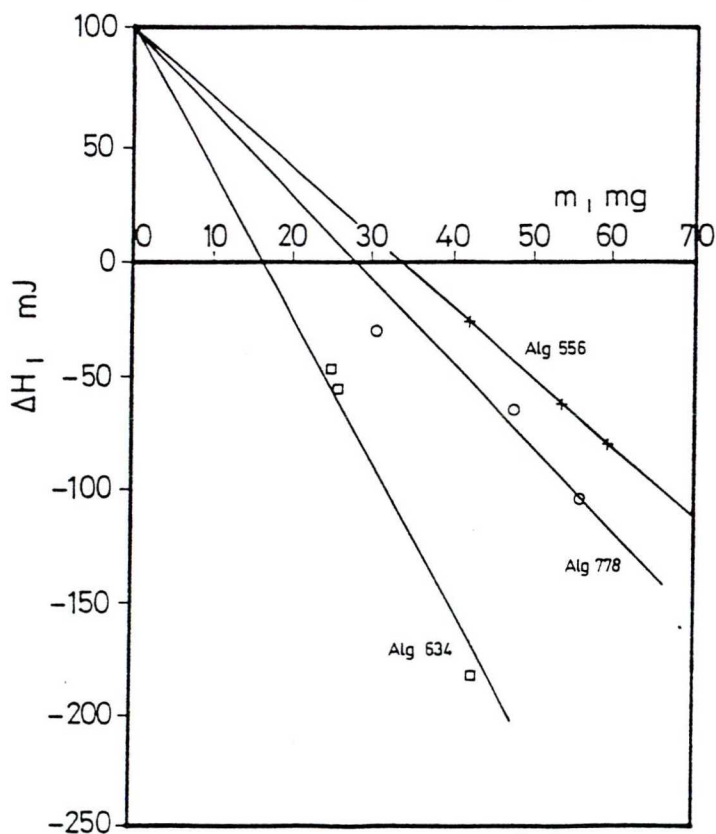
6. ábra. Hidrofób szilárd rész nedvesedési entalpia értékeinek változása toluolban a nedvesített szilárdanyag tömegének függvényében



7. ábra. Hidrofób szilárd rész nedvesedési entalpia értékeinek változása n-heptánban a nedvesített szilárdanyag tömegének függvényében



8. ábra. Hidrofób szilárd rész nedvesedési entalpia értékeinek változása n-oktánban a nedvesített szilárdanyag tömegének függvényében



9. ábra. Hidrofób szilárd rész nedvesedési entalpia értékeinek változása metanolban a nedvesített szilárdanyag tömegének függvényében

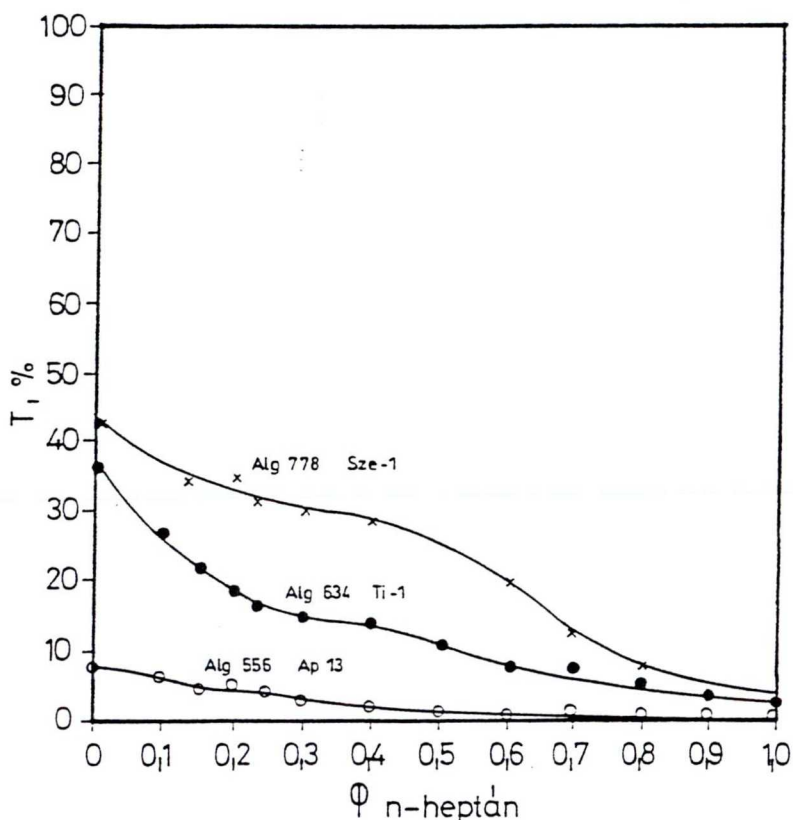
A 6. táblázatból kitűnik, hogy a metanollal való exoterm kölcsönhatás nagysága arányos az aromás folyadékban észleltekkkel csak az effektus ellenkező előjelű. Így a metanollal való nedvesítés kizárólag az adszorpció következménye, amely a minta fajlagos felületével arányos. Erre utal az is, hogy az üledéktérfogatok minimálisak és mindhárom minta esetén azonosak. Poláris közegben tehát a hidrofób szilárdanyagok egyike sem diszpergálható és szerkezetképzési tulajdonságaik a hidrofobitásuk miatt nem jelentkeznek.

6. Táblázat. A mikrokolorimetriás mérések eredményei, $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on

Hidrofób rész	M_n	$\Delta_w H$	$V_{\ddot{u}}$	$\Delta_w H$	$V_{\ddot{u}}$	$\Delta_w H$	$V_{\ddot{u}}$	$\Delta_w H$	$V_{\ddot{u}}$
		Jg^{-1}	cm^3	Jg^{-1}	cm^3	Jg^{-1}	cm^3	Jg^{-1}	cm^3
		toluol		n-heptán		n-oktán		metanol	
Alg-634 Ti-1	730	12.8	8.0	10.6	7.0	10.8	6.6	-8.3	1.0
Alg-778 Sze-1	720	8.2	10.0	4.8	1.4	3.3	1.8	-5.2	1.0
Alg-556 Ap-13/B	813	3.5	4.8	3.3	1.1	1.8	1.3	-6.0	1.0

4.1.4.2. Paraffinos kiválások és frakcióik minősítése transzmittancia mérések alapján

A hidrofób frakciók teljes aromás-alifás elegyben való viselkedését optikai módszerrel- fényáteresztés méréssel is követtem. A 10. ábra $\lambda = 600\text{ nm}$ hullámhosszon megfigyelt transzmittancia (T %) százalékos változását mutatja toluol- n-heptán elegyekben. Az ábráról megállapítható, hogy az Alg-556 Ap-13 jelű minta fényáteresztése még aromás dús elegyekben is minimális. Ezzel szemben igen jól dezaggregálódnak és így növekszik a fény intenzitása az Alg-778 Sze-1 és Alg 634 Ti-1 mintáknál. A jól szolvatált organogél részecskék tulajdonképpen két jellegzetes toluol- n-heptán összetételnél okoznak fényintenzitás változást, ami a finom diszperzió zavarosodásában mutatkozik meg. Először $\Phi_{n\text{-heptán}} = 0.25$ elegyösszetétel tartományban, másodsor pedig $\Phi_{n\text{-heptán}} = 0.70$ koncentrációnál találtam zavarosodás növekedést, vagyis a részecskék kiválását az elegyből $22\text{ }^{\circ}\text{C}$ hőmérsékleten. Az optikai méréseket az adott elegyösszetételnél az Alg-634 Ti-1 minta hidrofób frakciójára vonatkozóan különböző hőmérsékleteken is elvégeztem. A vizsgálatokat $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ra melegített rendszerekkel kezdtem, mivel ezen a

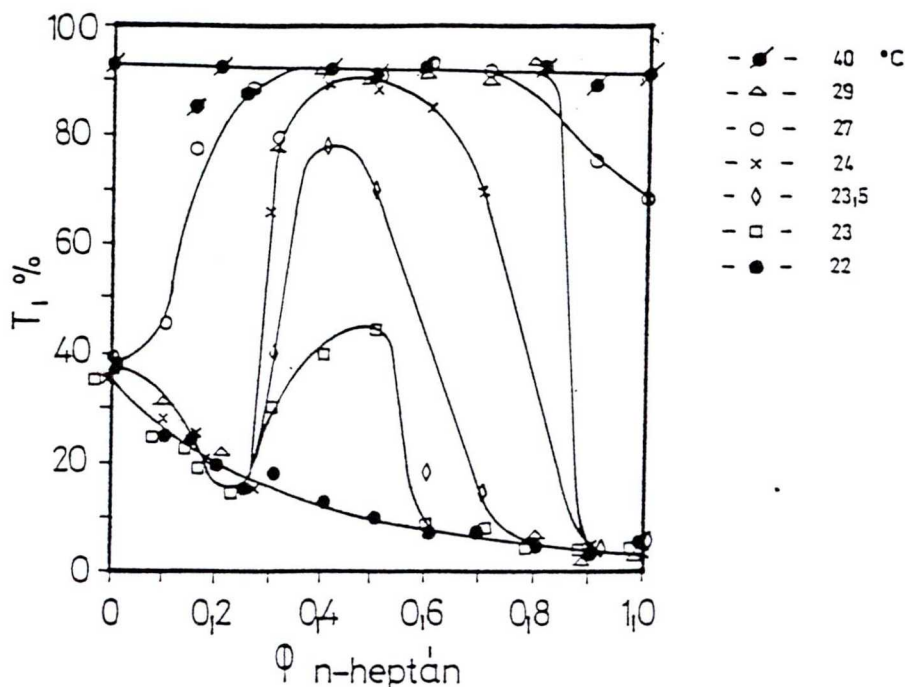


10. ábra. A hidrofób szilárd frakciók toluol- n-heptán elegyben történő kicsapódás hatására bekövetkező transzmittancia változás, $t = 22$ °C hőmérsékleten

hőmérsékleten a hidrofób frakció kolloid micellákat, vagy molekuláris (oligomer) oldatot képez. Így az első észlelési pont 40 °C hőmérsékleten volt (11. ábra). Ebben az esetben a teljes összetétel tartományban 100 %-os a transzmittancia, zavarosodás, részecske kiválás nem észlelhető. A hőmérsékletet 30 °C-ig csökkentve, változást nem tapasztaltam. Az első zavarosodás 29 °C-on észlelhető tiszta toluolban és toluolban dús n-heptán elegyekben. A heptán mennyiségének növelésével azonban a fényáteresztés, tehát a diszpergálhatóság a solvatáció javulása miatt ismét növekszik és eléri a 100 %-ot még 24 °C hőmérsékleten is. Majd 70-80 % n-heptános közegben azonban ismét elkezdődik a zavarosodás, a finom részecskék kiválása. Tiszta heptánban azután 27 °C alatt már a teljes anyagmennyiség zavarosodást okoz. A 40-50 % közötti összetétel-tartományban még 23 °C hőmérsékleten is észlelhető kismértékű solvatáció növekedés.

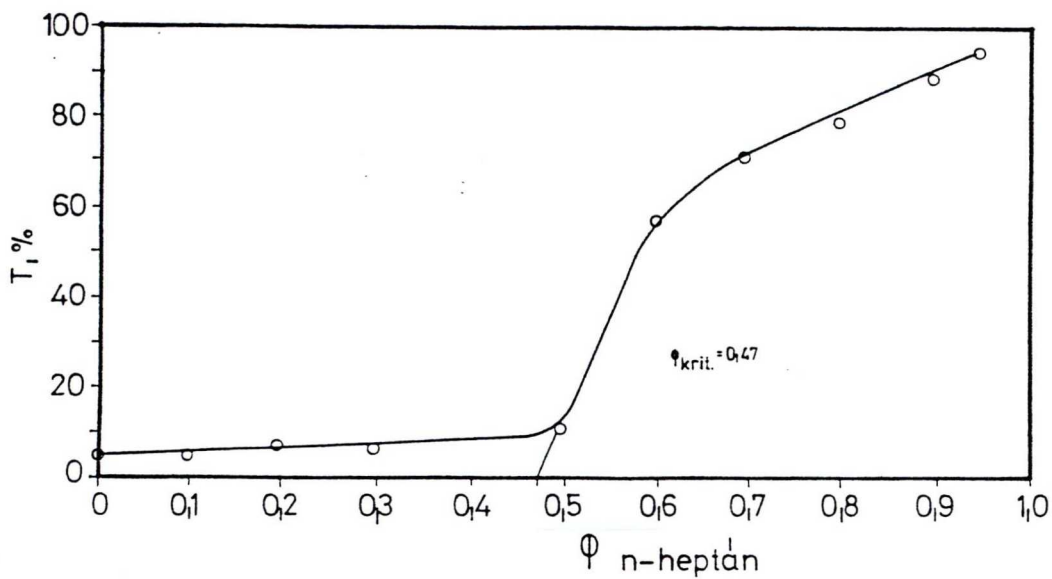
Az előzőekben ismertetett eredmények arra utalnak, hogy létezik egy olyan optimális elegyösszetétel, amelynél a gélzopció a maximális

dezagregációt és a közegbe való optimális beilleszkedést segíti elő a hidrofób gél szerkezet számára és a folyamat igen érzékeny a hőmérséklet változásra.

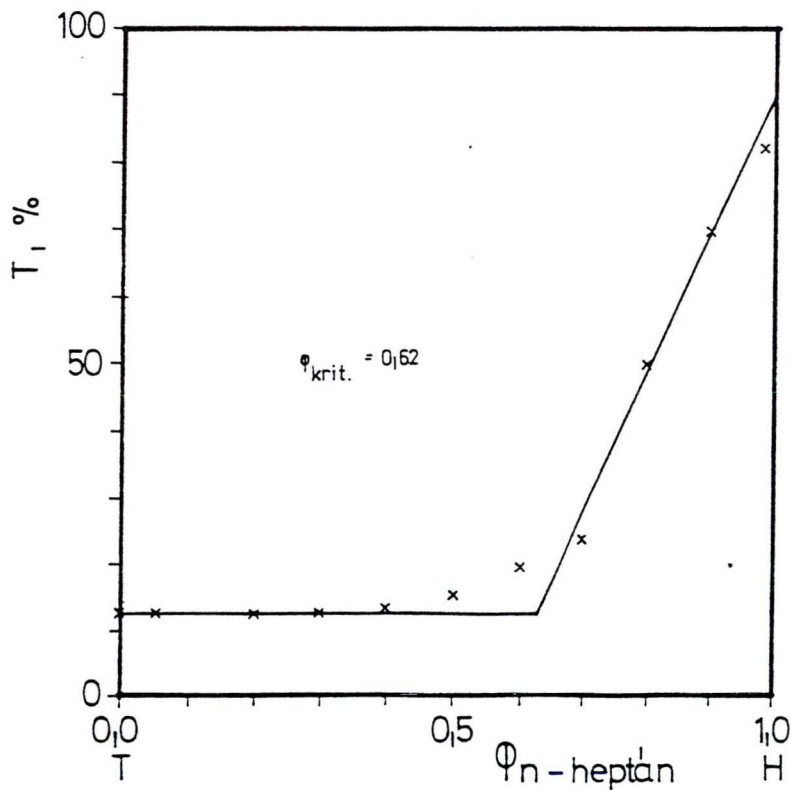


11. ábra. Az Alg-634 Ti-1 hidrofób szilárd frakció toluol- n-heptán elegy sorban történő kicsapódás hatására bekövetkező transzmittancia változás különböző hőmérsékleten

Mivel a paraffinos kiválások komplex rendszerének struktúraképzését az aszfaltének jelenléte jelentősen befolyásolja, célszerűnek tartottam az aszfaltén viselkedésének egyedi vizsgálatát toluol- n-heptán elegyekben. A 12. ábrán az n-heptán térfogattörtjének függvényében tüntettem fel a 0.075 %-os standard aszfaltén koncentrációból centrifugálás után oldatban maradt aszfaltén fényáteresztését. Az ábráról látható, hogy az n-heptán aszfalténre vonatkoztatott kritikus kicsapási koncentrációja, amely 0.47, vagyis 47 % n-heptán adagolása után kezdődik az aszfaltén kiválása, amely csak $\phi_{n\text{-heptán}}=1.0$ -nél, tehát tiszta n-heptánban lesz teljes. A 13. ábrán az Alg-556 Ap-13/B jelű kút paraffinos kiválásából nyert aszfaltén frakció 0.075 %-os koncentrációjú oldataival elvégzett kísérletek eredményei láthatók. Az ábrából egyértelműen kiderül, hogy 62 % n-heptán adagolása után az Ap-13/B jellegű aszfaltének kicsapódnak. Hasonló eredményt kaptam az Alg-778 Sze-1 és az Alg-634 Ti-1 jelű aszfaltén frakciók vizsgálatával is, amelyek esetében 64 ill. 63 % n-heptán adagolása megindította az aszfaltén kiválását.

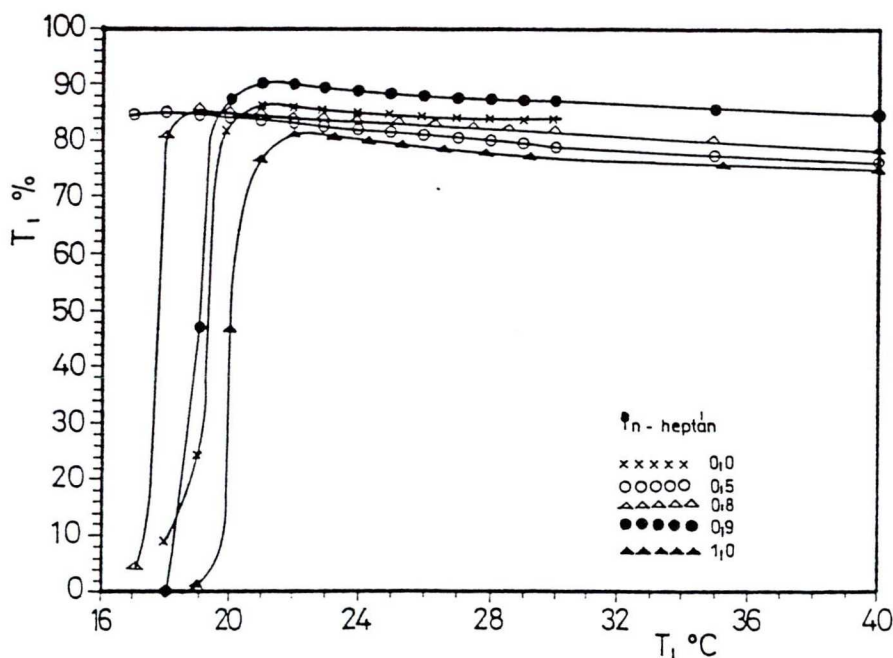


12. ábra. A standard aszfaltén minta centrifugálás utáni fényáteresztésének változása a toluol- n-heptán elegyben

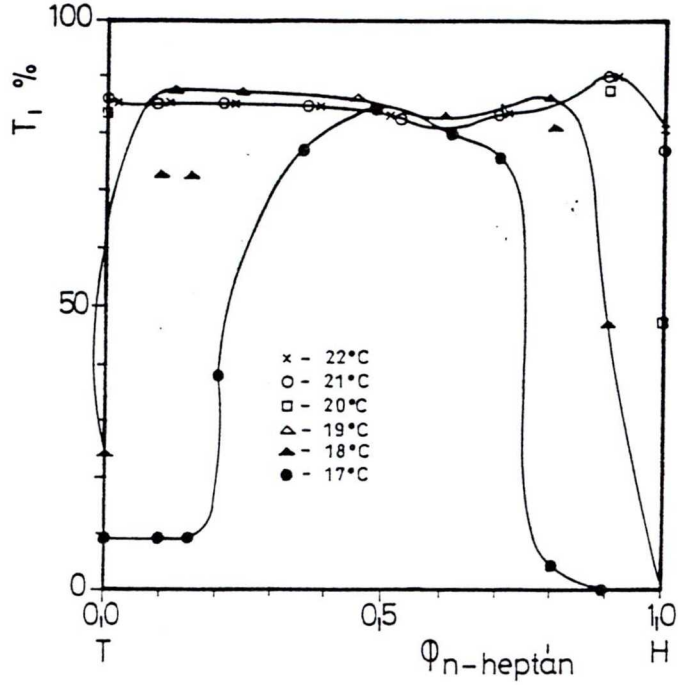


13. ábra. Az Alg-556 Ap-13/B jelű aszfaltén minta centrifugálás utáni fényáteresztésének változása a toluol- n-heptán elegyben

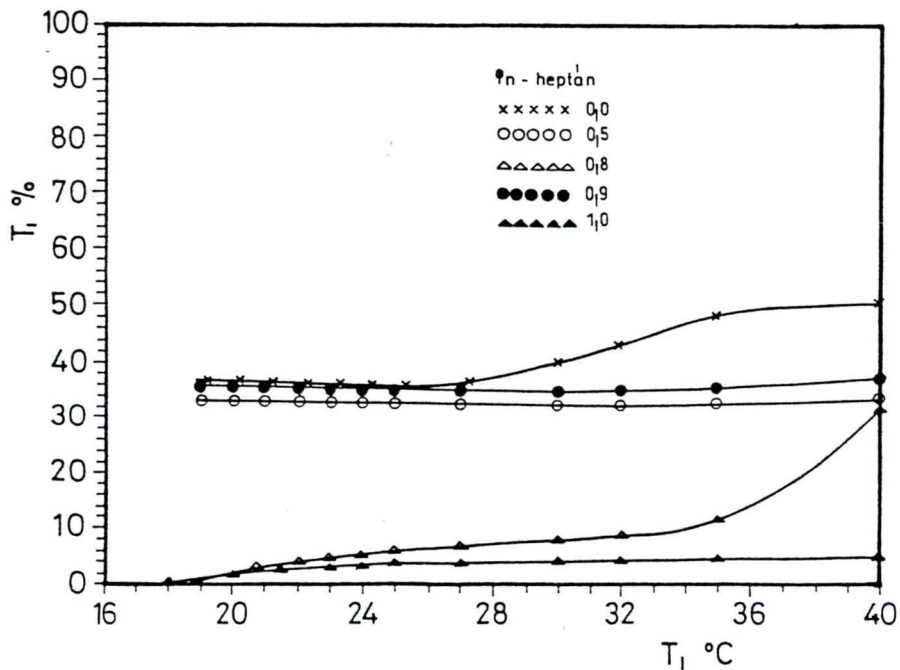
A paraffinos kiválások paraffin frakciójának toluol- n-heptán elegyekben való viselkedésének vizsgálata előtt a DW5456 jelű táblás paraffin, mint modell anyag oldhatóságát követtem nyomon az aromás-alifás szénhidrogén elegyben. A 14-15. ábrákon az 5 % paraffin-koncentrációjú elegysorban adott hőmérsékleten mért transzmittancia-értékeket tüntettem fel. Ezekből az ábrákból látszik, hogy a táblás paraffinra nézve, hasonlóan a hidrofób szilárdanyaghoz, létezik egy optimális, $\Phi_{n\text{-heptán}} = 0.5$ elegyösszetétel, amelynél még 16°C -nál sem válik ki a rendszerből paraffin. Mind toluol-, mind n-heptán-dús elegyek felé haladva növekszik a paraffin kiválási hőmérséklete. A 16. ábrán mutatom be az Alg-634 Ti-1 jelű kútból származó paraffinos kiválásból nyert paraffin frakció különböző toluol- n-heptán elegyekben mért fényáteresztő-képességének értékeit a hőmérséklet függvényében. A görbék jól mutatják, hogy a paraffin frakció $\Phi_{n\text{-heptán}} = 0.5$ elegyösszetételnél csak 16°C alatt válik ki. A magas, 0.8-1.0 n-heptán koncentráció hatására valamint tiszta toluolban a paraffinkiválás már magasabb hőmérsékleten megkezdődik.



14. ábra. A DW 5456 táblás paraffin oldat fényáteresztésének változása toluol- n-heptán elegysorban a hőmérséklet függvényében



15. ábra. A DW 5456 táblás paraffin oldat fényáteresztésének változása lehűlés hatására toluol- n-heptán elegyben az elegyösszetétel függvényében



16. ábra. Az Alg-634 Ti-1 paraffin frakció oldat fényáteresztésének változása lehűlés hatására toluol- n-heptán elegyben a hőmérséklet függvényében

4.1.4.3. Paraffinos kiválások és frakcióik minősítése üledéktérfogat alapján

A természetes adottságok legjobban akkor közelíthetők meg, ha a paraffinos kiválások komponenseit az eredeti közegbe juttatjuk vissza. Ezért vizsgálataimat a kiválásokhoz tartozó kőolajmintákból nyert könnyűpárlatokkal folytattam. A 7. táblázatban közölt adatok az 1% hidrofób frakciót tartalmazó rendszerekhez adagolt paraffin frakció hatását mutatják három minta esetében.

7. Táblázat. A hidrofób szilárd rész üledéktérfogata 15 cm³ könnyűpárlatban változó paraffintartalom mellett t=25 °C-on 24 órás állás után (ultrahangos kezelés: 30 perc, bemérés: 0.1 g hidrofób rész/15 cm³ elegy)

Alg-478 Sze-3		Alg-634 Ti-1		Alg-805 Csd-2	
Paraffin %	Ül.tf., cm ³	Paraffin	Ül.tf., cm ³	Paraffin	Ül.tf., cm ³
0.00	7.9	0.00	11.6	0.00	3.0
0.33	9.5	0.50	11.7	0.66	4.7
0.66	15.0	0.66	14.0	1.00	14.6
1.00	15.0	1.00	14.1	1.33	14.8

Az adatokból megállapítható, hogy 0.5-1.0 % paraffintartalom az üledéktérfogat, tehát a szerkezetképzés 100-200 % -os növekedését eredményezi. A 8. táblázatban az aszfaltén adagolás hatása látható. Az üledéktérfogat ebben az esetben is mintegy kétszeresére növekszik.

8. Táblázat. A hidrofób szilárd rész üledéktérfogata 15 cm³ könnyűpárlatban változó aszfalténtartalom mellett t=25 °C-on 24 órás állás után (ultrahangos kezelés: 30 perc, bemérés: 0.1 g hidrofób rész/15 cm³ elegy)

Alg-478 Sze-3		Alg-634 Ti-1		Alg-805 Csd-2	
Aszfaltén %	Ül.tf., cm ³	Aszfaltén	Ül.tf., cm ³	Aszfaltén	Ül.tf., cm ³
0.00	7.9	0.00	11.6	0.00	3.0
0.13	15.0	0.05	4.5	0.40	14.8
0.20	10.0	0.50	14.4	0.50	14.3
0.33	6.5	0.66	5.0	0.66	15.0
0.66	3.8	0.83	14.4	0.83	15.0
0.83	14.5	1.00	14.5		
1.00	14.5	1.33	8.0		

Az Alg-478 Sze-3 és Alg-634 Ti-1 jelű mintáknál különböző aszfaltén koncentrációknál minimum észlelhető, amely optimális nedvesedést jelent. Az aszfaltén további beépülése a hidrofób részecskék szerkezetébe azonban tovább növeli a szerkezetképzési hajlamot. A továbbiakban a szilárd komponensek bevitelét magasabb hőmérsékleten, 40 °C-on végeztem. Ezeket a rendszereket 25 °C-ra lehűtve a részecskék kiváltak a szerves folyadékból és jól leolvasható üledéktérfigatgot kaptam. A 9. táblázatban látható eredmények alapján is az aszfaltén szerkezetképző hatása változatlanul igazolható.

9. Táblázat A hidrofób szilárd rész üledéktérfigata 20 cm³ könnyűpárlatban változó aszfalténtartalom mellett t=25 °C-on 24 órás állás után (előkezelés: 40 °C-on 24 óráig tartó tárolás, bemérés: 0.1 g hidrofób rész/20 cm³ elegy)

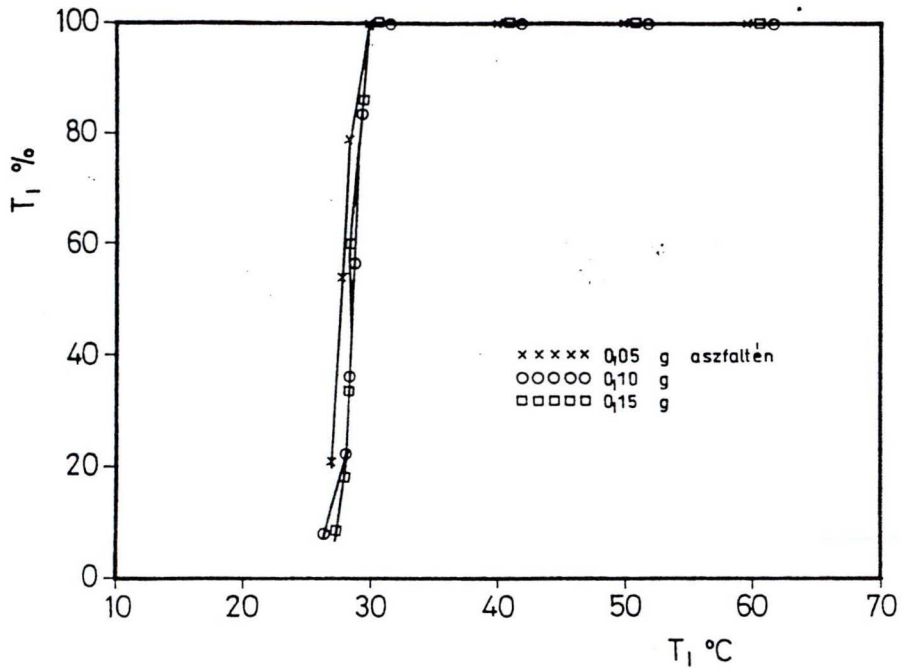
Alg-478 Sze-3		Alg-634 Ti-1		Alg-634 Ti-1+paraffin	
Aszfaltén %	Ül.tf., cm ³	Aszfaltén	Ül.tf., cm ³	Aszfaltén	Ül.tf., cm ³
0.00	1.2	0.00	4.0	0.00	4.0
0.10	1.5	0.25	6.0	0.25	6.5
0.15	1.4	0.37	6.8	0.50	8.0
0.25	1.8	0.50	9.0	0.75	8.4
0.50	2.4	0.62	9.8	1.00	20.0
0.62	2.3	0.75	7.6		
0.75	2.5				

Az Alg-634 Ti-1-es mintánál 0.375 % paraffintartalom mellett is vizsgáltam az aszfaltén hatását. Már 0.5 % aszfaltén jelenléte kétszeres üledéktérfigatgot eredményezett, de a további növekedés a 20 cm³-es kémcsőben teljes térkitöltést biztosított. Egy viszkózus, összefüggő gél szerkezet keletkezett. Ezek az eredmények egyértelműen azt mutatják, hogy a paraffinos kiválások egyes alkotórészei egymással összekapcsolódva (asszociálva) jelentős struktúraképzésre képesek. A könnyű párlatban úgy az aszfaltén micellák mint a könnyű paraffinok lehetővé teszik, hogy a már oligomernek tekinthető hidrofób rész molekulákból duzzadt oleogél szerkezet alakuljon ki.

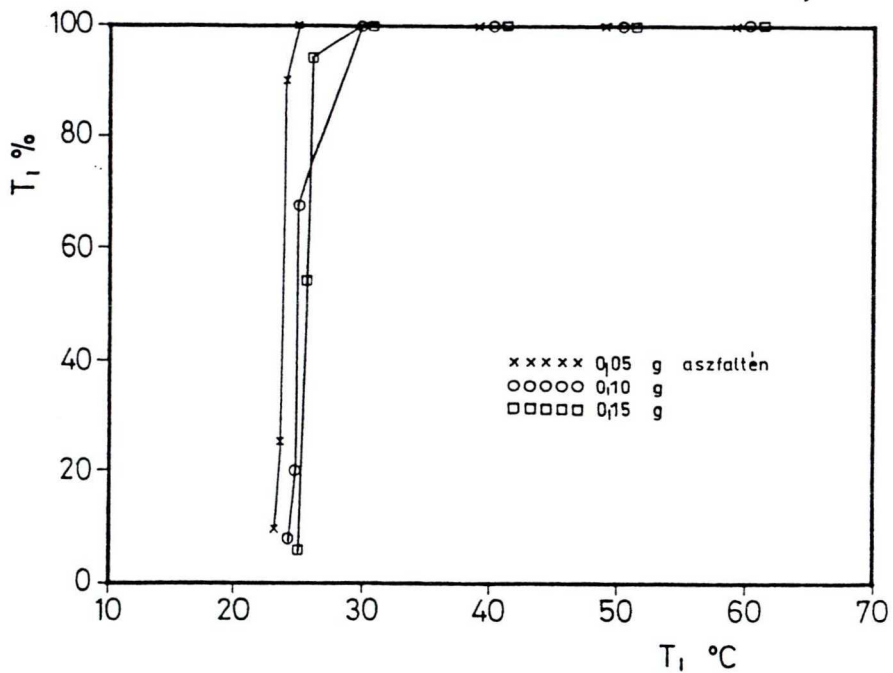
4.1.4.4. A paraffinos kiválások és frakcióik minősítése komplexitásuk alapján

Az Alg-634 Ti-1 és Alg-478 Sze-3 paraffinos kiválás komponenseiből alkotott komplex rendszerek hőmérsékletfüggését optikai módszerrel ellenőriztem. A hőmérséklet csökkenésekor bekövetkező zavarosság növekedés a rendszer összetételének függvényeként u.i. jól jellemezhető. A 17-18. ábrákon 20 cm^3 , $\Phi_{\text{toluol}}=0.5$, térfogattörtű toluol- n-heptán elegyben 0.1 g hidrofób részt és 0.2 g paraffint tartalmazó rendszer fényáteresztésének hőmérsékletfüggését vizsgáltam az aszfaltén-koncentráció függvényében. Látható, hogy a kicsapódási hőmérsékletet (turbiditási pontot) az aszfaltén mennyisége csak kismértékben változtatja meg. Az aszfaltén mennyiségének növekedésével növekszik ugyan a kicsapódási hőmérséklet, de nem olyan mértékben mint azt az üledéktérfogat változásokból lehetett várni. Eszerint a paraffinos kiválások összetevőinek viselkedése sokkal bonyolultabb annál mint ahogy gondolnánk, vagyis a turbiditási pont meghatározásával nem jutunk elegendő információhoz a tekintetben, hogy e rendszerek változásait milyen komplex összefüggések szabályozzák. Az eddigi vizsgálatok azt mutatták, hogy az aszfaltén peptizációja toluol- n-heptán elegyekben csak $\Phi_{\text{toluol}}=0.5$ térfogattörtnél nagyobb toluolmennyiségek esetén valósul meg. Oldódást elősegítő, peptizáló hatású adalékanyagok, pl. gyanták jelenlétében az aszfaltén már valamivel nagyobb heptán, ill kisebb toluol tartalmú elegyekben is peptizált állapotban marad. A valóságban azonban a kőolajok könnyű frakcióiban az aromás szénhidrogének térfogattörtje a 0.5-nél, de a legtöbb esetben 0.3-nál is lényegesen kisebb. Egyedül a nagylengyeli olajoknál közelítette meg a 0.4-t. A könnyűpárlatok összetétele alapján is egyértelmű, hogy a kőolajokban az aszfaltén peptizált állapotban tartásához az aromás szénhidrogének mellett a kőolaj egyéb komponensei is hozzájárulnak.

Ezért az Alg-556 Ap-13/B jelű kőolajból preparált aszfaltén frakció felhasználásával vizsgáltam a gyanta és petrolén hatását az aszfaltén peptizációs állapotára természetes olajok könnyűpárlatának alifás-aromás arányának megfelelő alifásdús elegyekben ($\Phi_{\text{toluol}} < 0.3$). Itt meg kell jegyezni, hogy a petrolén frakció magában hordozza a könnyű paraffinok mellett a hidrofób szilárd részt is. A $40 \text{ }^\circ\text{C}$ -on homogenizált és $25 \text{ }^\circ\text{C}$ -ra lehűtött 10 cm^3 össtérfogatú rendszerek 24 órás állás után leolvasott üledéktérfogat értékeit a 10. táblázat tartalmazza.



17. ábra. Az Alg 634 Ti-1 kiválásból frakcionált 0.1 g hidrofób részt és 0.2 g paraffint tartalmazó, $20 \text{ cm}^3 \Phi_{\text{toluol}} = 0.5$ térfogattörtű toluol - n-heptán elegy fényáteresztésének változása különböző aszfalten tartalomnál a hőmérséklet függvényében



18. ábra. Az Alg 478 Sze-3 kiválásból frakcionált 0.1 g hidrofób részt és 0.2 g paraffint tartalmazó, $20 \text{ cm}^3 \Phi_{\text{toluol}} = 0.5$ térfogattörtű toluol - n-heptán elegy fényáteresztésének változása különböző aszfalten tartalomnál a hőmérséklet függvényében



10. Táblázat. Az Alg-556 Ap-13/B jelű kőolaj preparált frakcióiból felépített modell rendszerek üledéktérfogat értékei (cm³) toluol- n-heptán elegyekben

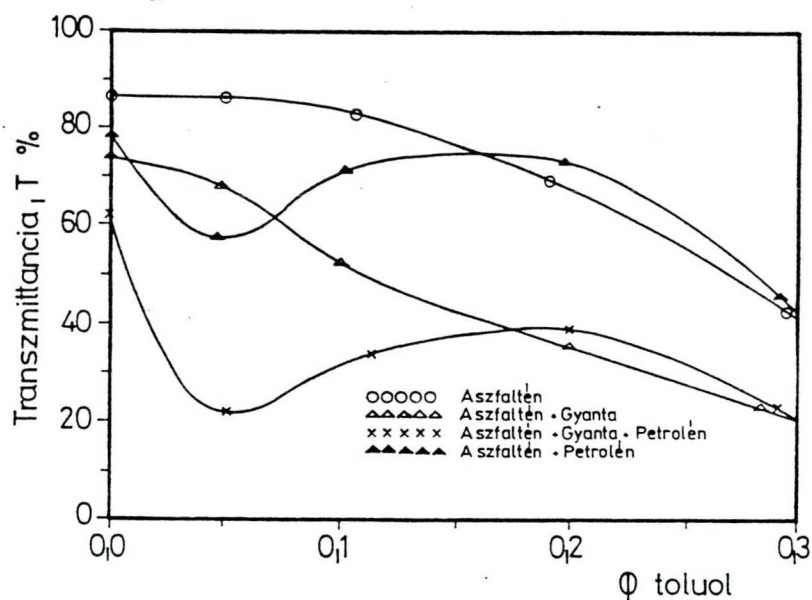
Rendszer	Φ_{toluol}				
	0	0.05	0.1	0.2	0.3
A	0.01	0.30	0.60	0.50	0.20
GY	0.30	0.10	0.00	0.00	0.00
P	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
A+GY	0.40	0.50	0.05	0.05	0.05
A+P	0.60	0.90	0.80	0.80	0.30
GY+P	0.40	0.00	0.00	0.00	0.00
A+P+GY	0.70	0.05	0.05	0.05	0.05

ahol: A= 0.1 % aszfaltén, M=0.2 % gyanta, P=0.3 % petrolén

A 10. táblázat adataiból kitűnik, hogy a petrolén frakció 0.3 % koncentrációban mindegyik vizsgált toluol- n-heptán elegyösszetételnél $t=25$ °C-on oldott állapotban van. Ez arra enged következtetni, hogy vagy a kútfejmintákból preparált petrolén frakció nagyon kevés hidrofób szilárd komponenst tartalmazhat, amely annak köszönhető, hogy a termelőcsőben található paraffinos kiválásokban halmozódott fel jelentős része, vagy a folyékony paraffinok elősegítik a szilárd hidrofób rész oldódását. A 0.2 % -os gyanta frakció viszont csak 0.05-nél nagyobb toluol térfogattörtű elegyekben oldódik teljes mértékben. Az aszfaltén üledéktérfogatának változása az elegyösszetétel függvényében a peptizáció folyamatára világít rá. A kivált, aggregált aszfaltén a tiszta heptánnal nem mutat kölcsönhatást, az üledék minimális, az oldószer átlátszó. A toluol térfogattörtjének növelésével kezdetben nő az üledék térfogat, amely jellemzően laza, koagulált szerkezetű. Ekkor a toluol egyre nagyobb mértékben szolvatálja, duzzasztja az aszfaltént, miközben a kisebb molekulatömegű komponenseket oldatba viszi. A toluol tartalom és ezen keresztül az oldódás (peptizáció) további növekedésével már az üledéktérfogat csökken. A gyanta frakció jelenléte elősegíti az aszfaltén peptizációját, mivel a peptizáció már 0.1 toluol térfogattört értéknél teljessé válik, lecsökken az üledéktérfogat. A petrolén hatására nagy térfogatú, laza üledék alakul ki, feltehetően az aszfaltén és a paraffin kölcsönös aggregációja következtében. Ezen rendszerek üledéktérfogata lényegesen nagyobb, mint az aszfaltén üledéktérfogata azonos elegyösszetételnél, ami arra utal, hogy a jól szolvatált, de még nem peptizált aszfaltén aggregátumok is a paraffinkiválás gócaiként szolgálnak. Az aszfaltén peptizáció petrolén jelenlétében csak 0.3 toluol

térfogattörtnél kezdődik, ahol már a toluol peptizáló hatása kezd érvényesülni, függetlenül a jelenlevő petrolén frakciótól. A gyanta és petrolén együttes jelenléte esetén a peptizáció már 0.05 toluol térfogattörtnél teljessé válik. A gyanta, paraffin, petrolén komplex rendszerénél már igen alacsony, 0.05 toluol térfogattörtnél a peptizáció befejeződik és létrejön az egyensúlyi állapot. A többlet toluol adagolás hatására már nincs változás. Tehát a kis aromás szénhidrogén-tartalomnál is megvalósuló peptizált állapot eléréséhez mindhárom jellemző frakció (aszfaltén, gyanta, petrolén) együttes jelenlétére szükség van.

Az üledéktérfogat vizsgálatokkal párhuzamosan végeztem el a fentiekben leírt modell rendszerek esetében az üledékről lecentrifugált optikailag tiszta felső folyadékfázisok fényáteresztésének vizsgálatát $\lambda=700$ nm hullámhosszon. A 19. ábrán látható adatok alátámasztják az üledéktérfogat vizsgálatok során kapott eredményeket, amelyek szerint a gyanta elősegíti az aszfaltén peptizálását, a gyanta és petrolén együttes jelenléte azonban kiugróan jó peptizáló hatású az alacsony aromás tartalmú elegyekben is, amelyek egyébként az aszfalténre nézve rossz oldószerek. Az aszfaltén+gyanta rendszer fényáteresztése minden elegyösszetételnél kb. 20 %-kal alacsonyabb, mint az aszfaltén micelláris oldatok fényáteresztése. A $\Phi_{\text{toluol}}=0.05-0.1$ elegyösszetétel intervallumban pedig az aszfaltén+ gyanta+ petrolén rendszerben a transzmittancia 20-25 %-al kisebb mint a csak aszfaltént és gyantát tartalmazó oldatban.

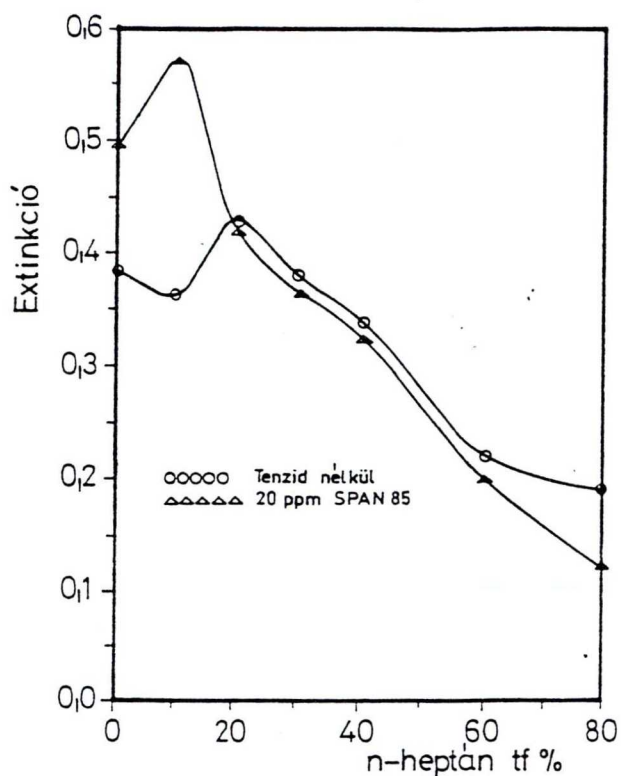


19. ábra. Az Alg-556 Ap-13/B kőolaj preparált frakcióiból összeállított rendszerek felső folyadék fázisának fényáteresztés értékei a toluol térfogattörtjének függvényében

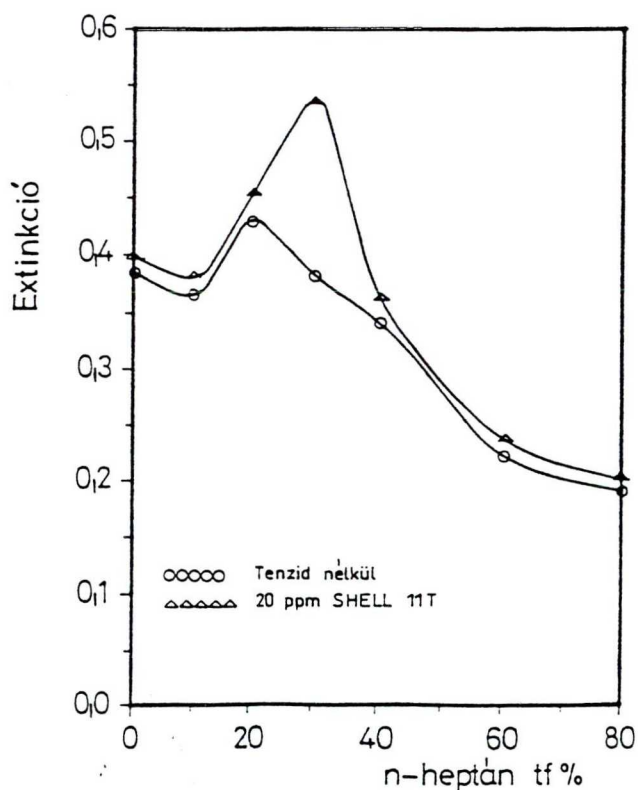
A vizsgálatok eredményei bizonyítják, azt amit a kőolajok természetes állapotával kapcsolatosan is tapasztaltam, hogy lényeges ugyan az aszfaltén, gyanta és petrolén frakciók mennyisége, de fontos szempont az aromás oldószer jelenléte s mivel már kis mennyiségben is biztosítja a folyamatos átmenetet a különböző polaritású kőolaj-komponensek között. Az eredmények alátámasztják azt a tényt is, amely szerint olyan viszonylag magas aszfalténtartalmú kőolaj is mint pl. a Kelebia-D (4.8%), teljesen más tulajdonságokkal rendelkezhet mint a hasonló aszfaltén tartalmú (5.2%) Alg-556 Ap-13/B jelű olaj. Ez egyrészt a Kelebia-D kőolaj nagyon magas gyanta tartalmának köszönhető, másrészt ugyan kevés a könnyűpárlatának mennyisége, de annak viszonylag nagy az aromás szénhidrogén tartalma.

4.1.4.5. A paraffinos kiválások és frakcióik minősítés UV-spektrofotometria mérések alapján

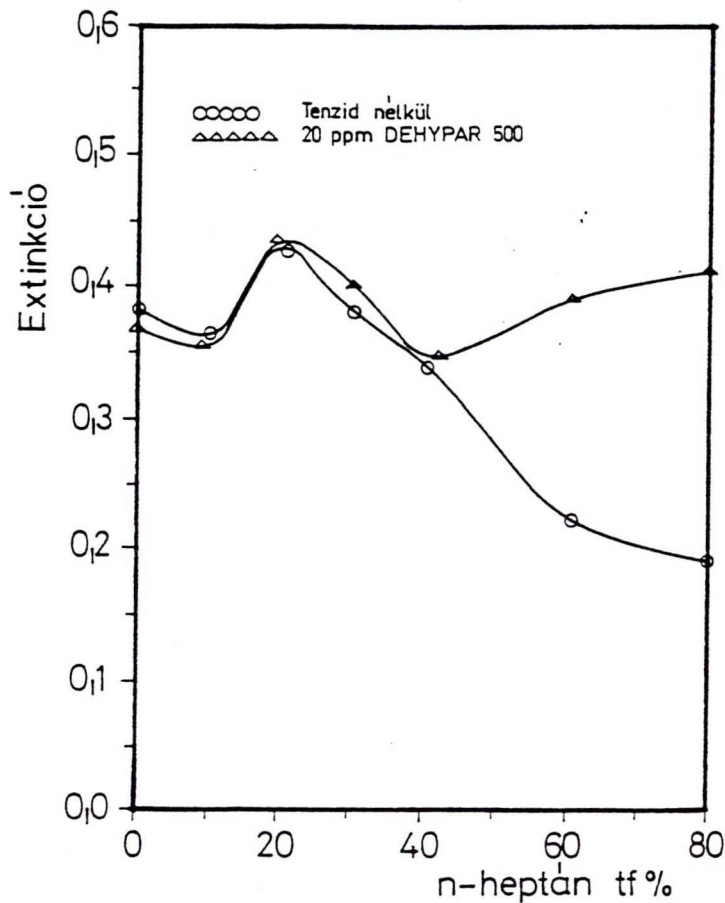
Az üledéktérfogat és a transzmittancia vizsgálatok csak közvetett módon adtak információt az aszfaltén aggregációs állapotáról. A minták kolloid-oldat fázisának fényáteresztése ugyanis nem csak az aszfaltén jelenlétére érzékeny, hanem a sötétbarna színű, oldott gyanta is észrevehetően csökkenti a transzmittanciát. Az üledéktérfogat csökkenés ugyan biztos információ arról, hogy az adott körülmények között az aszfaltén frakció egy része a kivált, precipitált állapotból kolloid állapotba megy, a kialakult diszperzió szerkezetére, a diszpergált aszfaltén állapotára azonban csak e vizsgálatok alapján nem vonhatók le teljesértékű következtetések. A 20 ppm adalékanyaggal kezelt toluol- n-heptán elegy-közegű aszfaltén oldatok UV-spektrumainak elemzése alapján kiderült, hogy a közegösszetétel változásának hatására az elnyelés maximumának helye nem, de az elnyelés nagysága a n-heptán koncentrációjának növelésével lényegesen változik. A spektrumok alapján megszerkesztett extinkció- elegyösszetétel függvények 20-22. ábrákon láthatók. A fényelnyelés mértéke érdekes módon nem a tiszta toluolban a legnagyobb, hanem egy jellemző toluol- n-heptán elegyösszetételnél, nevezetesen $\Phi_{\text{toluol}}=0.8$ értéknél. A vizsgált mesterséges peptizátorok közül a Shellswim 11T és a Span 85 elsősorban a kis n-heptán térfogattörtű, a Dehypar 500 pedig a nagy n-heptán tartalmú elegyekben növeli az oldat extinkcióját, vagyis peptizáló hatást fejt ki. E vizsgálat eredményei is azt bizonyították, hogy az aszfalténeket peptizálni leghatékonyabban a természetes gyantákkal és az optimális aromás-alifás elegyösszetételű közeggel lehet.



20. ábra. A Span 85 adalékanyag hatása az Alg-556 Ap-13/B aszfaltén-toluol- n-heptán rendszer oldatfázisának extinkció (fényelnyelés) értékeire a közeg elegyösszetételének függvényében



21. ábra. A Shellswim 11 T adalékanyag hatása az Alg-556 Ap-13/B aszfaltén- toluol- n-heptán rendszer oldatfázisának extinkció (fényelnyelés) értékeire a közeg elegyösszetételének függvényében



22. ábra. A Dehpar 500 adalékanyag hatása az Alg-556 Ap-13/B aszfaltén- toluol- n-heptán rendszer oldatfázisának extinkció (fényelnyelés) értékeire a közeg elegyösszetételének függvényében

Összességében megállapítható, hogy a paraffinos kiválások frakcióinak kiválási hőmérsékletei az alifás-dús elegyekben a legmagasabbak, ami azt jelenti, hogy a kőolajokból a nagymolekulatömegű szénhidrogének szilárd formában való kiválása egy jellemző elegyösszetételnél következik be. A hőmérséklet csökkenés és az elegyösszetétel változásának eredményeként- ami az olajtermelés során az oldott gázok expanziója, majd eltávozása következtében valósul meg- bekövetkező folyadék-szilárd fázisátalakulás jelentősen megváltoztatja a kőolajok folyási és vízbeépítő képességét is.

4.2. Folyadék-szilárd fázisátalakulás diszperz rendszerekben

4.2.1. Az adalékok hatása a paraffin kristályosodására, kiválására

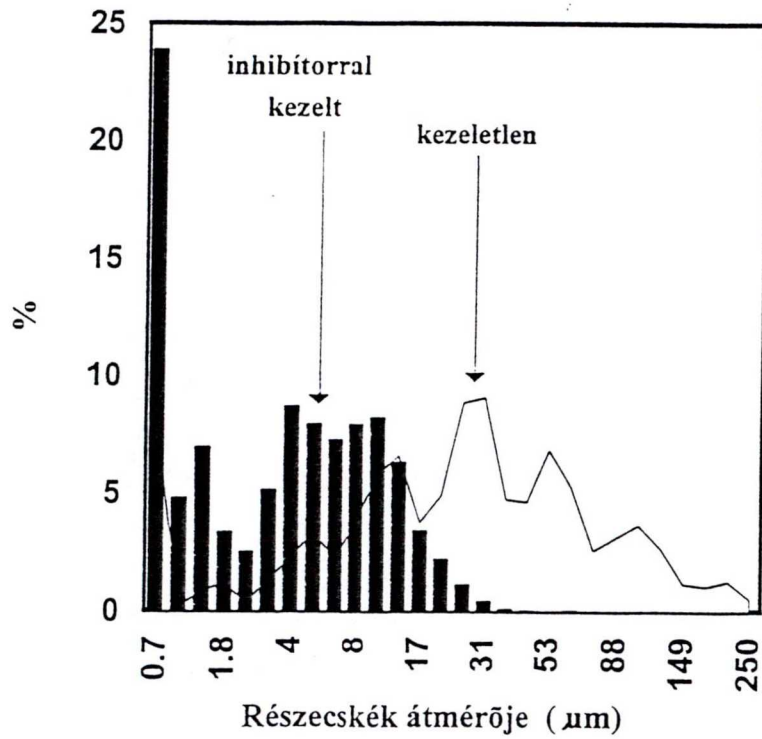
Az n-heptánban melegen oldott 15 m%-nyi DW 5456 jelű táblás paraffin hűtés közben, 20.5 °C-on, lézerefényszórással meghatározott részecske méreteloszlási függvényeinek analíziséből (23. ábra) kitűnik hogy, az adalékmentes rendszerek szuszpenzióiban viszonylag nagy részecskék találhatók és az átlagos részecskeszám is viszonylag magas (10 513). A Shellswim 11 T paraffinhibitor 280 mg/l mennyiségben való adagolásának hatására ugyanazon körülmények között a szilárd paraffinkristályok lényegesen kisebbek. Kisebb a térfogat egységben levő részecskék száma is, mindössze 4008.

Az adalékmentes rendszert 19.5 °C-ra lehűtve a túltelítettség növekedése miatt a szilárd részecskék mérete és száma is növekszik (24. ábra). A harmadik lépcsőben, 18.5 °C-on már csak kis méretű részecskeszám (16602) és méret változás tapasztalható (25. ábra).

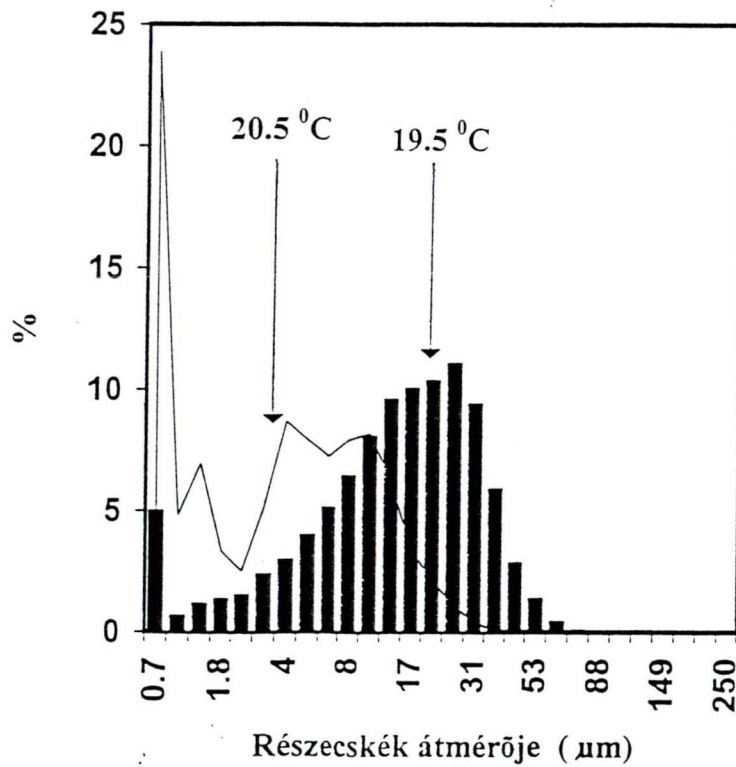
Az Alg-634 Ti-1 jelű kút vízmentes olajában végbemenő paraffinkiválási folyamatot a 26. ábra jellemzi. A hőmérséklet csökkenés hatására a kőolajban már 45 °C-on megjelennek a szilárd paraffin kristályok, amelyek igen kis méretűek. A következő szakaszban, 40 és 31 °C között nagy valószínűséggel a már szilárd részecskék aggregációja és rekrisztalizációja megy végbe, mivel a részecskék számának folytonos csökkenésével egyidőben végbemegy azok méretnövekedése is. A folytonos keverés hatására a már létrejött agglomerátumok bizonyos mértékben aprózódnak is, létrehozva az újabb növekedésre alkalmas kristálygócokat 30 °C körüli hőmérsékleten. A 29 °C alatti tartományban a részecskék számának növekedése folytonos és eléri a térfogategységenkénti ötezres szintet, miközben a részecskék mérete a 24 °C-on elért csúcscsérték után 10 µm körüli értékre csökken.

Amint azt már korábbi közleményeimben is megállapítottam, az állandó mechanikai hatásnak kitett és paraffinhibitorral kezelt rendszerekben a kivált paraffin részecskék kisebbek és nem hoznak létre koherens térbeli struktúrát [74, 75]. Az ismertetett folyamat hatásai a kőolajok viszkozitásában, folyási tulajdonságaiban és az emulzió képződés folyamatában érzékelhetők.

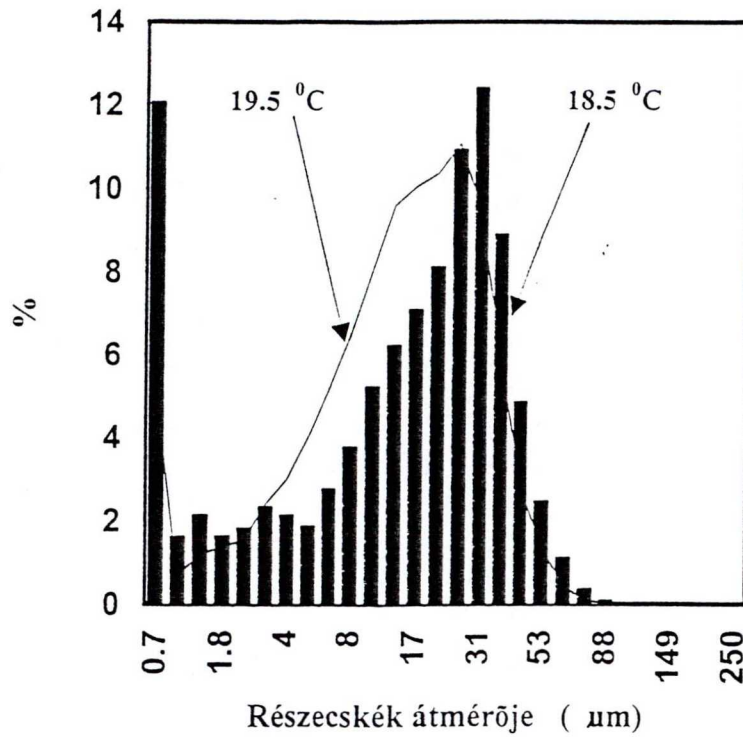
A továbbiakban az Alg-556 Ap-13/b és Alg-634 T-1 jelű kőolaj minták paraffinos kiválási paraffin, gyanta és hidrofób alkotóinak felhasználásával módszeresen építettem fel a modell rendszereket 4 különböző térfogattörtű aromás-alifás elegyben, miközben vizsgáltam az egyes komponensek, valamint a Span 85 és Shellswim 11 T adalékanyagok hatását a kezdődő paraffin kiválás



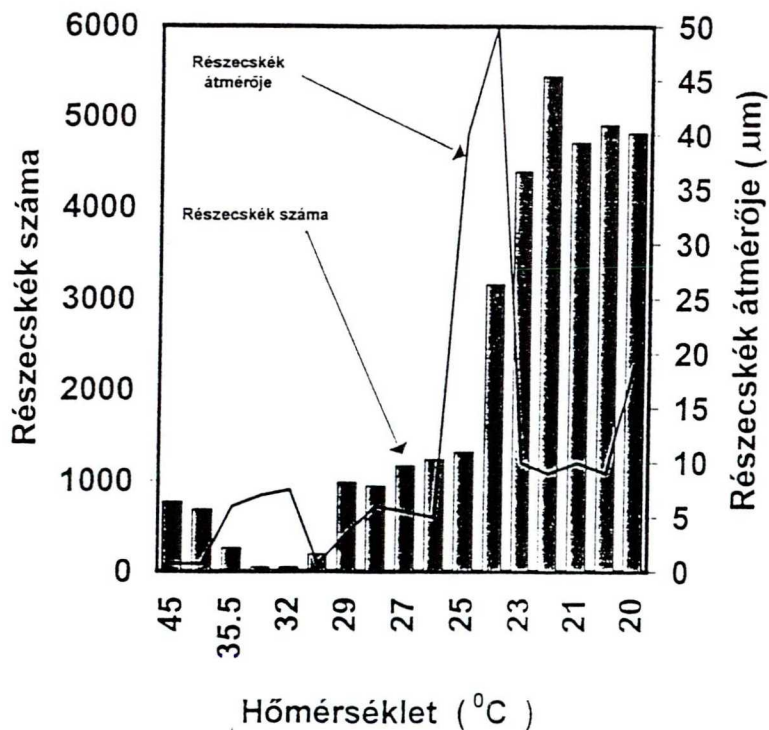
23. ábra. A Shellswim 11 T paraffininhibitor hatása a DW 5456 paraffin-részecskék méreteloszlására n-heptánban ($T=20.5^{\circ}\text{C}$)



24. ábra. DW 5456 paraffinrészecskék méreteloszlásának változása inhibitorot tartalmazó n-heptánban a hőmérséklet függvényében

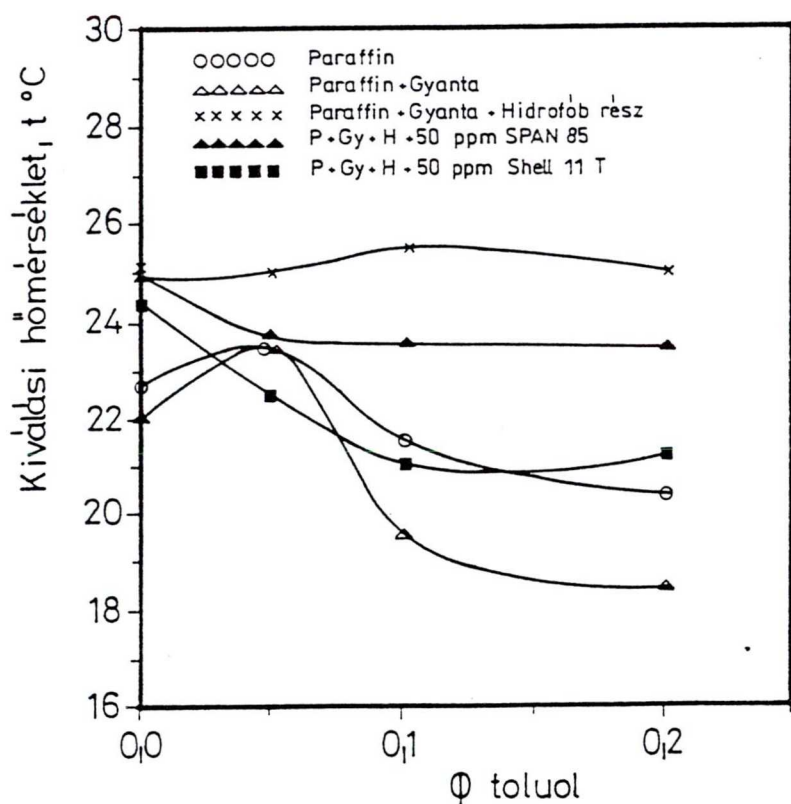


25. ábra. DW 5456 paraffinrészecskék méreteloszlásának változása inhibítort tartalmazó n-heptánban a hőmérséklet függvényében

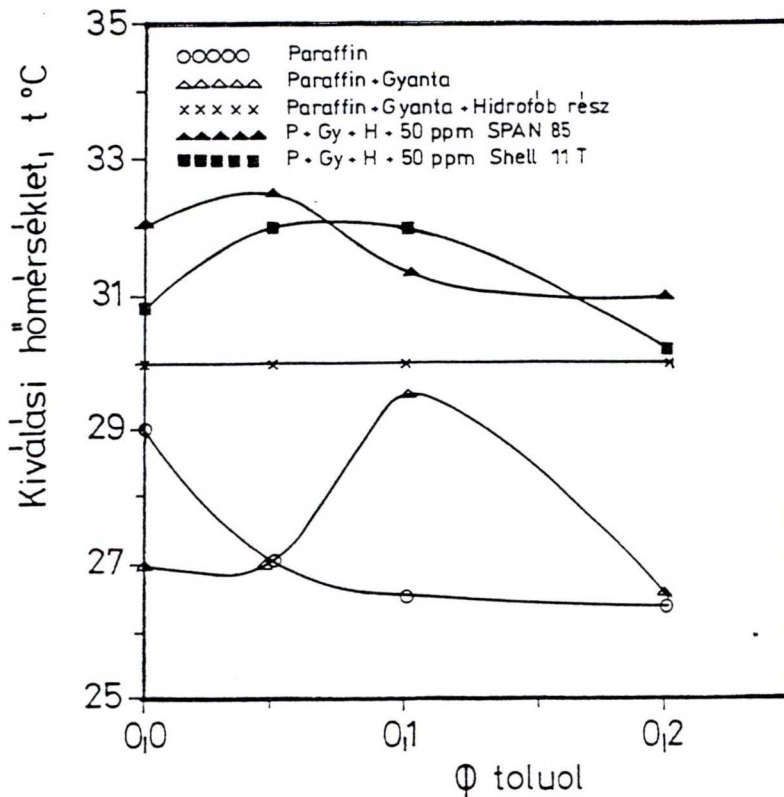


26. ábra. Az Alg-634 Ti-1 kőolajból szilárd halmazállapotban kiváló paraffinkristályok számának és méreteloszlásának alakulása hűtés közben

hőmérsékletére. A transzmittancia hőmérsékletfüggvények töréspontjaihoz tartozó hőmérsékletértéket tekintetem a kiválási hőmérsékletnek. Ezekben a vizsgálatokban a paraffin koncentrációja 5%, a gyantáé és a hidrofób frakcióé 0.5 % volt. A 27. és 28. ábrák alapján megállapítható, hogy az Alg-556 Ap-13/B és Alg-634 Ti-1 jelű kiválásminták paraffin frakciói között lényeges különbség mutatkozik a kiválási hőmérséklet tekintetében. Az Alg-634 Ti-1 paraffin frakció mind a négy elegyösszetételnél kb. 7 °C-al magasabb hőmérsékleten válik ki. A gyanta jelentése az Alg-634 paraffinjának kiválási hőmérsékletét lényegében nem változtatja meg, míg az Alg-556 Ap-13/B minta paraffin frakciójának kiválási hőmérséklete a gyanta adagolás hatására és a toluol koncentráció növekedésével tovább csökken. A hidrofób frakció adagolása azonban mindkét esetben növeli a paraffin kiválás hőmérsékletét.



27. ábra. Az Alg-556 Ap-13/B paraffin, gyanta és hidrofób frakciókból felépített modell rendszerek kiválási hőmérsékleteinek változása a toluol térfogattörtjének függvényében és adalékanyagok jelenlétében

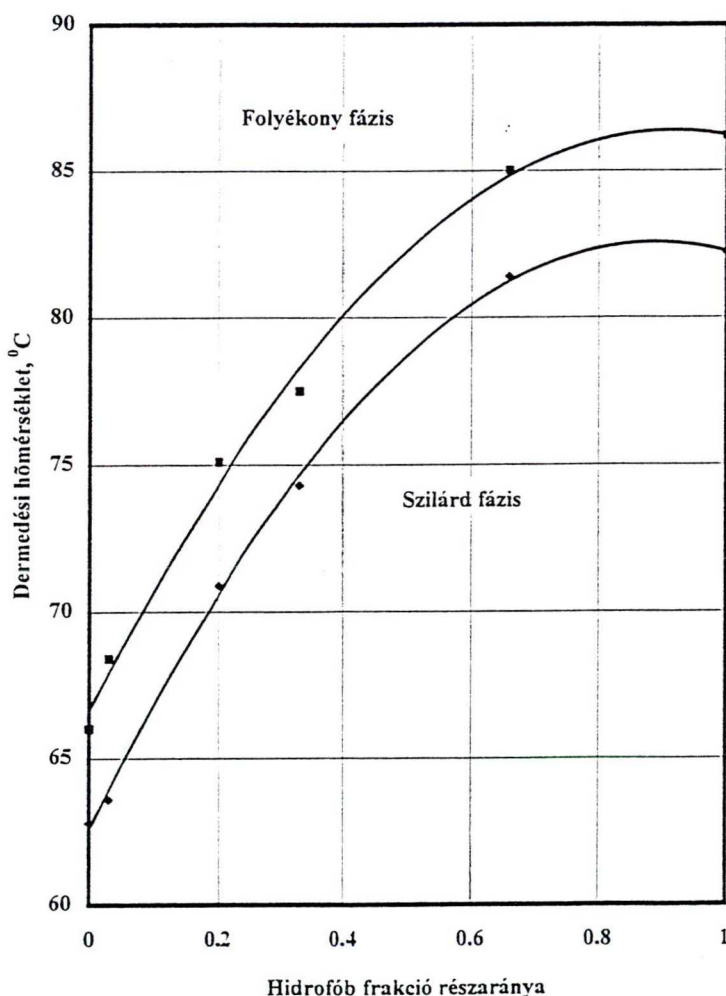


28. ábra. Az Alg-634 Ti-1 paraffin, gyanta és hidrofób frakciókból felépített modell rendszerek kiválási hőmérsékleteinek változása a toluol térfogattörtjének függvényében és adalékanyagok jelenlétében

Lényeges különbség tapasztalható a két adalékanyag hatásában is. Az 50 ppm inhibitor koncentráció az Alg-556 Ap-13/B esetében csökkenti a paraffin+gyanta+hidrofób frakció kiválási hőmérsékletét, míg az Alg-634 Ti-1 esetében egyértelműen növeli. A kétféle kiválás frakcióinak eltérő viselkedése egyrészt a hidrofób frakciók különböző oldékonyságával, másrészt pedig a szerkezet módosításához szükséges inhibitor mennyiségének a különbségével magyarázható. Az Alg-634 Ti-1 kőolaj ugyanis lényegesen több oldószerként is szolgáló könnyű párlatot is tartalmaz mint az Alg-556 Ap-13/B minta. Ennek következtében az Alg-634 Ti-1 olajból a szilárd szénhidrogéneknek csak a legnagyobb moláris tömegű, legkevésbé oldódó frakciói váltak ki, míg az Alsópannon mintánál ez már a kisebb molekulatömegű részek esetén is bekövetkezett. Ez az eltérő viselkedés arra figyelmeztet, hogy a nem megfelelő mennyiségű paraffin inhibitor adagolásával nemcsak csökkenthetjük a paraffin kiválás hőmérsékletét, hanem esetenként növelhetjük is azt.

4.2.2. Dermedési hőmérséklet- és entalpia változás a paraffinkiválás frakcióinak kölcsönhatása során

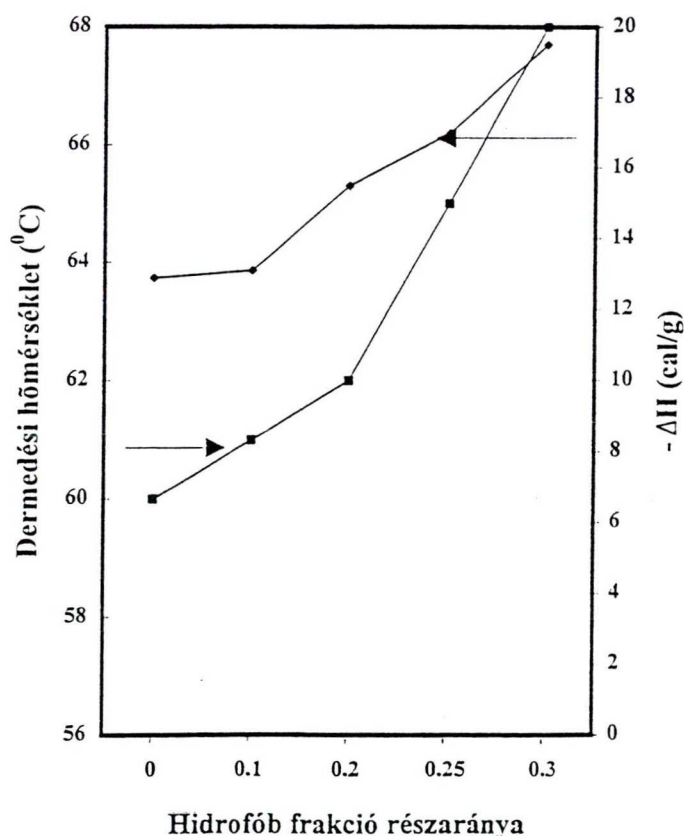
Az oldatokkal végzett kísérletek esetén mindig számolni kell az oldott komponens és az oldószer közti kölcsönhatással (szolvatáció, stb). Ezért vizsgáltam a kiválás frakcióinak olvadékból történő folyadék-szilárd fázisátalakulását, melynek során az Alg-634 Ti-1 paraffin és hidrofób frakcióit különböző arányban olvasztottam össze, s meghatároztam az elegyek dermedéspontját. A 29. ábrán látható, hogy a paraffin frakció önállóan 62.8 és 66 °C között dermed meg, ami a függelékben szereplő F1, F2 kalibrációs görbék szerint [76] szerint 400-410-es átlag molekulatömeget jelent. A tiszta hidrofób frakció fázisátalakulása 82.2 és 86.2 °C között megy végbe, ami 570 és 610 közötti átlag molekulatömegnek felel meg.



29. ábra. Az Alg-634 Ti-1 jelű paraffin és hidrofób frakció keverék dermedési hőmérsékletének változása a hidrofób frakció részarányának függvényében

A 29. ábra görbéiből az is egyértelmű, hogy a paraffin és a hidrofób frakció a rendszeren belül homogén rendszert képez. Amennyiben ez nem így lenne, akkor a hidrofób rész minden térfogattört értékéhez a hűlési regisztrátumon két platót találtam volna. Ez azt jelentené, hogy a két alkotó egymástól teljesen különböző hőmérsékleten, két különböző fázisként szilárdulna meg.

Vizsgálataimat az Alg-556 Ap-13/B jelű paraffinkiválásból nyert paraffin, gyanta, aszfaltén, hidrofób frakciókkal folytattam. A komponensekből készített keverékeken az összetétel függvényében az olvadási, ill. dermedési hőmérsékletet valamint a fázisátalakulási entalpiákat mérettem differenciál scanning kaloriméterrel (DSC). A regisztrátumok kiértékelése után készített 30. ábrából megállapítható, hogy a 78 °C dermedéspontú hidrofób frakció 20 %-os koncentráció felett jelentékeny mértékben növeli a paraffin kiválási hőmérsékletét és a lehűlés következtében mérhető fázisátalakulás (kristályosodás) entalpiáját. Érdekes módon az Alg-556 Ap-13/B hidrofób



30. ábra. Az Alg-556 Ap-13/B jelű paraffin és hidrofób frakció keverék dermedési hőmérsékletének és entalpiájának változása a hidrofób frakció részarányának függvényében

frakció ellentétben az Alg-634 Ti-1 hidrofób anyaggal kis koncentráció esetén nem emeli jelentősen a paraffin- hidrofób rész elegyének dermedési hőmérsékletét. Amíg az Alg-556 Ap-13/B jelű hidrofób anyag 20% -os koncentrációja esetén csak 2 °C-kal emelkedett az elegy dermedési hőmérséklete, addig az Alg-634 Ti-1 jelű közel 10 °C -kal emelte azt.

A 11. táblázatban a 75% paraffint és 25% hidrofób szilárd anyagot tartalmazó keverék dermedési hőmérséklet és entalpia változását vizsgáltam az aszfaltén és gyanta jelenlétében.

11. Táblázat. Az Alg-556 Ap-13/B paraffin-hidrofób elegy dermedési hőmérséklet és entalpia változása aszfaltén és gyanta adagolás hatására

Aszfaltén (%)	Derm.h. °C	-ΔH (cal/g)	Gyanta (%)	Derm.h. °C	-ΔH (cal/g)
0	65	17.0	0	65.0	17.0
2	66	15.2	2	66.0	14.2
4	66	15.5	4	66.7	14.3
6	66	17.0	6	66.8	14.3
8	66	18.8	8	66.3	14.2
10	66	22.0	10	65.6	14.2

A 65 °C dermedéspontú paraffin-hidrofób elegy kiválási hőmérsékletét az aszfaltén mindössze 1 °C-al emelte meg. Sokkal érdekesebb a gyanta hatása, amely 6%-os koncentrációig kismértékben növeli, majd csökkenti a dermedési hőmérsékletet. Ez az ingadozás azonban mindössze 2 °C -os intervallumon belül történik. A 12. táblázatban 6% aszfaltént tartalmazó paraffin-hidrofób rendszerek dermedéspontjának és entalpiájának a Shellswim 11 T és a Dehypar 500 típusú paraffinhibítor adagolás hatására bekövetkező változásait szemléltetem. A Shellswim 11T adalékanyag kismértékben növeli, a Dehypar 500 viszont valamelyest csökkenti a rendszer dermedéspontját.

12. Táblázat. Az Alg-556 Ap-13/B paraffin-hidrofób-aszfaltén elegy dermedési hőmérséklet és entalpia változása paraffininhibitor adagolás hatására

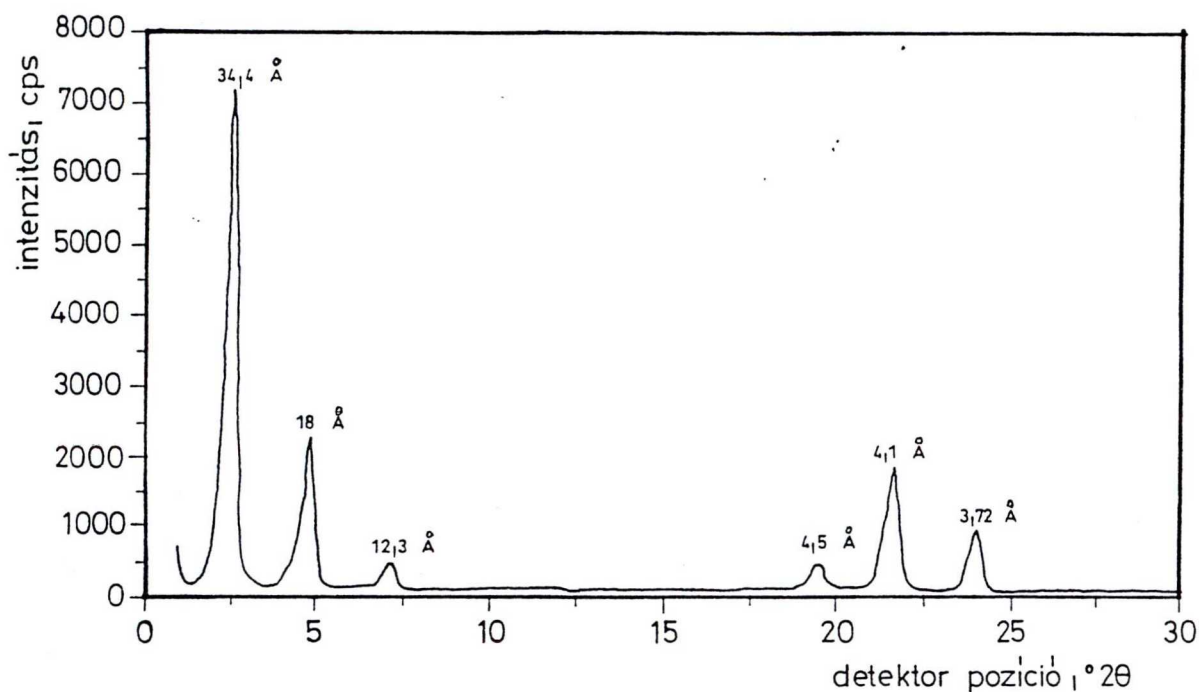
Shellswim-11T, (%)	Derm.h. °C	-ΔH (cal/g)	Dehypar-500, (%)	Derm.h. °C	-ΔH (cal/g)
0	66.0	17.0	0	66.0	17.0
2	66.9	16.8	2	65.6	13.0
4	67.0	16.6	4	65.6	11.0
6	66.9	16.0	6	65.6	13.5
8	66.8	15.8	8	65.6	13.6
10	66.7	15.7	10	65.6	13.7

Egyértelmű, hogy a két inhibitor hatására valamelyest csökken az egységnyi anyagra jutó hőmennyiség változás, ami arra utal, hogy a paraffinkiválás belső szerkezetében változás következett be. A Dehypar 500-as ebben az esetben hatékonyabbnak bizonyult mint a Shellswim 11T. Az entalpia változásokból sokkal jobban lehet következtetni a rendszerben lejátszódó folyamatokra mint a dermedéspont változásokból. A táblázatból nagyon jól látható, hogy amíg az aszfaltén mennyiségének növelésével fokozatosan nő, addig a gyanta mennyiségének növekedése jelentősen csökkenti az egységnyi tömegű anyagra jutó entalpia változást.

A termálanalízis és a DSC vizsgálatok eredményei alapján megállapítható, hogy a kőolajok és paraffinos kiválások szemmel látható állapotváltozásai a paraffin-, gyanta-, aszfaltén-, hidrofób szilárd frakciók bonyolult, gyakran egymással ellentétesen ható kölcsönhatásaik eredőjeként jönnek létre. E komplex rendszeren belül a domináns szerepet pedig a nagy szénatomszámú hidrofób szilárd frakciók játsszák.

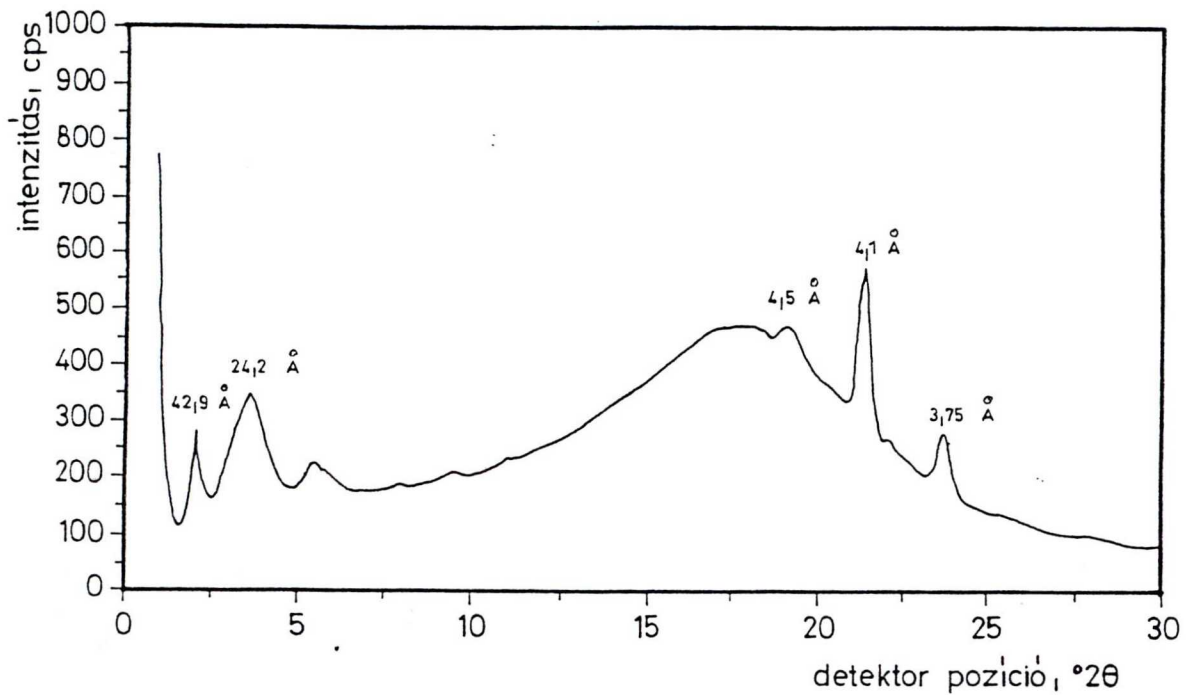
4.2.3. Röntgendiffrakciós és SAXS mérések eredményei

A paraffinos kiválások röntgendiffrakciós (XRD) vizsgálatához referencia anyagként a DW 5456 jelű táblás paraffin szolgált. A 31. ábrán jól láthatók az 1., 2., és 3. rendű reflexiók, amelyek azonos rétegtávolságot $d=34.4 \text{ \AA}$ adnak. A vonalszélességből a Scherrer formulával számított kristályméret D_{kr} : 1300 \AA , ami jól fejlett kristályok jelenlétére utal.

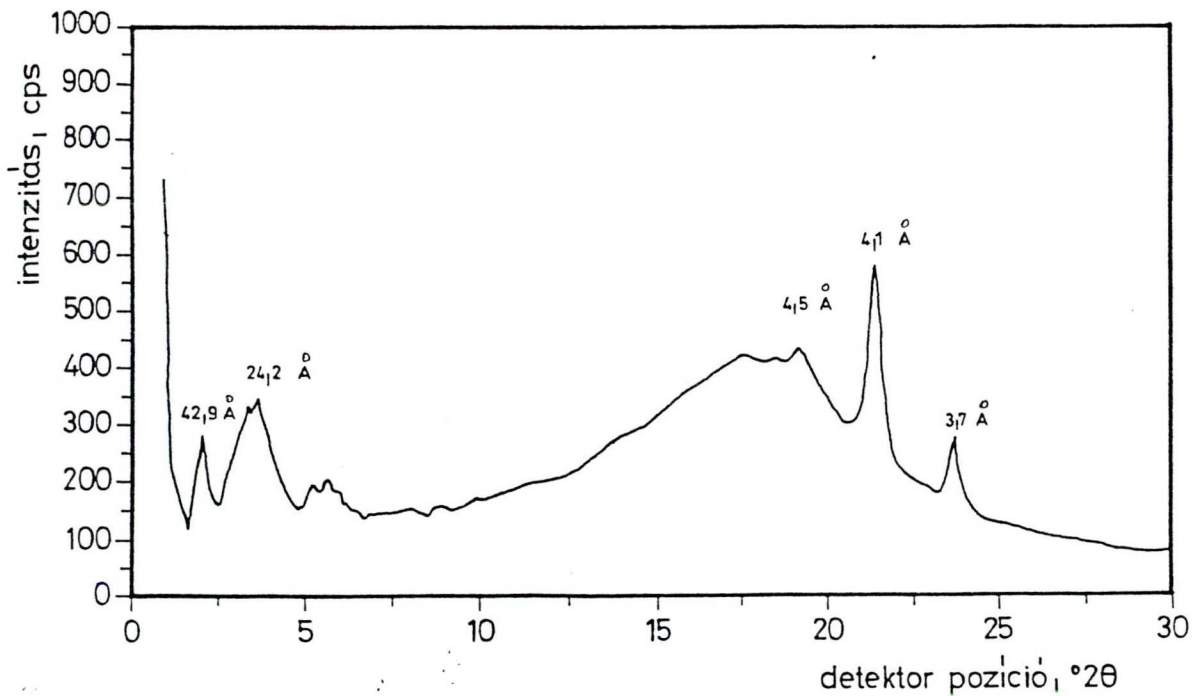


31. ábra. A DW 5456 táblás paraffin röntgendiffrakciós felvétele

Az Alg-556 Ap-13/B és az Alg-634 Ti-1 kutak termelőcsöveiből származó paraffin kiválások frakcionálása után nyert paraffin frakciók röntgendiffrakciós felvételeit a 32. és 33. ábrák tartalmazzák. A táblás paraffin és a kiválásból nyert paraffinos frakciók XRD felvételeit összehasonlítva megállapítható, hogy a lamelláris szerkezetre jellemző reflexiók különböznek egymástól a reflexió helye és az intenzitás nagysága vonatkozásában is. A kémiai szerkezetre jellemző csúcsok viszont megtalálhatók mind a három felvételen, bár az intenzitás viszonyokban eltérések tapasztalhatók. A két minta hidrofób frakciójának felvételein a táblás paraffinokhoz hasonlóan mind a lamellás struktúrára jellemző reflexiók, mind pedig a molekuláris szerkezetre jellemző csúcsok egyaránt jelentkeztek. A röntgendiffrakciós felvételek kiértékelésének eredményeit a 13. táblázatban foglaltam össze, amelyből megállapítható, hogy a D_{kr} értékek a kiválásokban kisebbek mint a táblás paraffinál számítható 1300 Å-ös érték. Ez azt jelenti, hogy a lamellatávolságok növekedésével a kristályosság mértéke csökken, a paraffin szerkezet kevésbé rendezett lamellás struktúrát mutat.



32. ábra. Az Alg-556 Ap-13/B jelű kút termelőcsövéből származó paraffinos kiválás paraffin frakciójának röntgendiffrakciós felvétele



33. ábra. Az Alg-634 Ti-1 jelű kút termelőcsövéből származó paraffinos kiválás paraffin frakciójának röntgendiffrakciós felvétele

13. Táblázat. A paraffinos kiválások szilárd frakcióin végzett röntgendiffrakciós mérések eredményei

Minta megnevezése	Rétegtávolság, d (Å)	Kristálméret, D _{kr} (Å)
DW5456 táblás paraffin	34.40	1300
Alg-556 paraffin	42.90	647
Alg-634 paraffin	42.90	650
Alg-556 hidrofób szilárd	54.79	170
Alg-634 hidrofób szilárd	62.38	180
Alg-556 aszfaltén	30.29	-

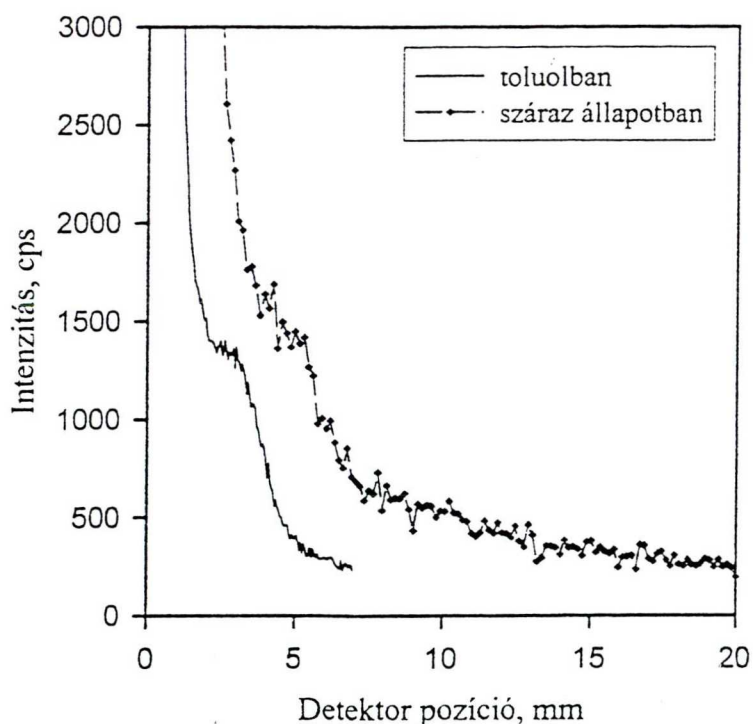
A korábbi vizsgálatok már bizonyították, hogy ha a kipreparált minták különböző összetételű szénhidrogénekkal vagy azok elegyeivel érintkeznek, akkor szerkezetükben változás történik. A röntgendiffrakciós vizsgálatok kiváló lehetőséget biztosítanak arra, hogy a réteges-lamellás szerkezetben bekövetkező változások könnyedén ellenőrizhetők legyenek. Erre lehetőséget kínál a Bragg-egyenlet, amelyből szuszpendált állapotban az adott folyadék hatására bekövetkező duzzadást (deaggregációt) ki lehet mutatni. A 14. táblázatban az Alg-556 Ap-13/B és az Alg-634 Ti-1 jelű minta hidrofób frakciói kitűnően mutatják, hogy különböző polaritású szénhidrogén elegyekben a bázislap-távolság hogyan változik.

14. Táblázat. A paraffinos kiválás frakciók szénhidrogén elegyekben való viselkedésének röntgendiffrakciós vizsgálati eredményei

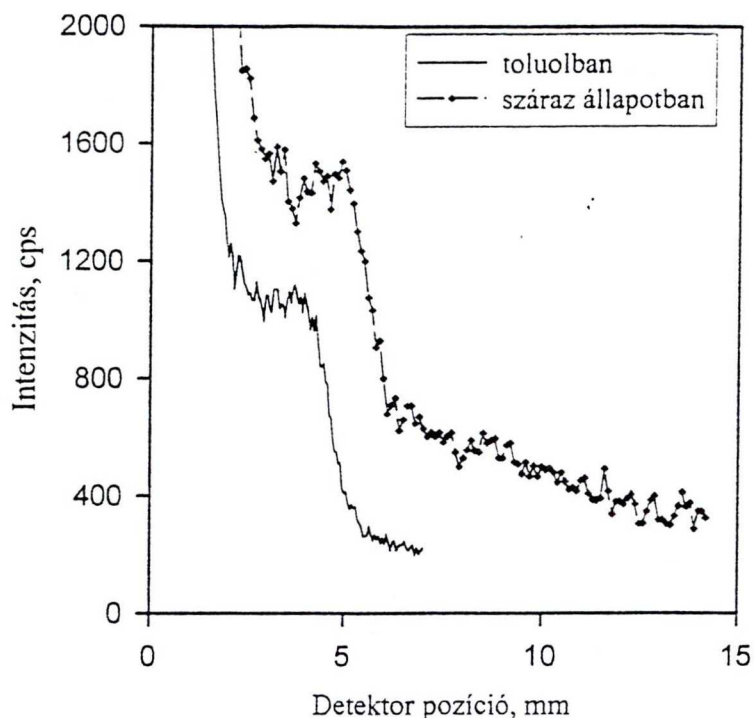
Minta megnevezése	Rétegtávolság, d (Å)	Szénhidrogén elegy
Alg-556 aszfaltén	51.86	toluol
Alg-556 aszfaltén	44.69	n-heptán
Alg-634 hidrofób szilárd	-	5% etanol-toluol
Alg-634 hidrofób szilárd	72.29	30% etanol-toluol
Alg-634 hidrofób szilárd	69.69	50 % etanol-toluol
Alg-634 hidrofób szilárd	59.90	etanol
Alg-556 hidrofób szilárd	-	5% etanol-toluol
Alg-556 hidrofób szilárd	-	30% etanol-toluol
Alg-556 hidrofób szilárd	74.61	50 % etanol-toluol
Alg-556 hidrofób szilárd	54.13	etanol

Megállapítható, hogy etanol-toluol elegyekben - amelyek alkalmazásának a célja csupán a polaritás szisztematikus változtatása volt- a hidrofó frakciók bázislap-távolsága 54 és 72 Å között változik. Míg az 5 % etanolt tartalmazó rendszerekben igen nagyok a bázislap-távolságok, addig a tiszta etanolban a száraz állapotnak megfelelőek. A táblázatból az is kitűnik, hogy az Alg-556 Ap-13/B minta aszfalténjének bázislap-távolsága toluolban jelentősen megnövekedett. Az n-heptánban viszont a duzzadás kevésbé jelentős.

Mivel a hidrofób frakciók XRD felvételei kis szögterületben diffúz szórást mutattak, ezért azokat SAXS kamerával is megvizsgáltuk. A paraffinos kiválásokból nyert hidrofób szilárd rész SAXS vizsgálatának eredményeiből megállapítható, hogy a kisszögű tartományban az Alg-556 Ap-13/B jelű minta száraz állapotban szórési maximumot (Bragg reflexiót) mutat, ami lamellás szerkezetre utal. Toluolban való szuszpendálás után a lamellás rendezettség 133 Å-ös ismétlési periódussal jelentkezik, ami a hidrofób frakció duzzadásának tulajdonítható (34. ábra). Az Alg-634 Ti-1 jelű minta anyaga szintén rendezett, de a lamellák távolsága kisebb. A toluolban történő duzzadás után 93 Å távolságot számítható (35. ábra). Ezen lamellás szerkezetű anyagok a folyadék/folyadék határfelületen felhalmozódhatnak és mechanikai védőréteget alkotva a vízcseppek felületén stabilizálhatják az O/V emulziókat.



34. ábra. Az Alg-556 Ap-13/B jelű hidrofób frakcióról száraz állapotban és toluolban, 20 °C-on készült SAXS felvételek



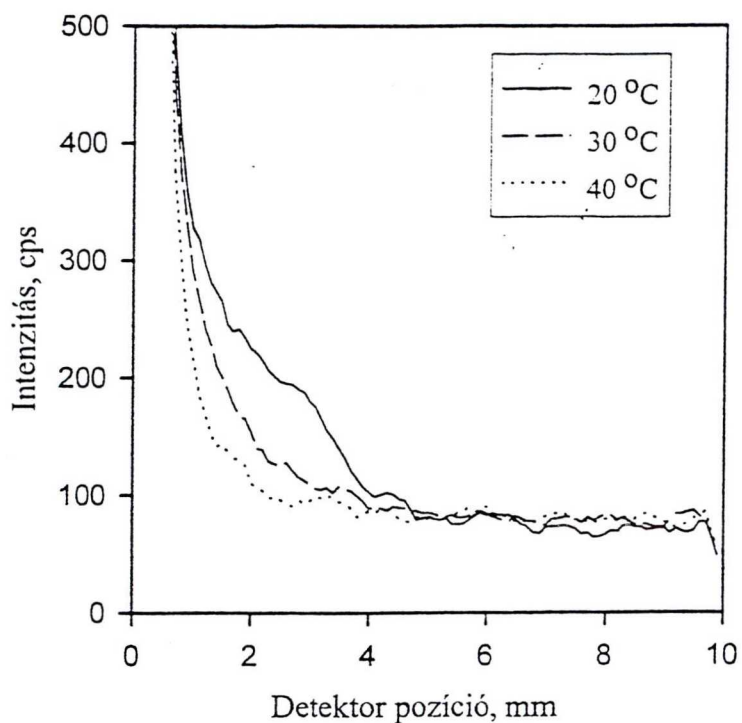
35. ábra. Az Alg-634 Ti-1 jelű hidrofób frakcióról száraz állapotban és toluolban, 20 °C-on készült SAXS felvételek

A továbbiakban megvizsgáltam az Alg-556 Ap-13/B jelű hidrofób frakció 2.5 %-os toluolos oldatát (36. ábra). A méréseket 40 °C hőmérsékleten kezdtem, majd egy óra lehülési idő után 30 °C, ill 20 °C-on ismét felvettem a szórásgörbét. Az ábrából kitűnik, hogy 20 °C hőmérsékleten a szórásgörbén maximum mutatkozik, az ebből számított lamella-távolság 106 Å. A 37. ábrán az Alg-634 Ti-1 minta hidrofób részre vonatkozó szórásgörbék láthatók alacsony hőmérsékleten. Az első "váll" a 10 °C-on mért görbén látható, amelyből számított lamellatávolság: 170 Å.

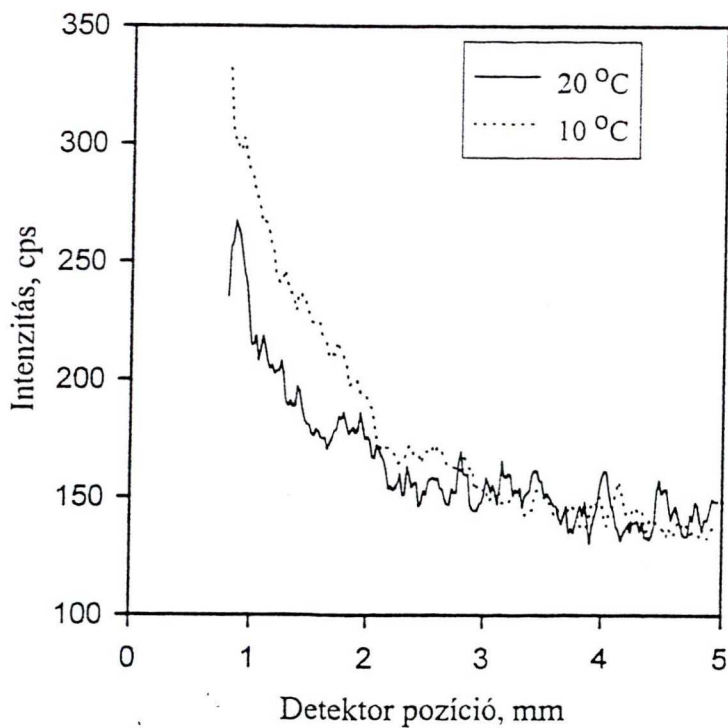
A 38. ábrán a mutatom be 20 °C hőmérsékleten a gyanta hatását az Alg-556 Ap-13/B hidrofób frakció szerkezetére. Megállapítható, hogy a gyanta jelenléte (5.0 %-ban) a lamellás szerkezetet részben dezorientálja.

A paraffinkiválást blokkoló adalékot 1.0 g/100 g hidrofób frakció mennyiségben adagolva az Alg-556 Ap-13/B mintához 20 °C-on a stuktúrát teljesen dezorientálja (39. ábra). Lényeges megjegyezni azonban azt is, hogy a szuszpenziót tovább hűtve ismét rendeződés ("kristályosodás") kétdimenzióban történik, amelynél a lamella távolság már 200 Å körüli érték. Az így kapott struktúra sokkal lazább, mint az eredeti adalék nélküli mintánál.

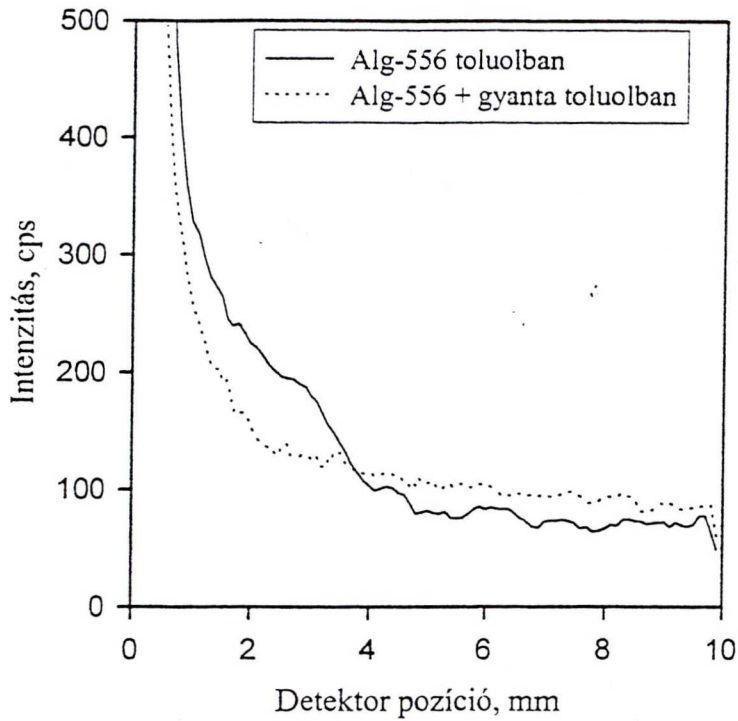




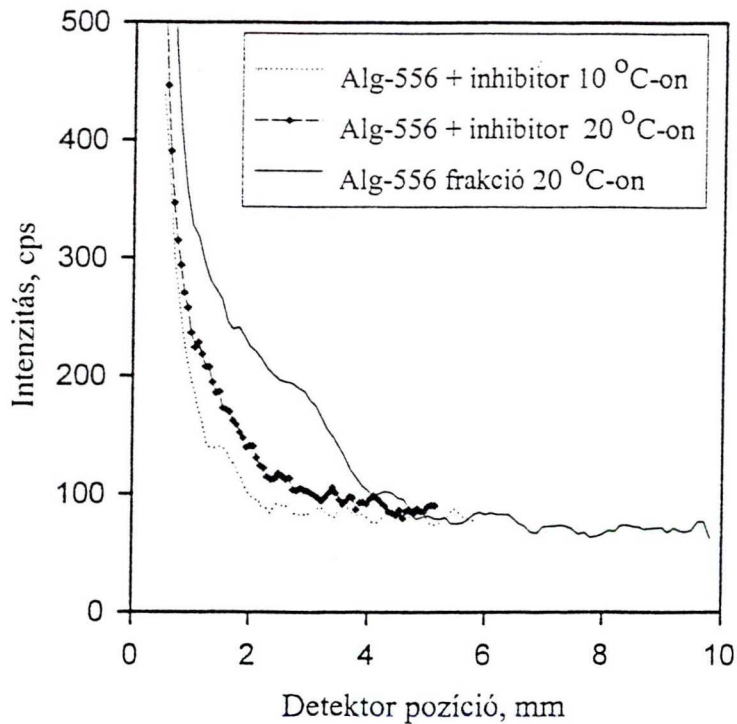
36. ábra. Az Alg-556 Ap-13/B jelű hidrofób frakció 2.5 %-os toluolos oldatának SAXS felvétele különböző hőmérsékleten



37. ábra. Az Alg-634 Ti-1 jelű hidrofób frakció 2.5 %-os toluolos oldatának SAXS felvétele különböző hőmérsékleten

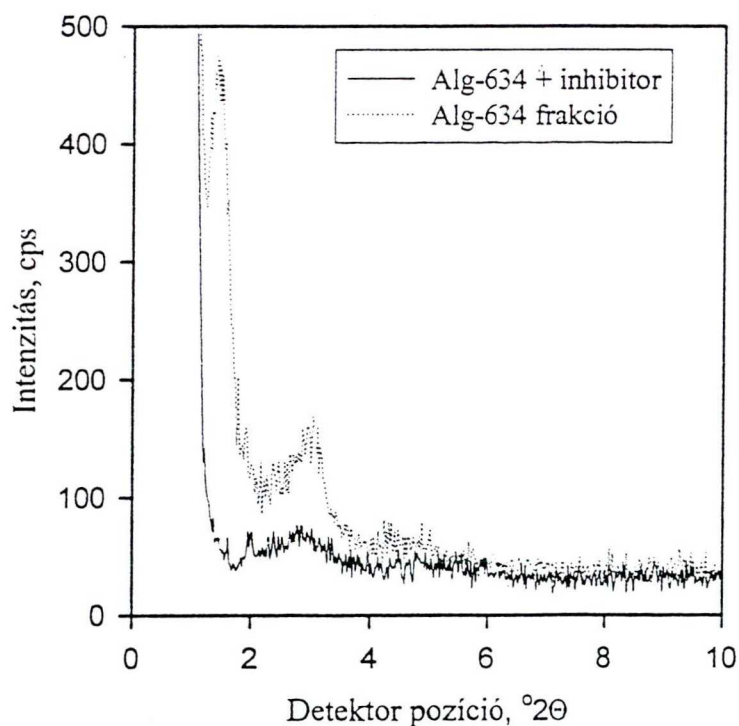


38. ábra. Az Alg-556 Ap-13/B jelű hidrofób frakció ill. a gyantával módosított Alg-556 Ap-13/B jelű hidrofób frakció 2.5 %-os toluolos oldatának 20 °C-on készült SAXS felvétele

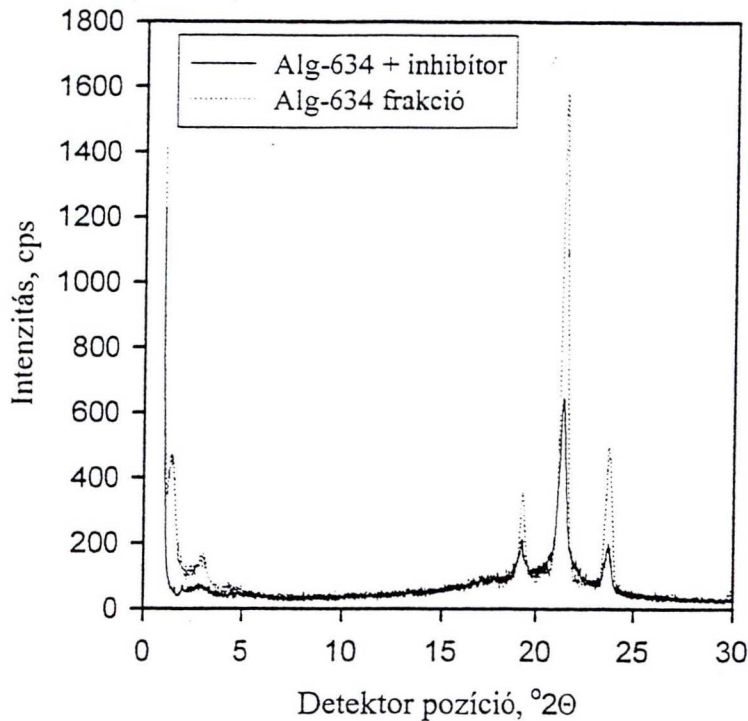


39. ábra. Az Alg-556 Ap-13/B jelű hidrofób frakció ill. Shellswim 11 T paraffinhibítorral kezelt Alg-556 Ap-13/B jelű hidrofób frakció 10 és 20 °C-on készült SAXS felvétele

A következőkben az Alg-634 Ti-1 paraffinos kiválásból nyert hidrofób szilárd részből 0.65 g -ot oldottam fel 10 cm³ toluolban. Az oldatot megfelelően az egyik részhez 100 µl paraffininhibítort adagoltam, míg a másikat változatlanul hagytam. A minták kiszárítása után 2-10° tartományban készült diffraktogramokon látszik, hogy az inhibítorral kezelt minta szerkezeti rendezettsége megszűnik, míg a referensé nem (40. ábra). Ennek oka feltehetően az, hogy az inhibitor gátolja ill. leállítja a gócnövekedést és nagyobb méretű kristályos kolloid részecskék nem jelennek meg a szuszpenzióban. Az oldószer elpárolgása sem segíti elő a kristályosodást, mivel a hatóanyag feltehetően adszorbeálódik a göcök felületén, melynek következtében a részecskék növekedési folyamata a töménység növekedése következtében nem halad tovább. A kristályosodást gátló hatóanyag a paraffinkristályra jellemző $2\theta=20-30^\circ$ közötti atomáris alkilánc szerkezetet nem befolyásolja (41. ábra). A szerkezetátalakulás tehát csak a nagyobb dimenziókban, a kolloid mérettartományban jelentkezik, melynek lényege az, hogy egy dezegregáltabb, kisebb méretű paraffin kristályokat tartalmazó szén-hidrogén-elegyet kapunk.



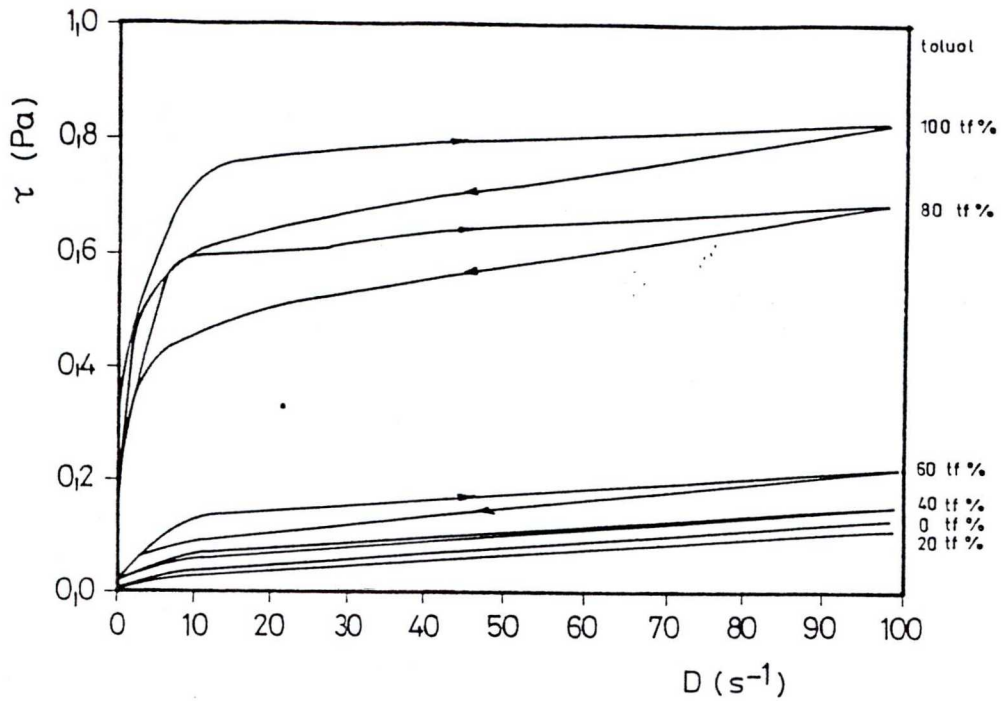
40. ábra. A Shellswim 11 T paraffininhibítorral kezelt ill. kezeletlen Alg-634 Ti-1 jelű hidrofób frakciókról, 20 °C-on készült röntgendiffraktogramok kezdeti szakasza



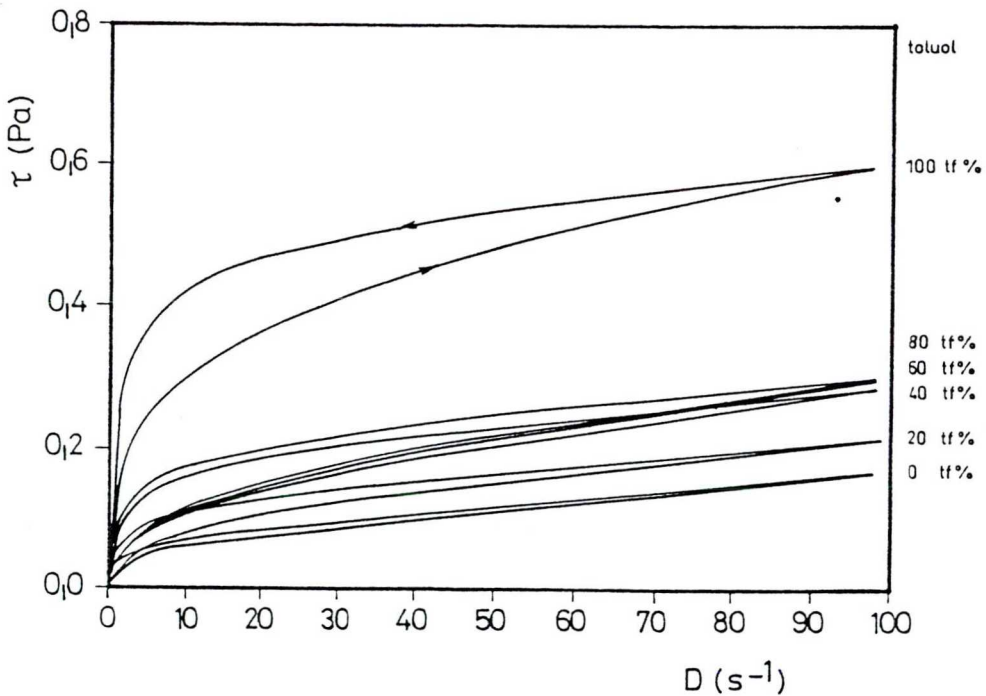
41. ábra. A Shellswim 11 T paraffinhibítorral kezelt ill. kezeletlen Alg-634 Ti-1 jelű hidrofób frakciókról, 20 °C-on készült röntgendiffraktogramok

4.2.4. Fázisátalakulás hatása a diszperz rendszerek reológiai tulajdonságaira

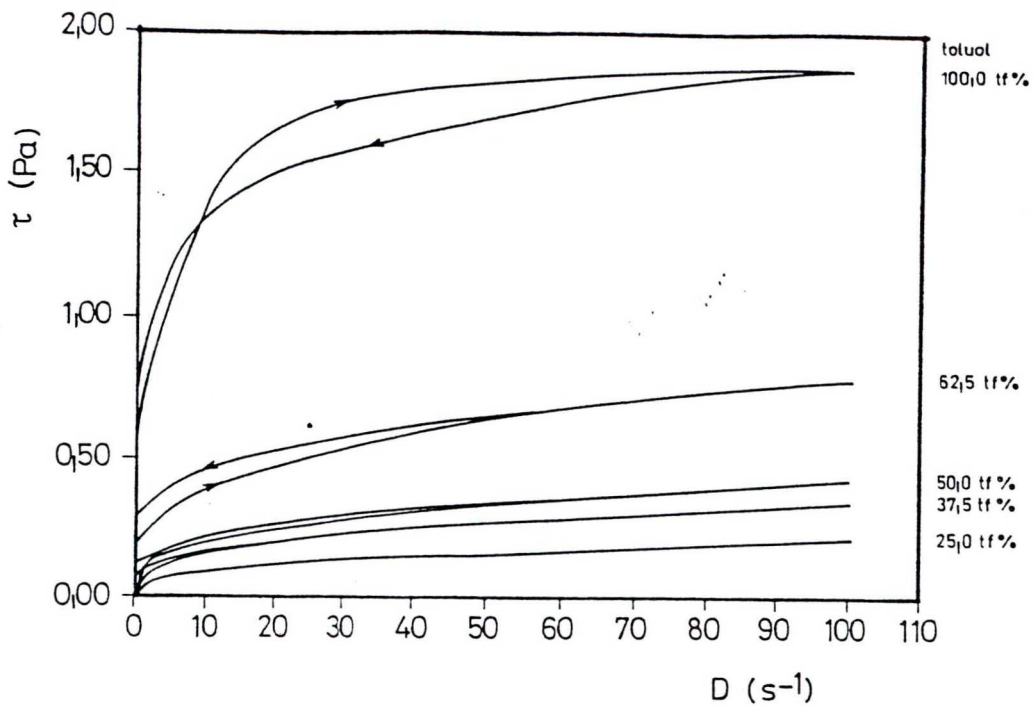
A szilárd halmazállapotú szénhidrogének szerkezetképzése, az intermolekuláris kölcsönhatások és végső soron az oldat- szuszpenzió-koherens rendszer átmenet az olajmérnökök számára, a reológiai vizsgálatokkal követhető a legnagyobb érzékenységgel. A kőolajfrakciók oldatainak reológiai sajátságai természetes módon függenek az anyagi minőségtől, az oldatkonzentrációtól, a hőmérséklettől. Mivel az eddigi vizsgálatok eredményei egyértelműen bizonyították, hogy az oldószer viszonylagos polaritása alapvető szerepet játszik a szuszpenzió szerkezetképzésében, ezért a reológiai vizsgálatokat toluol- n-oktán elegyek alkalmazásával végeztem el. A paraffinos kiválásokból kinyert hidrofób szilárd részek 2.5 %-os, toluol- n-oktán elegyközegű oldatainak 25 °C-on meghatározott folyásgörbéit a 42-46. ábrák tartalmazzák.



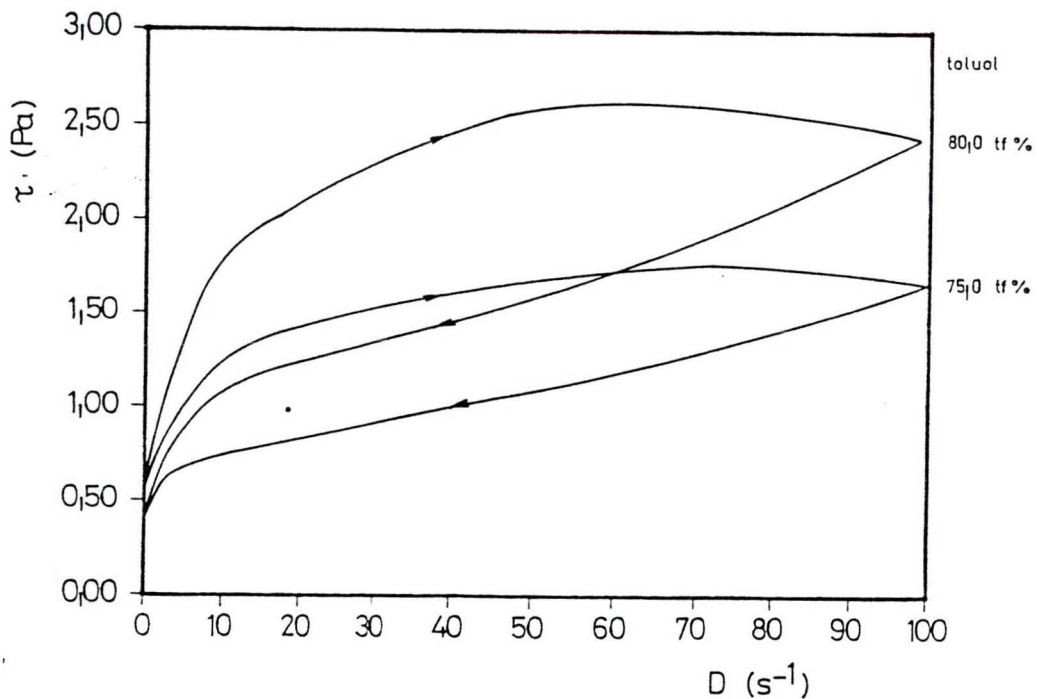
42. ábra. Az Alg-556 Ap-13/B jelű hidrofób frakció $2.5 \text{ g}/100 \text{ cm}^3$ koncentrációjú n-oktán-toluol elegyközegű oldatainak 25°C -on felvett folyásgörbéi a n-oktán-toluol elegyösszetétel függvényében



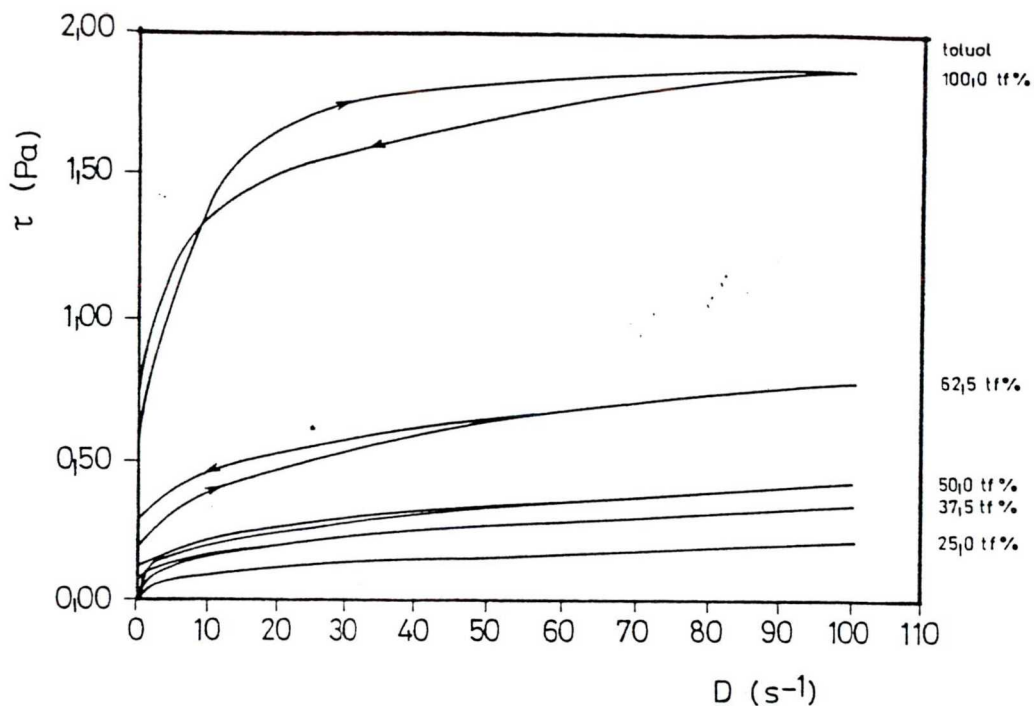
43. ábra. Az Alg-805 Csd-2 jelű hidrofób frakció $2.5 \text{ g}/100 \text{ cm}^3$ koncentrációjú n-oktán-toluol elegyközegű oldatainak 25°C -on felvett folyásgörbéi a n-oktán-toluol elegyösszetétel függvényében



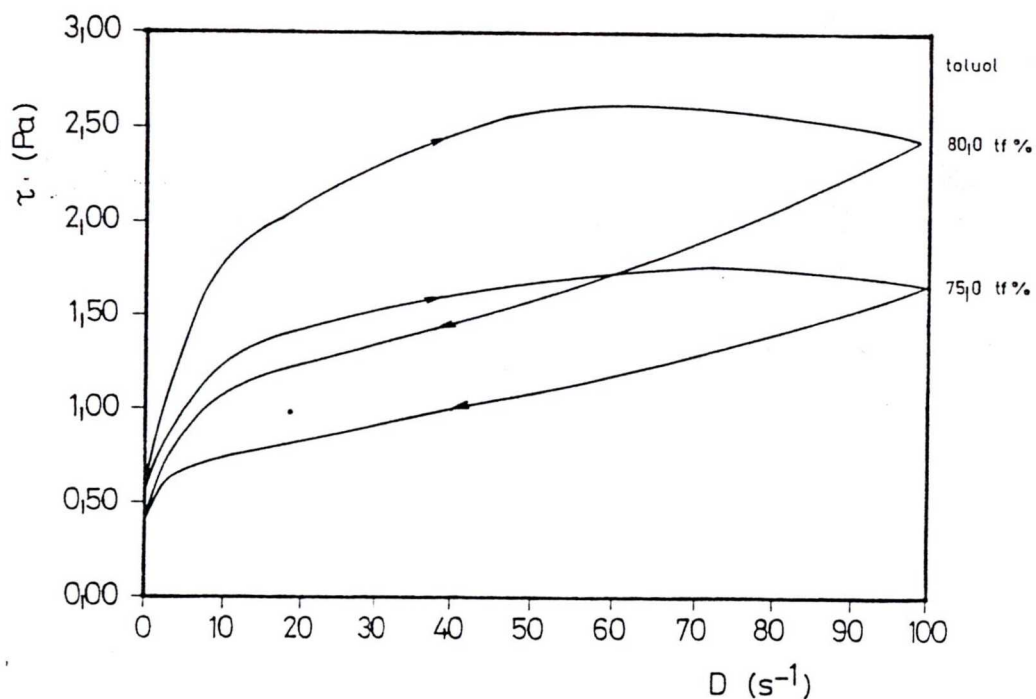
44. ábra. Az Alg-634 Ti-1 jelű hidrofób frakció $2.5 \text{ g}/100 \text{ cm}^3$ koncentrációjú n-oktán-toluol elegyközegű oldatainak 25°C -on felvett folyásgörbéi a n-oktán-toluol elegyösszetétel függvényében



45. ábra. Az Alg-634 Ti-1 jelű hidrofób frakció $2.5 \text{ g}/100 \text{ cm}^3$ koncentrációjú n-oktán-toluol elegyközegű oldatainak 25°C -on felvett folyásgörbéi a n-oktán-toluol elegyösszetétel függvényében



44. ábra. Az Alg-634 Ti-1 jelű hidrofób frakció $2.5 \text{ g}/100 \text{ cm}^3$ koncentrációjú n-oktán-toluol elegyközegű oldatainak 25°C -on felvett folyásgörbéi a n-oktán-toluol elegyösszetétel függvényében



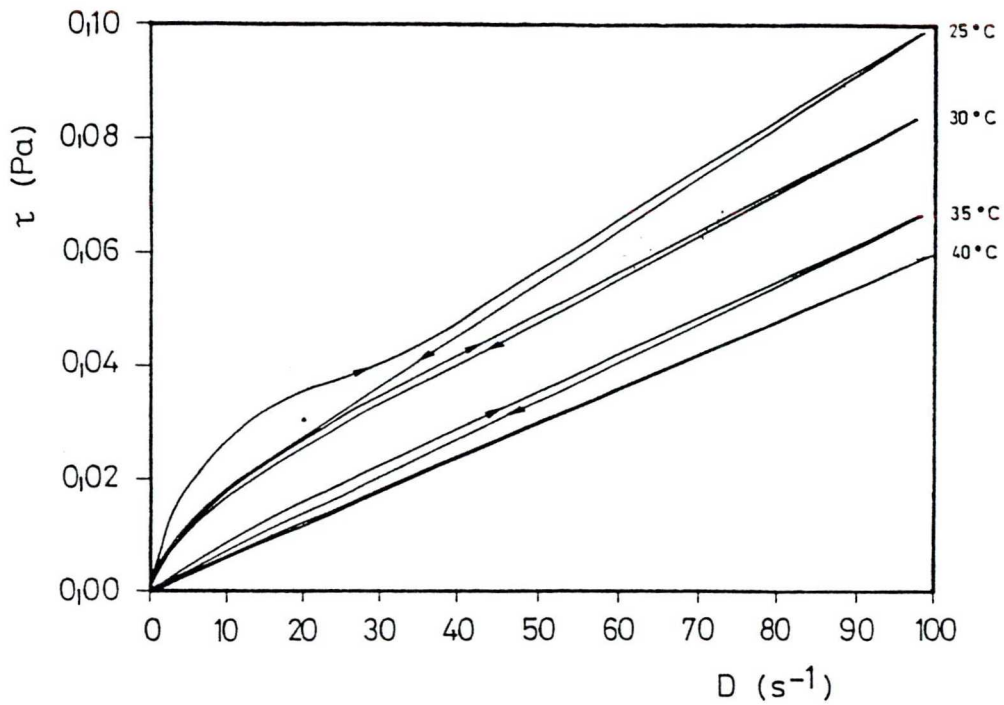
45. ábra. Az Alg-634 Ti-1 jelű hidrofób frakció $2.5 \text{ g}/100 \text{ cm}^3$ koncentrációjú n-oktán-toluol elegyközegű oldatainak 25°C -on felvett folyásgörbéi a n-oktán-toluol elegyösszetétel függvényében

A 42-45. ábrákon szereplő folyásgörbék alapján megállapítható, hogy a paraffinos kiválásokból származó hidrofób részek 2.5 %-os oldatai, minden oktán-toluol aránynál pszeudo-plasztikus, vagy plasztikus tixotróp rendszerek. Jellemző rájuk, hogy az oldott molekula asszociátumok között viszonylag könnyen megszüntethető kölcsönhatás van. A legnagyobb az intermolekuláris kölcsönhatás a tiszta toluolt tartalmazó rendszereknél, majd az n-oktán részarányának növelésével fokozatosan csökken, de még az oktán közegű oldatok sem mutatnak szerkezet nélküli newtoni folyási jelleget. Az azonos nyírásgradienshez tartozó nyírásfeszültség értékeket összehasonlítva, meglepő módon a legnagyobb struktúraszilárdsággal az Alg-634 Ti-1 hidrofób szilárd részből készült rendszerek rendelkeznek. Tiszta toluolban a folyásgörbe hosszú kezdeti lineáris szakasszal rendelkezik, ami kezdetben a nyírással szemben ellenálló, majd egy jellemző D-értéknél letörő, merev struktúrára utal. Kis mennyiségű oktánt is tartalmazó oktán-toluol elegyekben az Alg-634 Ti-1 hidrofób rész nagyon határozott tixotróp, nyírásra elfolyósodó jellemzőket mutat, ezért ezeket a folyásgörbét a 45. ábrán külön is kiemeltem.

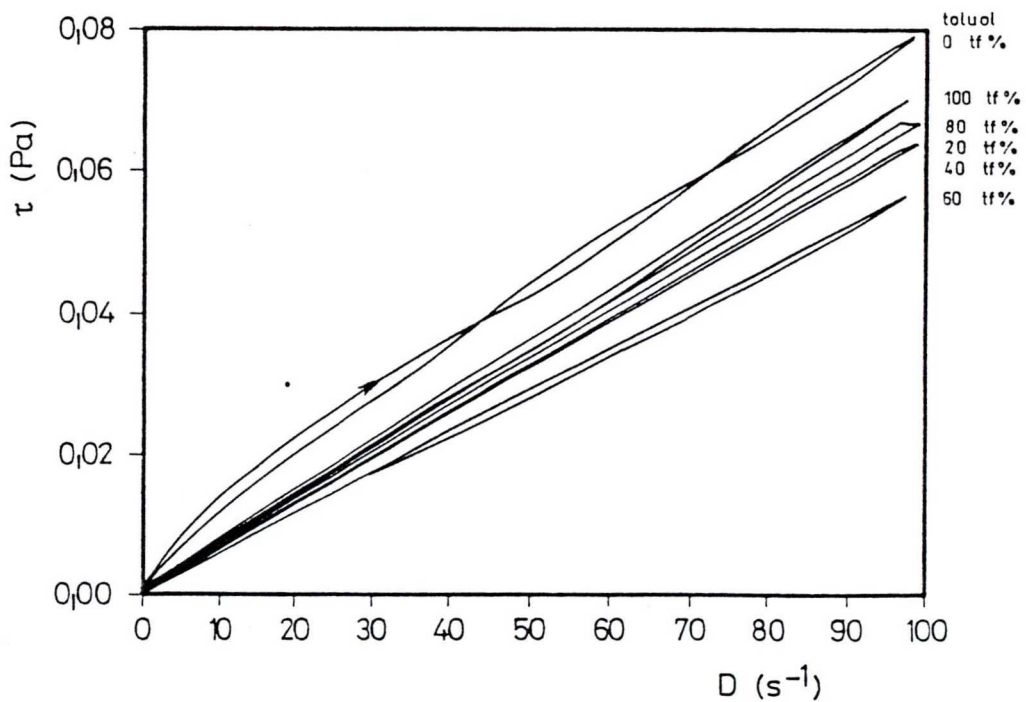
Meglepő a hidrofób szilárd frakciók fokozott struktúraképzési hajlama, mivel az infravörös spektroszkópiai vizsgálatok eredményei nagy moláris tömegű alifás, nyíltláncú, telített szénhidrogéneknek azonosították őket. Ezekre pedig molekuláris szinten egyáltalán nem jellemző a nagy szerkezetképző képesség. A SAXS vizsgálatokból azonban kiderült, hogy határozott bázislap-távolsággal rendelkező szubmikroszkópos lamelláris képződmények alakulnak ki. Ebből következik, ha csökkenteni akarom az oldatok plasztikus viszkozitását és mozgási ellenállását, akkor ezen struktúra kialakulását kell megakadályozni.

A hidrofób rész oldataiban 25 °C-on kialakuló struktúrák általában a hőmérséklet növelésével gyorsan felbomlanak. A 46. ábrán szereplő folyásgörbék azt mutatják, a 25 °C-on még plasztikus-tixotróp folyási jelleget mutató Alg-556 Ap-13/B jelű hidrofób rész toluolos oldata 40 °C-on már szerkezet nélküli newtoni folyadék, folyásgörbéje az origóból induló egyenes. Hasonló jellegű változásokat mutattak az Alg-634 Ti-1 és az Alg-805 Csd-2 kiválás hidrofób frakciójából készült rendszerek is.

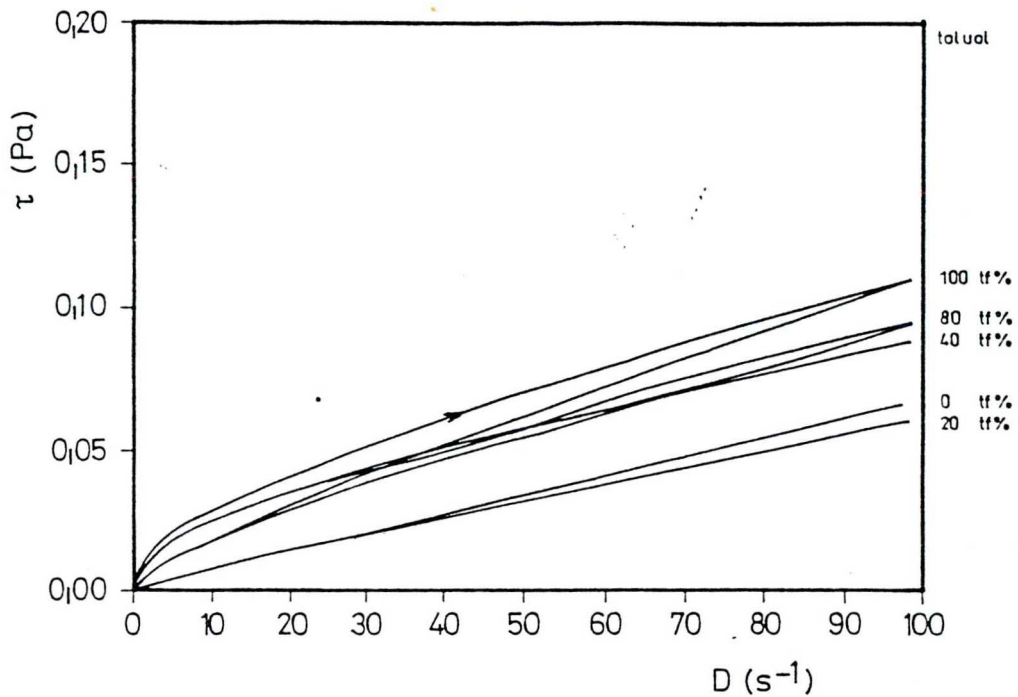
A természetes körülmények között a paraffinos kiválások, mint komplex rendszerek, gyantákat, aszfalténeket és viszonylag kis molekulatömegű paraffinokat is tartalmaznak. Ezért a 47-49. ábrákon a komplex paraffinos kiválások 2.5 %-os oktán-toluol elegy közegű rendszerek folyásgörbéit mutatom be. Az Alg-556 Ap-13/B és az Alg-805 Csd-2 komplex kiválás folyásgörbéi már legfeljebb pszeudoplastikus folyási jellegre utalnak. A nyírásfeszültség még 100 s⁻¹ nyírásgradiensnél is viszonylag kis érték, a viszkozitás csaknem a teljes nyírásgradiens-tartományban állandó marad.



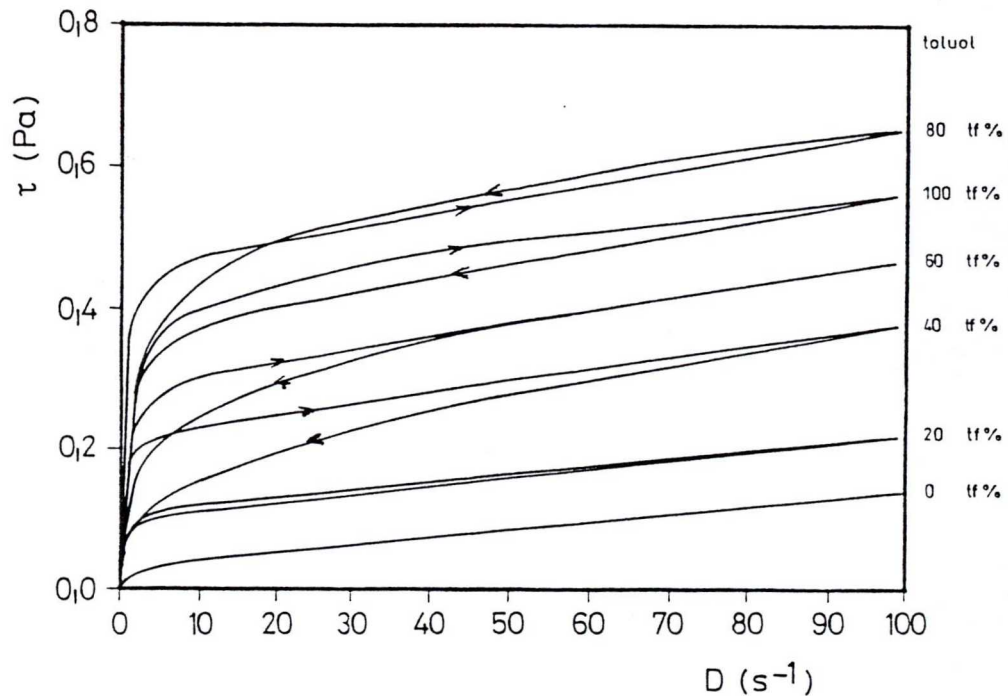
46. ábra. Az Alg-556 Ap-13/B jelű hidrofób frakció $2.5 \text{ g}/100 \text{ cm}^3$ koncentrációjú toluol elegyközegű oldatának különböző hőmérsékleten felvett folyásgörbéi



47. ábra. Az Alg-556 Ap-13/B jelű paraffinos kiválás $2.5 \text{ g}/100 \text{ cm}^3$ koncentrációjú n-oktán-toluol elegyközegű oldatainak 25°C -on felvett folyásgörbéi a n-oktán-toluol elegyösszetétel függvényében



48. ábra. Az Alg-805 Csd-2 jelű paraffinos kiválás $2.5 \text{ g}/100 \text{ cm}^3$ koncentrációjú n-oktán-toluol elegyközegű oldatainak 25°C -on felvett folyásgörbéi a n-oktán-toluol elegyösszetétel függvényében



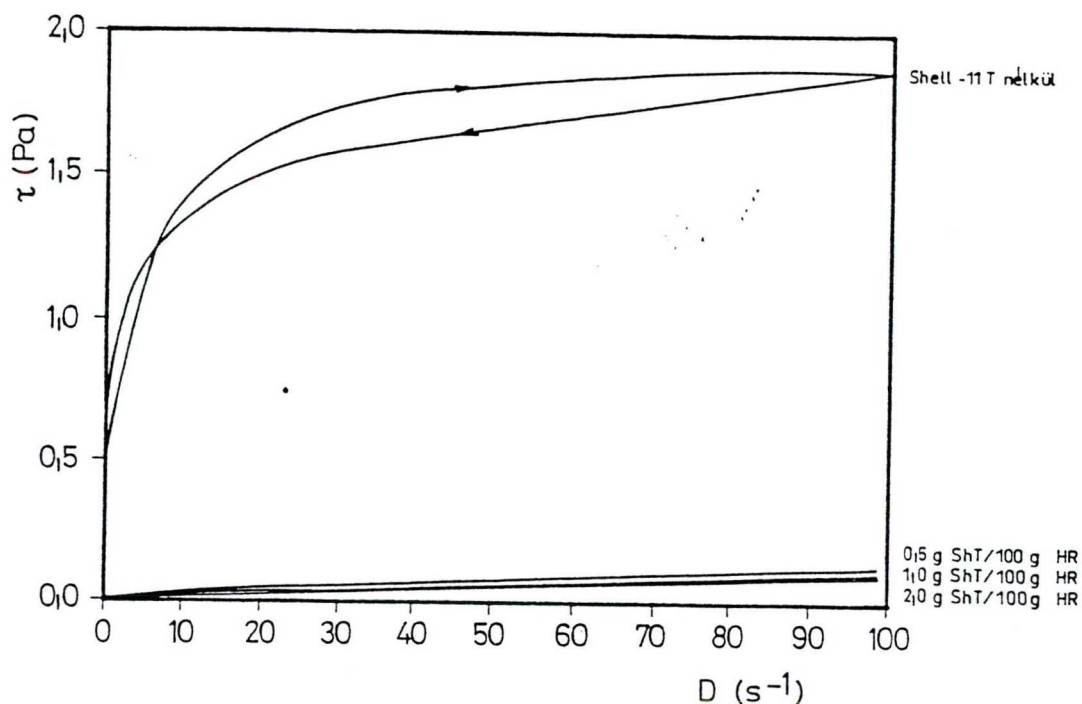
49. ábra. Az Alg-634 Ti-1 jelű paraffinos kiválás $2.5 \text{ g}/100 \text{ cm}^3$ koncentrációjú n-oktán-toluol elegyközegű oldatainak 25°C -on felvett folyásgörbéi a n-oktán-toluol elegyösszetétel függvényében

Az is megállapítható, hogy amíg az Alg-556 Ap-13/B hidrofób rész a tiszta toluol közegű, addig a komplex paraffinos kiválás a tiszta oktán közegű renszernél ad az azonos nyírásgradienshez tartozó nyírófeszültség értéket. Ennek minden bizonnyal az Alg-556 Ap-13/B paraffinos kiválásban található jelentős mennyiségű aszfaltén az oka.

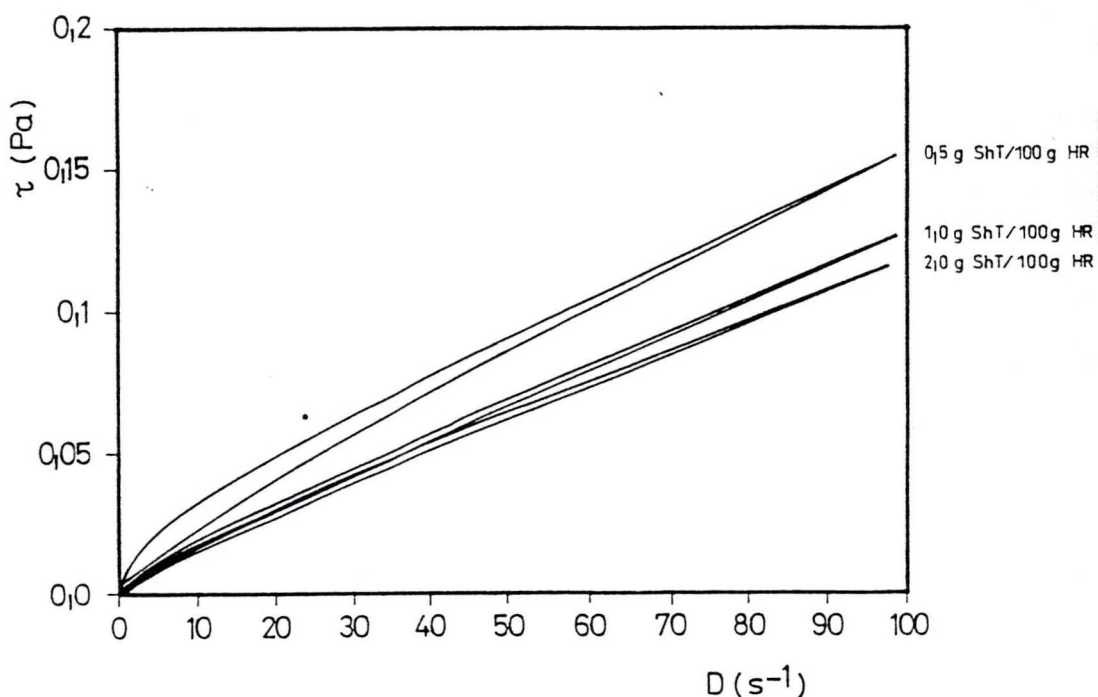
Az Alg-805 Csd-2 paraffinos kiválás mintában minimális aszfaltén és kevés gyanta található (5. táblázat), de ez is elegendő ahhoz, hogy lényeges mértékben csökkenjen a szerkezetképzés a hidrofób rész hasonló reológiai jellemzőihez viszonyítva. Alátámasztják az eddigi eredményeket az Alg-634 Ti-1 kiválásból származó hidrofób rész és a komplex kiválás aromás-alifás elegyű rendszereinek reológiai jellemzői. Az Alg-634 Ti-1 komplex kiválás ugyanis aszfaltén-mentes, gyantát is csak minimálisan tartalmaz, ezért a hidrofób rész és a teljes kiválás oldata is plasztikus rendszer, mindkettő a 80 % toluoltartalmú elegyekben mutat nagyobb struktúraszilárdságot.

Vizsgálataim egyik figyelemre méltó részét képezik a Shellswim-11 T paraffinkiválást gátló inhibítor alkalmazásával kapcsolatos eredmények. A korábbi publikációimban [72, 75] is részletesen tárgyaltam, hogy paraffin inhibítorokkal kedvezően befolyásolható a kiváló szilárd szénhidrogén részecskék struktúrája. A Shellswim 11 T a paraffin bázisú kőolajokban elősegíti a göckeletkezést, a kicsapódó kisméretű paraffin részecskék összekapcsolása révén viszont gátolja a göcök növekedését. Az így létrejövő aggregátumok mechanikai hatásra könnyen deformálódnak, nyírással szemben csak minimális ellenállást fejtenek ki. A hidrofób szilárd frakciókkal és komplex paraffinos kiválásokkal végzett kísérletek hűen tükrözik a fent leírtakat.

Az 50. ábrán az Alg-634 Ti-1 kút paraffinos kiválásából kinyert hidrofób szilárd frakció 2.5 %-os toluolos oldatának Shellswim 11 T adagolás előtti és utáni folyásgörbéi láthatók. Az ábra alapján szembetűnő, hogy amíg a kiindulási elegy jelentős folyáshatárral rendelkező plasztikus-tixotróp rendszer, addig az inhibítor hatására reológiai szempontból szerkezet nélküli newtoni folyadékként viselkedik a rendszer. Mivel az 50. ábrán az ordináta tengely beosztása nem teszi lehetővé, hogy pontosan megítéljem a vegyszer reletív mennyiségének hatását is, ezért az 51. ábrán csak a Shellswim 11 T -t is tartalmazó oldatok folyásgörbéit tüntettem fel. Jól látható az ábrán, hogy a folyásgörbe nyírási sebességgradiens tengely irányába történő hajlása csak az 1.0g inhibítor/100g hidrofób szilárd rész mennyiségénél következik be egyértelműen.

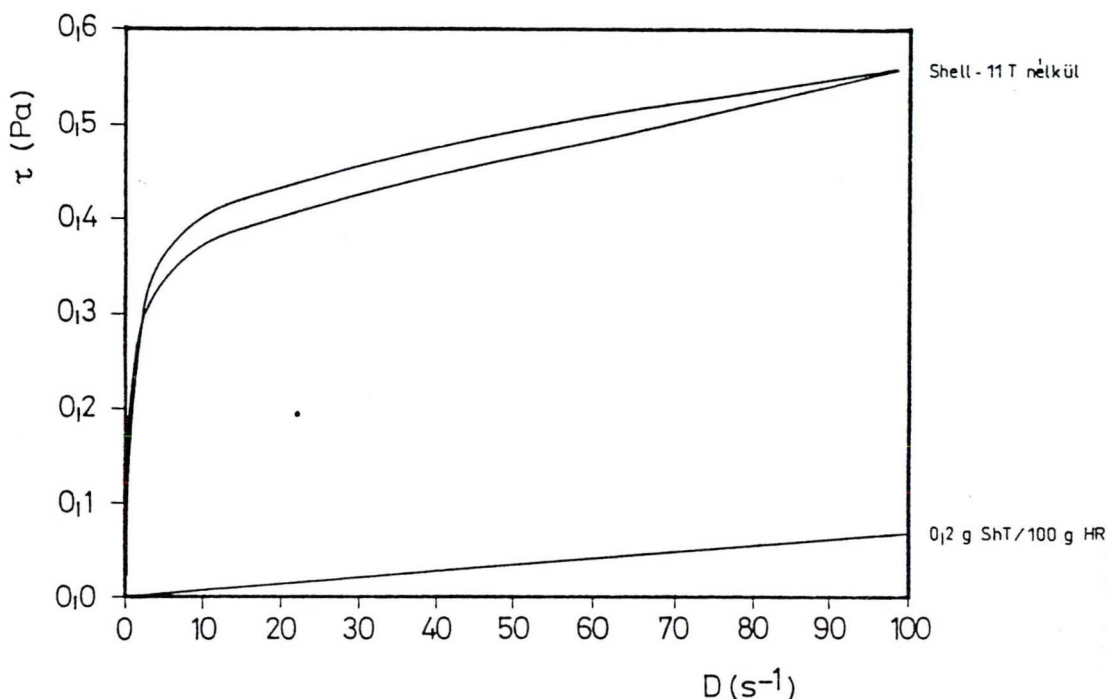


50. ábra. Az Alg-634 Ti-1 jelű hidrofób frakció $2.5 \text{ g}/100 \text{ cm}^3$ koncentrációjú toluol elegyközegű oldatainak, 25°C -on felvett folyásgörbéi a Shellswim 11 T paraffinhibítor koncentráció függvényében



51. ábra. Az Alg-634 Ti-1 jelű hidrofób frakció $2.5 \text{ g}/100 \text{ cm}^3$ koncentrációjú toluol elegyközegű oldatainak, 25°C -on felvett folyásgörbéi a Shellswim 11 T paraffinhibítor koncentráció függvényében

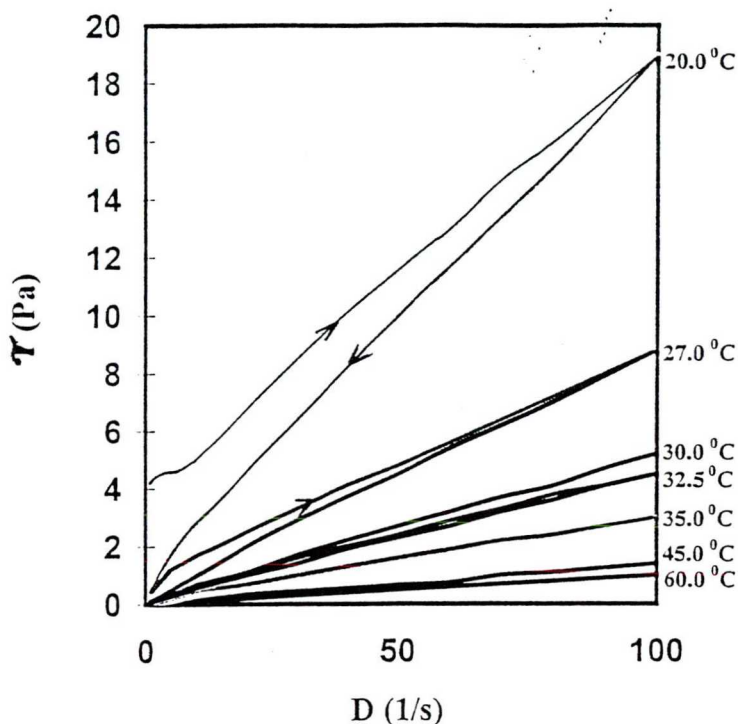
Az Alg-634 Ti-1 komplex paraffinos kiválás toluolos oldatai esetén (52. ábra) viszont már 0.2 % inhibitor hatására megszűnik a rendszer pszeudoplasztikus tulajdonsága, a folyásgörbe egyértelműen az origóból induló egyenes.



52. ábra. Az Alg-634 Ti-1 jelű paraffinos kiválás 2.5 g/100 cm³ koncentrációjú toluol elegyközegű oldatainak, 25 °C-on felvett folyásgörbéi a Shellswim 11 T paraffininhibítor koncentráció függvényében

A modell rendszerek reológiai vizsgálatának vizsgálatának eredményeit valós kőolaj esetében is teszteltem. Az Alg-556 Ap-13/b jelű kőolaj 60 °C, ill. 45 °C-on reológiai szempontból szerkezet nélküli, newtoni folyadéknek tekinthető (53. ábra). Ezen a hőmérsékleten a kőolaj nagy molekulatömegű alkotói a szilárd paraffinok a könnyű párlatokban oldott állapotban vannak jelen, vagy a már szilárd halmazállapotú részecskék száma és mértéke oly kicsi, hogy hatásuk a folyásgörbék jellegét nem befolyásolja. Amikor megkezdődik a kőolaj szilárd komponenseinek tömeges kiválása, a 35-30 °C hőmérséklet tartományban, a folyásgörbék a nyírásgrádiens tengely felé hajlanak, a rendszer pseudo-plasztikusnak tekinthető. A hűlési ill. kiválási folyamat előrehaladtával megjelenik a hiszterézis hurok, a rendszer egyre inkább plasztikus-tixotróp sajátságokat mutat. Ez algyői olajokra jellemzően 30 °C alatt következik be.

Telepenként és olajonként a paraffinkiválás hőmérséklete változik, nagy mértékben függ a könnyű párlatok összetételétől, aromás/alifás arányától és az oldott szilárd paraffinok minőségétől és mennyiségétől.

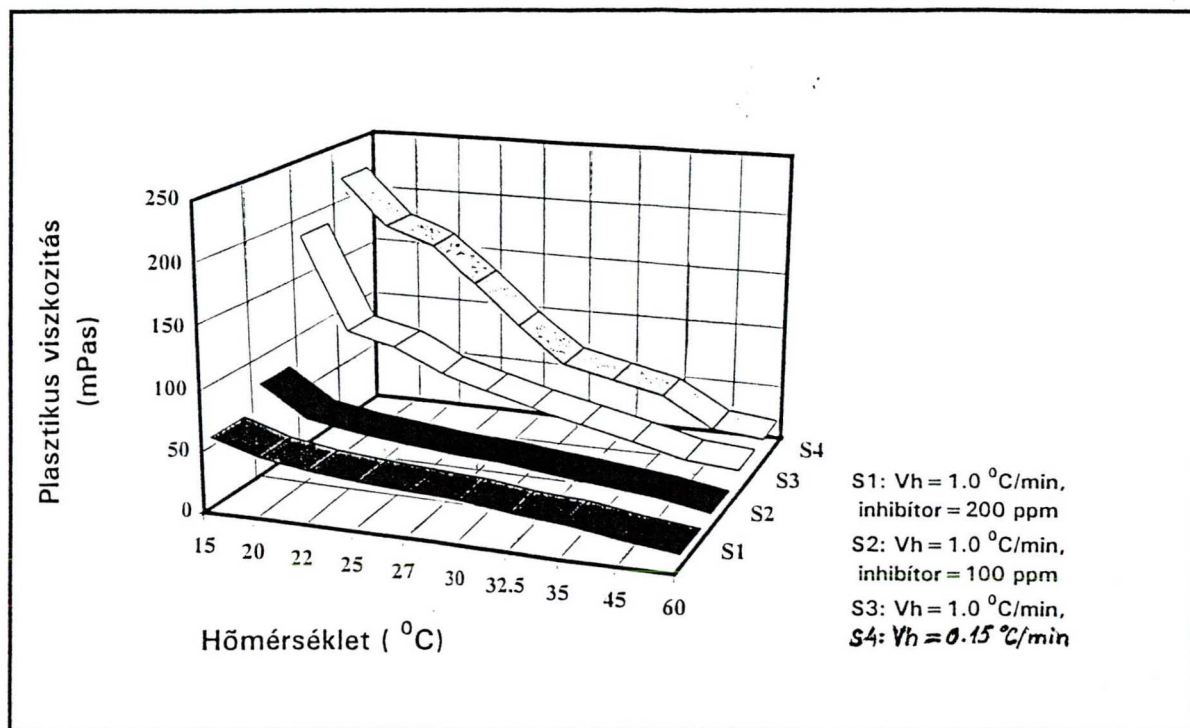


53. ábra. Az Alg-556 Ap-13/B jelű mélységi kőolajminta különböző hőmérsékleten felvett folyásgörbéi ($V_h = 0.15 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{min}$)

A $20 \text{ } ^\circ\text{C}$ -on meghatározott folyásgörbe egy kezdeti lineális ún. relaxációs szakasszal indul és csak egy jellemző nyírásgradiens értéknél kezdődik el a térbeli szerkezet letörése, a folyás beindulása. Ekkor a folyásgörbe maximumot mutat, és ezután fokozatosan alakulnak ki az alkalmazott nyírásgradiens-tartományra jellemző folyási egységek, vagy is a már egyszer kialakult paraffin-térrács felaprózódik.

Ha megváltoztatjuk a paraffinok kristályosodási és a kőolaj felületaktív komponenseinek kondenzációs feltételeit, megváltozik a térbeli struktúra is. A legegyszerűbb módszer a hűtési sebesség megváltoztatása. A mélységi mintavevőből expandáltatott kőolaj reológiai sajátosságait intenzív hűtés ($1 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{min}$) közben vizsgálva, az azonos hőmérsékleti értékekhez tartozó plastikus viszkozitás értékek alacsonyabbak mint a lassú hűtésnél (54. ábra). Gyors hűtésnél a góckeletkezés, lassú hűtésnél a gócnövekedés sebessége a

domináns. Ennek megfelelően változik a keletkező részecskék diszperzitásfoka és ezen keresztül a kőolajok viszkozitása is.

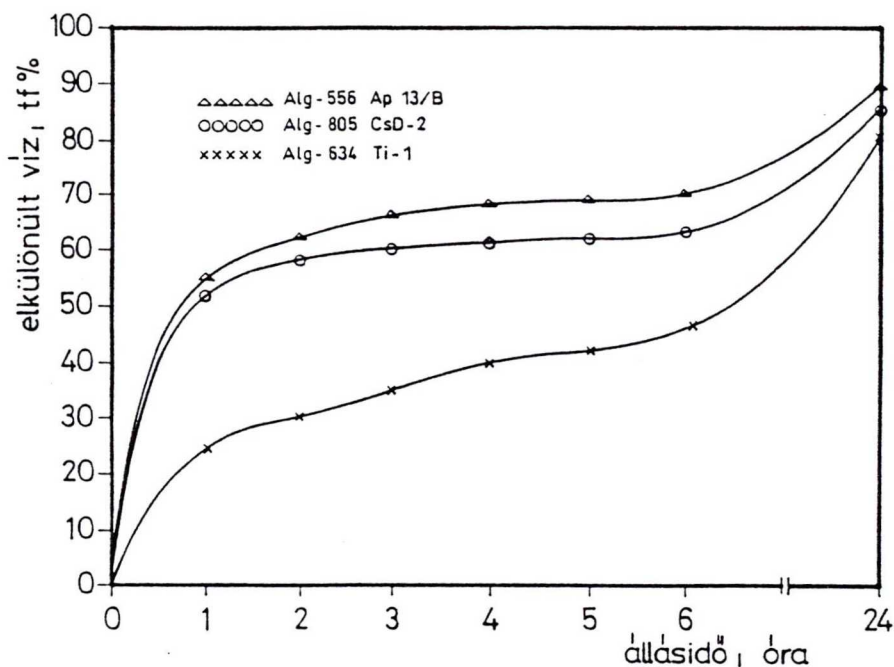


54. ábra. A hűtési sebesség és a Shellswim 11 T paraffininhibitor hatása az Alg-556 Ap-13/B jelű mélységi kőolajminta plasztikus viszkozitására a hőmérséklet függvényében

A kőolajok kolloid szerkezetét befolyásolhatjuk az olajban oldódó elágazó láncszerzetű polimerekkel is. Ezek az anyagok a kristályosodó paraffin részecskék felületén megkötődve megakadályozzák azok rendeződését, nagyobb méretű paraffinkristályok kialakulását. Az 54. ábra alapján megállapítható, hogy a paraffininhibitor a teljes vizsgált hőmérséklet-intervallumban csökkenti a kőolaj viszkozitását, de a Bingham-féle folyáshatárát, vagy mozgási ellenállását is.

4.3. A paraffinos kiválás frakcióinak szerepe az emulziók stabilitásában

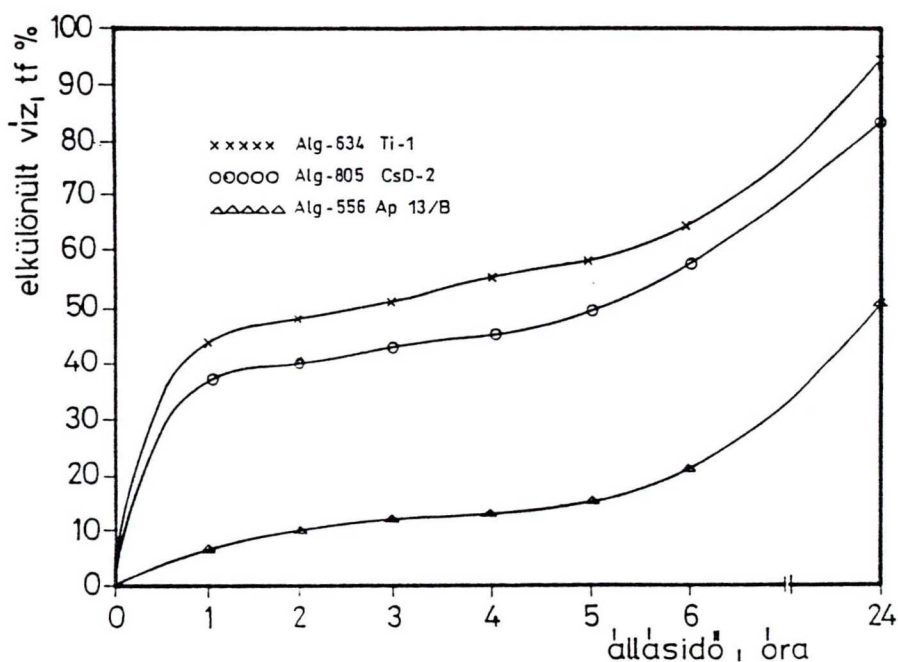
A makroemulziók általában, így a természetes kőolajemulziók is, termodinamikai értelemben instabil rendszerek, mivel nagy határfelületi szabadenergiájuk következtében nem lehetnek minimális energiaszintű állapotban. Kinetikai állandóságuk, tehát a diszperzitásfok és a térbeli eloszlás állandósága, azonban igen jelentős lehet. A természetes kőolajemulziók keletkezési -és stabilizálódási mechanizmusának megértése, az emulziók stabilitásáért felelős kőolajkomponensek kémiai összetételének-, szubmikroszkópos szerkezetének-, oldataik reológiai sajátosságainak- és ezen tulajdonságok befolyásolási lehetőségeinek megismerése képezte vizsgálataim tárgyát. E munka keretében a hidrofób frakciókból, ill. a kiindulási, teljes paraffinos kiválásokból a reológiai vizsgálatok céljára készített 2.5 %-os toluolos oldatok, valamint rétegvíz felhasználásával 1:1 fázisarányú emulziókat készítettem. Tanulmányoztam ezek szeparálódását a tárolási hőmérséklet, valamint a kőolajfrakciók, mint természetes emulgeátorok minőségének és mennyiségének függvényében.



55. ábra. A vízfázis elkülönülési sebessége különböző paraffinos kiválásokból nyert hidrofób szilárd frakciókkal stabilizált toluol közegű emulziókból, (oldatkonzentráció: 2.5 g/cm^3 , $T = 40^\circ \text{C}$)

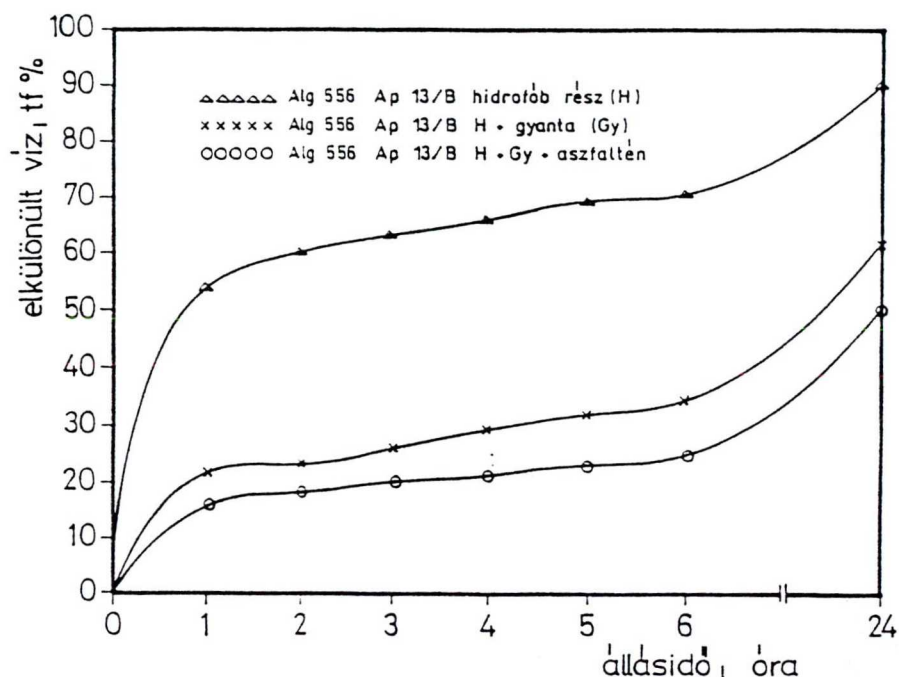
A 3. ábrán vázolt módszerrel elválasztott frakciók a természetes paraffinbázisú kőolajokhoz hasonlóan, mindig olajközegű emulziót stabilizálnak. A három hidrofób szilárd frakció toluolos oldatainak emulgeálóképességét az 55. ábra alapján összehasonlítva az időegység alatt elkülönült vízfázis %-os mennyisége alapján megállapítható, hogy a legnagyobb kinetikai állandósággal az Alg-634 Ti-1 és a legkisebbel az Alg-556 Ap-13/B hidrofób frakciókkal stabilizált emulziók rendelkeznek. Ez a sorrend megfelel a reológiai vizsgálatok során a struktúra-szilárdságra kapott sorrendnek (42-44. ábrák). Ez várható is, mivel az emulgeátor az olaj-víz határfelületen halmozódik fel és alakít ki megfelelő szilárdságú és rugalmasságú védőréteget, vagy koherens térbeli struktúra létrehozásával stabilizálja az emulziókat [49, 56, 64, 65, 78-82].

Ugyanazon kutak termelőcsövéből származó teljes paraffinos kiválások emulgeálóképességének összehasonlításakor ugyanakkor az 56. ábra alapján megállapítható, hogy az emulgeálóképesség sorrendje megfordul. A legtöbb emulgeált víz vált ki időegység alatt az Alg-634 Ti-1, majd az Alg-805 Csd-2 komplex kiválásokkal stabilizált emulziókból és lényegében kevesebb az Alg-556 Ap-13/B kiválással készült emulziók esetén.



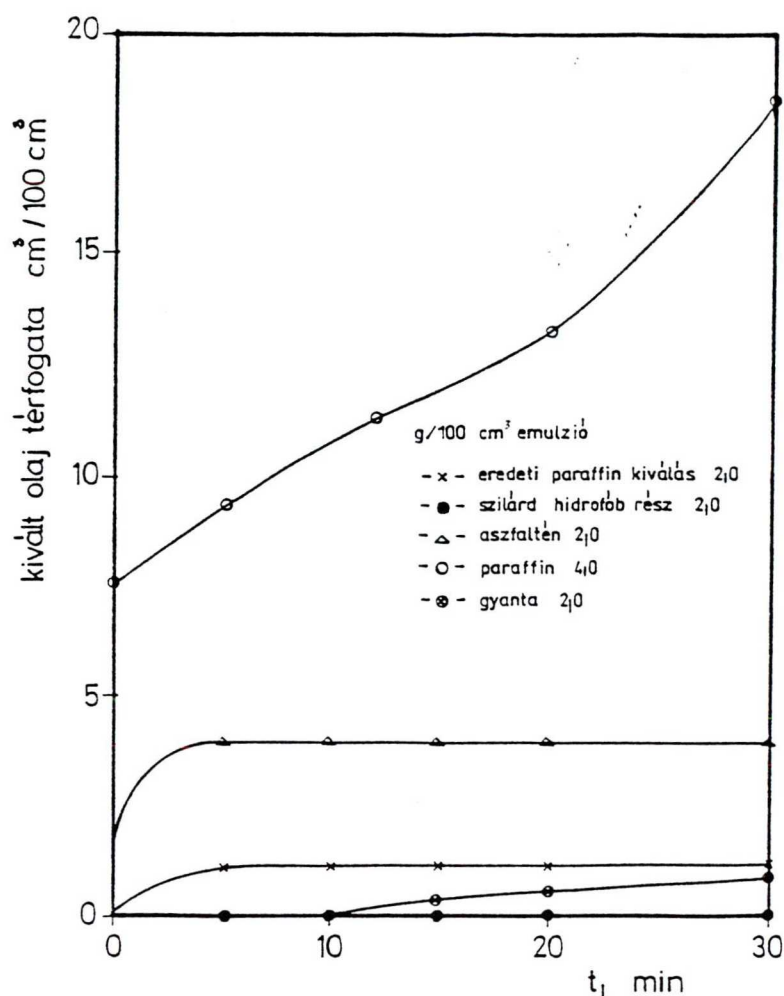
56. ábra. A vízfázis elkülönülési sebessége az olajkutak termelőcsövéből származó paraffinos kiválásokkal stabilizált toluol közegű emulziókból (oldatkoncentráció: 2.5 g/cm^3 , $T = 40^\circ \text{C}$)

Ez a változás egyértelműen azzal hozható kapcsolatba, hogy az Alg-556 Ap-13/B kút frakcionálás előtti paraffinos kiválása a hidrofób rész mellett jelentős mennyiségű aszfaltént és gyantát is tartalmaz, melyek önállóan is jelentős emulgeálóképességgel rendelkeznek. Hasonló eredményekről számolhatok be abban az esetben is, amikor a kipreparált aszfaltén, gyanta és hidrofób frakciókból mesterségesen felépített teljes paraffinos kiválás emulgeáló-képességét vizsgáltam (57. ábra).



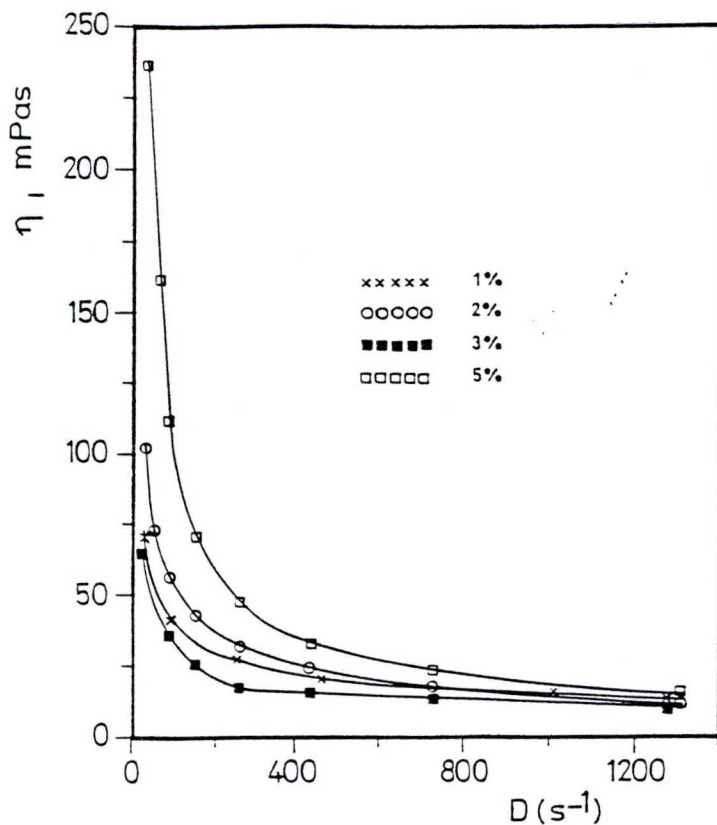
57. ábra. A vízfázis elkülönülési sebessége, az Alg-556 Ap-13/B jelű paraffinos kiválásból nyert különböző frakciókkal stabilizált toluol közegű emulziókból (oldatkoncentráció: 2.5 g/cm^3 , A-GY-H arány: 1:2:7, $T=40^\circ\text{C}$)

Az Alg-805 Csd-2 jelű kútból származó paraffinos kiválás és a jellemző frakciók emulgeáló hatásának összehasonlító vizsgálatát a víz-toluol emulziók után a víz-gázolaj rendszer esetén is elvégeztem. Az 58. ábra alapján megállapítható, hogy a kiválás döntő többségét képező hidrofób szilárd rész fejt ki a legnagyobb mértékű emulgeáló hatást. Az aszfaltén- és a gyanta frakciók viszont kisebb emulgeáló-képességgel rendelkeznek mint a mesterséges komplex paraffinos kiválás. A teljesen apoláros karakterű paraffin, dupla mennyisége ellenére is, alig képes stabilizálni a víz/gázolaj emulziót.



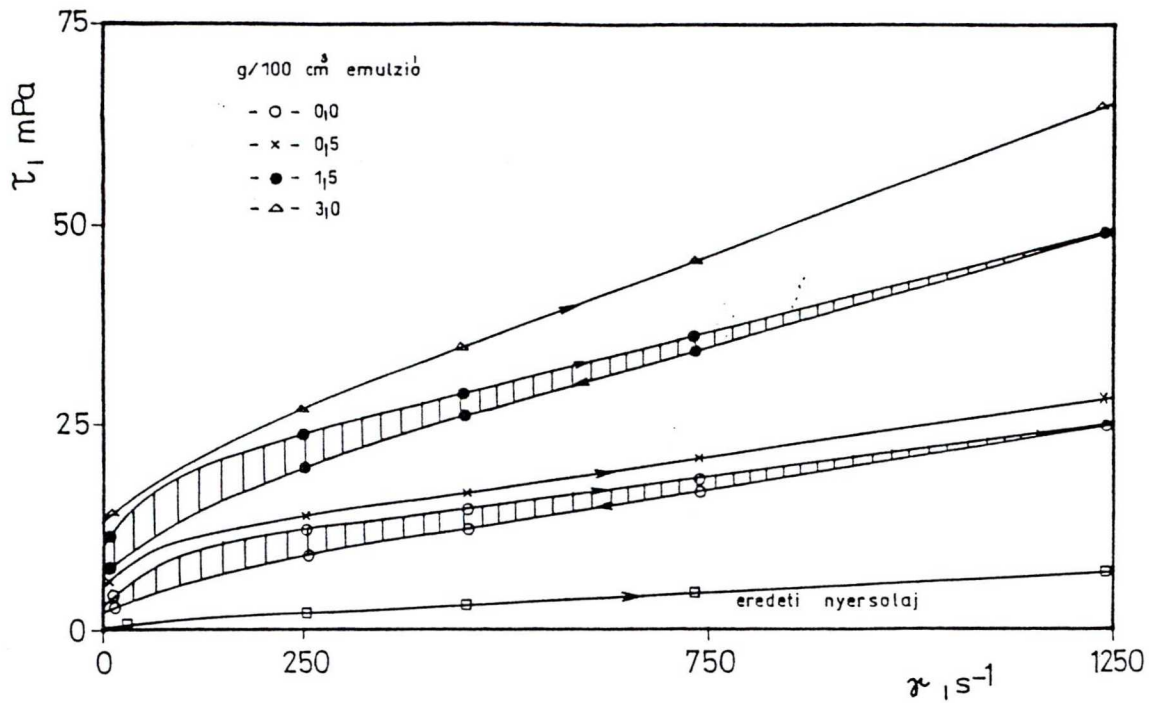
58. ábra. Az Alg-805 Csd-2 jelű paraffinos kiválás és az abból frakcionált komponensek hatása a gázolaj- víz emulziók stabilitására, $T=40^{\circ}\text{C}$ -on

A paraffinos kiválással, ill. annak frakcióival stabilizált víz-gázolaj emulziók nemcsak jelentős kinetikai állandósággal, de jól mérhető mozgási ellenállással is rendelkező, nyírásra elfolyósodó pasztikus tixotróp rendszerek. Jól mutatják ezt az 59. ábrán szereplő viszkozitásgörbék, amelyek a gázolajban oldott Alg-805 Csd-2 paraffinos kiválás relatív mennyiségének az 1:1 fázisarányú víz-gázolaj emulziók reológiai sajátságaira gyakorolt hatását szemléltetik. Az 59. ábra azt mutatja, hogy mindegyik vizsgált kiválás-mennyiségnél pasztikus szerkezetű, nyírásra elfolyósodó emulzió keletkezett, a látszólagos viszkozitás meredeken csökken a nyírásgradiens növelésével.

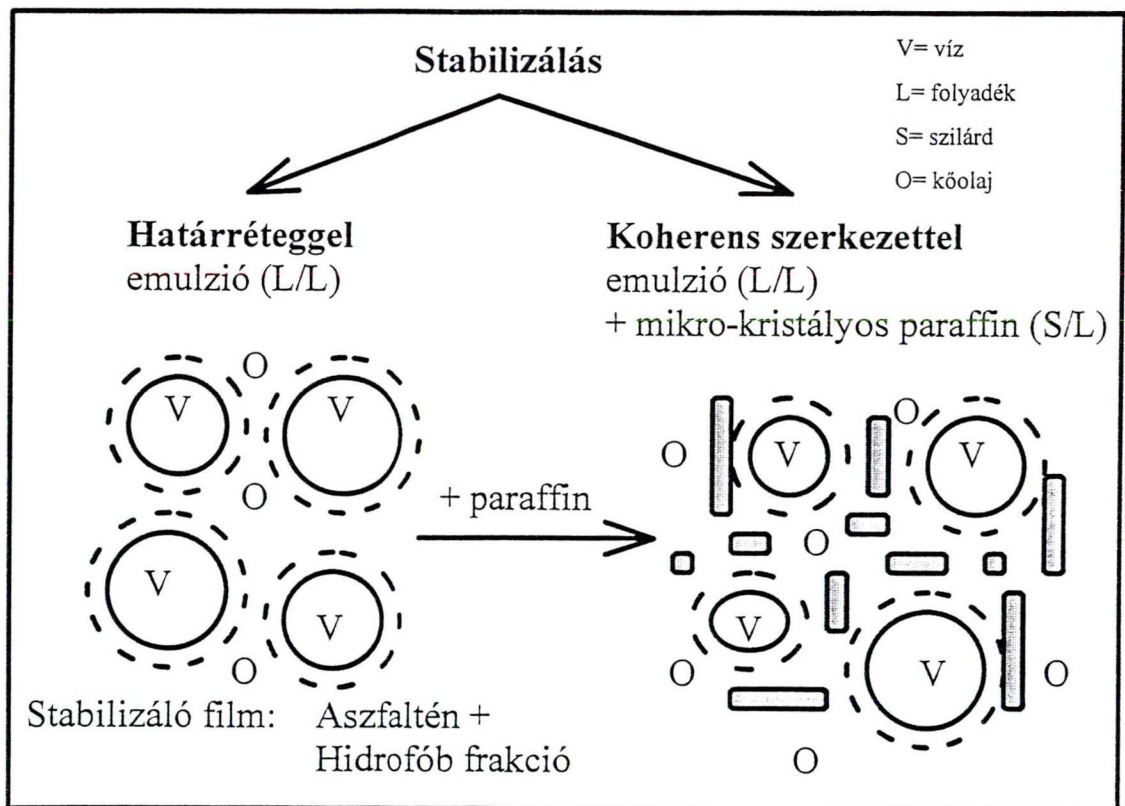


59. ábra. Az Alg-805 Csd-2 jelű paraffinos kiválás hatása az 1:1 fázisarányú gázolaj- víz emulziók viszkozitására, T=25 °C-on

A 60. ábrán a természetes Alg-805 Csd-2 kőolaj, valamint annak felhasználásával készült 1:1 fázisarányú v/o emulziók, -melyek különböző mennyiségű saját paraffinos kiválást is tartalmaznak- 25 °C-on mért folyásgörbéit foglaltam össze. Az ábra alapján megállapítható, hogy amíg maga a kőolaj newtoni folyadékként viselkedik, addig a deszt. vízzel készített v/o emulziók szobahőmérsékleten már jelentős folyáshatárral rendelkező plasztikus - tixotróp rendszerek. A kőolajemulziók nagy kinetikai állandósága és jellemző reológiai sajátságai elsősorban a kőolajban meglévő természetes emulgensek- aszfaltén, gyanta, hidrofób szilárd rész - mennyiségével és minőségével kapcsolatosak (61. ábra). A paraffinos kiválás koncentráltan tartalmazza azokat a természetes emulgeátorokat, melyek a víz-kőolaj emulziókat stabilizálják. Erre mutat az a tény, hogy ha az emulgeálást megelőzően a kőolajban feloldottam az abból származó paraffinos kiválást, akkor annak relatív mennyiségétől függően tovább nő az emulziók folyáshatára valamint plasztikus viszkozitása és már viszonylag kis mennyiségű paraffinos kiválás hatására alaktartó, nehezen mobilizálható rendszer képződik.

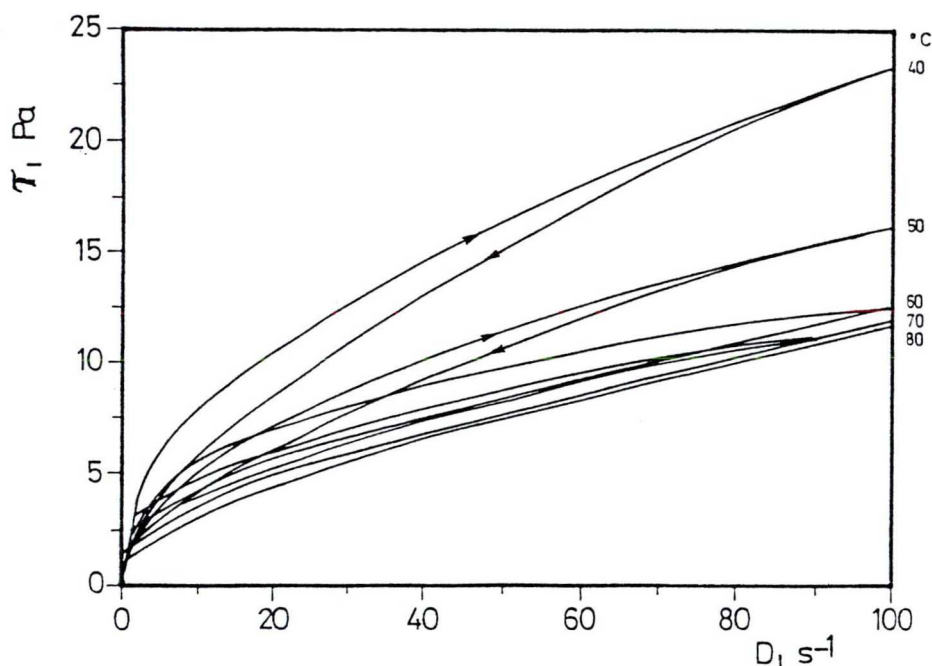


60. ábra. Az Alg-805 Csd-2 jelű kőolajból és rétegvízből készített 1:1 fázisarányú emulziók folyásgörbéi 25 °C-on, a paraffinos kiválás koncentrációja függvényében



61. ábra A kőolaj- víz emulziók stabilizálása

Az emulziók Bingham-féle folyáshatára és plasztikus viszkozitása azonban a hőmérséklet növelésével csökken, a plasztikus - tixotróp jelleg fokozatosan newtonira változik, de az emulziók állandósága sok esetben még 80 °C-on is megmarad, melynek következtében az emulzióbontó technológiákon nagy mennyiségű ún. köztesfázis halmozódik fel. A 62. ábrán szereplő folyásgörbék azt mutatják, hogy a keletkezett szuszpenzió jellegű köztesfázis, amely 68 tömeg % vizet tartalmaz, még 80 °C-on is egyértelműen plasztikus-tixotróp rendszer. Ez pedig megakadályozza a víz elkülönülését a kőolajtól. Ennek feltehetően az az oka, hogy a hőmérséklet növelésével általában csökken ugyan a rendszer viszkozitása, de a szobahőmérsékleten kivált paraffin és hidrofób szilárd frakció feloldódásával magas hőmérsékleten már azok nem valódi oldatot, hanem összefüggő koharens térbeli struktúrát hoznak létre. Egy ilyen rendszer csak szélsőséges körülmények között viselkedik newtoni folyadékként, a plasztikus-tixotróp sajátság - a struktúraképző elemek térfogategységben levő nagy száma miatt - még viszonylag magas hőmérsékleten is megmarad.

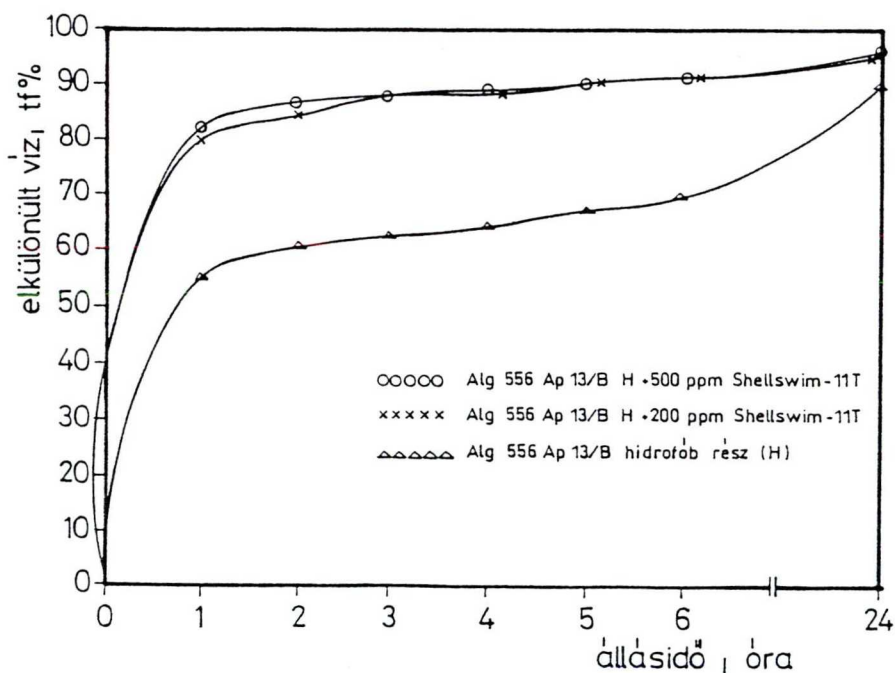


62. ábra. Az algyői főgyűjtő emulzióbontó tartályában keletkezett "köztesfázis" különböző hőmérsékleten meghatározott folyásgörbéi

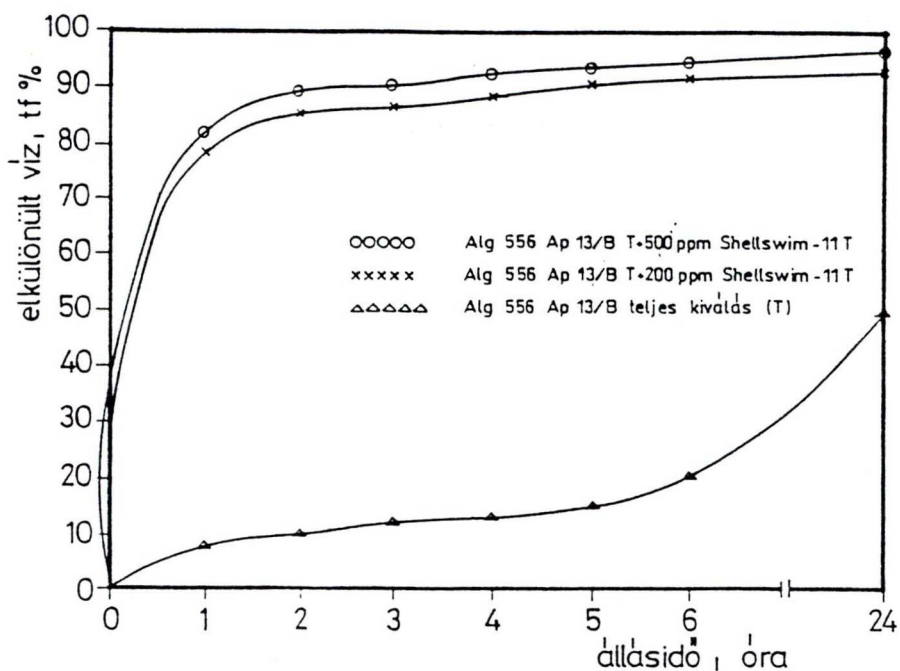
4.4. Az adalékok szerepe az emulziók stabilitásában

Korábbi közleményeimben [77-82] már részletesen foglalkoztam a kőolajok struktúra-képzésének befolyásolásával kapcsolatos elvi és gyakorlati problémákkal. Az emulzióbontási tapasztalatok és a köztesfázisokkal végzett kísérletek eredményei azt mutatták, hogy a természetes kőolajemulziók megbontását csak a megfelelő időben és helyen adagolt, erre alkalmas viszkozitás-csökkentő paraffin-inhibitorokkal és emulzióbontó vegyszerekkel lehet elérni.

Vizsgáltam, a Shellswim 11 T paraffin inhibítornak az Alg-556 Ap-13/B paraffinos kiválásából preparált hidrofób szilárd frakcióval és az eredeti komplex kiválással stabilizált toluolos közegű emulziók kinetikai állandóságára gyakorolt hatását. Amint azt a 63., 64. ábrák is mutatják, a paraffininhibitor előnyösen befolyásolja, tehát csökkenti a teljes paraffinos kiválással, ill. annak hidrofób szilárd frakciójával stabilizált víz-toluol modellemulziók állandóságát, mivel növeli a víz elkülönülésének sebességét. Ez az eredmény jó összhangban van a Shellswim 11 T-nek a hidrofób frakció szerkezetére, kristályosodási jellemzőire és oldatai reológiai sajátosságaira gyakorolt hatásával, melyet a 4.2.1.-4.2.4. fejezetekben részletesen ismertettem.



63. ábra. A Shellswim 11T paraffininhibitor hatása a vízkiválás sebességére az Alg-556 Ap-13/B jelű hidrofób frakcióval stabilizált toluol közegű emulziókból, $T = 40^{\circ}\text{C}$ -on



64. ábra. A Shellswim 11T paraffinhibítor hatása a vízkiválás sebességére az Alg-556 Ap-13/B jelű paraffinos kiválással stabilizált toluol közegű emulziókból, $T = 40^{\circ}\text{C}$ -on

A Shellswim 11 T hatásával kapcsolatos vizsgálatokat kiterjesztettem a kútfejről, ill. a kúttalpról vett és expandáltatás után különböző sebességgel hűtött Alg-556 Ap-13/B kőolajra is. A korábbi tapasztalatok szerint [72] úgy a kútfejről, mint a kúttalpról vett struktúralódott kőolaj jelentős mennyiségű rétegvíz immobilizálására képes (15. táblázat).

15. Táblázat. Az Alg-556 Ap-13/B jelű kútfej- és mélységi minták vízfelvétele 25°C -on

Minta	25g olaj által emulgeált víz (cm^3)
Kútfejről	95
Kútfejről (+200 ppm Shellswim 11 T)	92
Kúttalpról (kezelés: $0.15^{\circ}\text{C}/\text{perc}$ hűtés)	90
Kúttalpról (kezelés: $1^{\circ}\text{C}/\text{perc}$ hűtés)	70
Kúttalpról (kezelés: $1^{\circ}\text{C}/\text{perc}$ hűtés +100 ppm Shellswim 11T)	55
Kúttalpról (kezelés: $1^{\circ}\text{C}/\text{perc}$ hűtés +200 ppm Shellswim 11T)	55

A 15. táblázat adatai azt mutatják, hogy a már stabilizálódott felszíni kútfejminta vízbeépítő-képességét az adalék lényeges mértékben nem befolyásolja. A kúttalpról vett mélységi minta, amely már Shellswim 11 T jelenlétében és gyors hűtés közben struktúrálódott, azonos feltételek mellett lényegesen kisebb mennyiségű rétegvizet képes emulgeálni, mint a kútfejről vett minta. Az eredményekből levonhatjuk a következtetés, hogy a jelentős mennyiségű aszfaltént és gyantát is tartalmazó paraffinbázisú kőolajok szerkezetét és ezen keresztül vízbeépítő képességét, fizikai és vagy kémiai módszerekkel akkor lehet eredményesen befolyásolni, ha a beavatkozás in situ módon a szerkezet kialakulása előtt történik.

A különböző gyátmányú emulzióbontó vegyszerek hatásának vizsgálatát az Alg-937 Ap-13/B kútfejmintából- amely hasonló mint az Alg-556 Ap-13/B minta és szűrt rétegvízből készített 1:1 fázisarányú mesterséges emulziókkal végeztem el. A 16. táblázat eredményeiből látható, hogy a vegyszert nem tartalmazó emulzióból fázisszeparáció még 60 °C-on 10 órai tárolás után sem következik be. A különböző márkajelű az olajipari gyakorlatban alkalmazott demulgeátorok hatására, melyeket az emulgeálást megelőzően az olajban oldottam vagy a már elkészült emulziókhöz adagoltam, a modellemulziókból jelentősebb vízkiválás csak 40 és 50 °C-on következik be. A 40 °C-on végzett demulgeálási kísérletek eredményei azt mutatják, hogy a vizsgált vegyszerek három csoportba sorolhatók. Viszonylag kismértékű a DS-919, DS-656 demulgeáló hatása. Lényegesen kedvezőbb eredmény érhető el a SOT-818 és a CPF-348 márkanevű vegyszerekkel. A legkedvezőbb hatást azonban egyértelműen a D-4579 mutatta. Említést érdemel az a tény is, hogy a legjobb demulgensek (D-4579, CPF-348) 50 és 60 °C-on mért emulzióbontó hatása lényeges mértékben már nem különbözik egymástól. A kísérletek során arra a megállapításra jutottam, hogy ha a demulgeátort az olajban oldom- ami a kőolajtermelés során megfelelne a kúttalpra történő adagolásnak, akkor az emulzió keletkezése már gátolt, s így a vízelkülönülés gyorsabban következik be, mint a kész emulzióhoz történő adagolás esetén.

16. Táblázat. A demulgeátorok minőségének hatása az 1:1 fázisarányú Alg-937 Ap-13/B kőolaj-rétegvíz emulzióból különböző hőmérsékleten és demulgeálási idők után elkülönült víz relatív mennyiségére (Demulgeátor: 250 ppm)

Demulgeátor	Hőm. °C	1 óra	3 óra	10 óra
		alatt kivált víz %		
nincs	60	-	-	-
D-4579 olajhoz adagolva	30	3	3	9
	40	69	74	92
	50	93	96	98
	60	96	96	98
D-4579 emulzióhoz adagolva	50	77	95	98
CPF-348 olajhoz adagolva	30	-	-	-
	40	58	65	77
	50	89	96	97
	60	95	96	98
SOT-818 olajhoz adagolva	30	-	-	3
	40	49	53	81
	50	65	82	93
	60	79	89	96
DS-919 olajhoz adagolva	30	1	2	3
	40	3	10	19
	50	86	95	96
	60	96	93	95
DS-656 olajhoz adagolva	30	-	-	-
	40	16	22	36
	50	65	74	90
	60	81	93	94

4.5. A kisüzemi kísérletek eredményei

A laboratóriumi vizsgálatok eredményei alapján az Alg-556 Ap-13/B jelű kúton a termelőcső paraffinosodásának megakadályozása céljából kisüzemi kísérletet végeztem a MOL Rt. Szegedi Bányászati Üzemének szakembereivel közösen.

A kutat 1992. október 28-án egész napos termeltetés és termelőcsövének paraffintalanítása után lezárták. Az olajtermelési üzem szakemberei október 29-én a kútba próbabesajtolást végeztek. Besajtoltak 10 m^3 Tisza-1-es rétegből származó könnyű olajat. A próbabesajtolás elsődleges célja az volt, hogy információt szerezzünk a kút elnyelőképességéről. A művelet után a kutat lezárták. A paraffin inhibítor besajtolására 1992. november 2-án került sor, melyet a következő módon végeztünk:

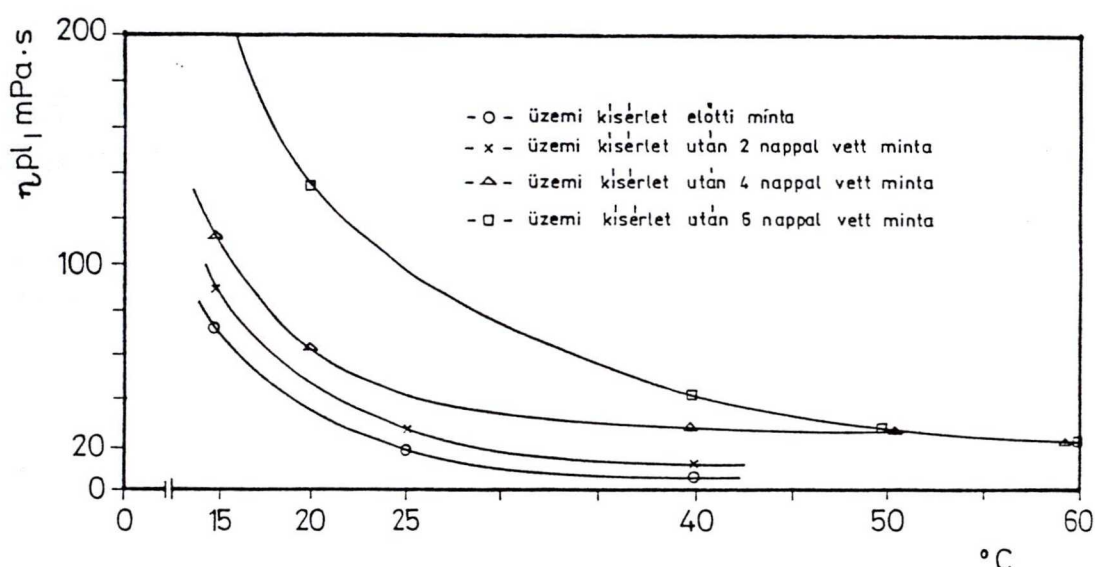
- 3 m^3 Ti-1-es olajban feloldottunk 200 liter Shellswim 11T inhibítort és első dugóként besajtoltuk a kútba.

- a vegyszeres oldatnak a tárolórétegbe való elhelyezése érdekében még 17 m^3 Ti-1-es olajat sajtolunk be, majd a kutat lezártuk. A besajtolási nyomás a kútfejen 13-14 MPa volt.

A kút újraindítása 1992 november 23-án történt. Mivel a normál 0.18 MPa-os szeparátor-nyomáson nem volt indítható, ezért a kút termeltetését csak csökkentett szeparátornyomással lehetett elkezdni, melyet két órán keresztül folytattak. A 24 órás termelés után vett kútfejminta olaja, jellegét tekintve sem a Ti-1 vivő olajra, sem pedig a kút korábbi termelvényére nem hasonlított. Mindkettőnél viszkózusabb, darabosan folyó, nem fényes felületű fluidumot termelt a kút. A termelőcső mechanikus paraffintalanítása viszont csak fél órát vett igénybe a kezelés előtti másfél órával szemben. Jelentősebb mértékű paraffin kiválás a kútban a kútkezelést követően először 1992. november 30-án jelentkezett.

A kútból termelésbeállítása után 48 óránként termelvény mintákat vettünk, melyeket összetétel és reológiai vizsgálatoknak vettem alá. A 65. ábra egyértelműen mutatja, hogy a plasztikus viszkozitás értékei általában csökkennek a hőmérséklet növelésével. Ez eddig természetesnek mondható. Egyáltalán nem kézenfekvő azonban, ha a különböző termeltetési idők után vett minták egy adott hőmérsékleten mért plasztikus viszkozitás értékeit hasonlítom össze. Minden vizsgált hőmérsékleten ugyanis legkisebb viszkozitással a kísérlet előtti minta rendelkezik. Így van ez annak ellenére, hogy a kútba annak fluidumánál lényegesen kisebb viszkozitású anyagot sajtolunk be, melynek hatására lényeges mértékben csökkenni kellett volna a reológiai jellemzőknek. Hogy mégis jelentős mértékű struktúrálódás

következett be, az minden bizonnyal a szerves szilárd anyagok beoldódásával magyarázható. Mivel a besajtolás előtt közvetlenül a kút termelőcsövét paraffintalanították, így a beoldódás csak a kúttalp körüli zónából következhetett be. A minták plasztikus viszkozitása és víztartalmuk között szignifikáns összefüggés nem volt kimutatható, különösen, ha a kút besajtolás utáni újraindításától számított hatodik napon vett minta adatait vizsgálom. Ennek a mintának a legnagyobb a plasztikus viszkozitása. A kapott eredmények azzal magyarázhatók, hogy a besajtoló olaj és a benne oldott inhibitor fellazította a kúttalp körüli tárolóközet pórusainak falán található aszfaltenyanta-paraffin kiválást, így az áramlás képes volt elsodorni, s az mintegy szuszpendálódott a rendszerben.



65. ábra. Az Alg-556 Ap-13/B jelű olajkút kútfej termelvényei viszkozitásának alakulása a hőmérséklet függvényében

A kúttalp körüli zóna paraffinosodás elleni kezelése nemcsak a termelvény reológiai sajátságait változtatta meg, hanem a kút produktivitását is. Különösen szembetűnő volt, hogy az újraindítást, követő napon a nettó olatermelés $5.96 \text{ m}^3/\text{napról}$ $8.84 \text{ m}^3/\text{napra}$ növekedett. Ez a változás természetesen közvetlen kapcsolatba hozható a besajtoló mintegy 30 m^3 Ti-1 kőolaj visszatermelésével is. Azonban az újraindítás után két héttel - amikor már a Ti-1 olaj teljes mennyisége biztosan a felszínre került, a nettó olajtermelés még mintegy 13 % -kal haladta meg a kezelés előtti mennyiséget.

A kísérőgáz hozam is mintegy 30 % -os növekedést mutatott. A kezelés hatása közel egy hónapig volt érzékelhető az Alg-556 Ap-13/B jelű kút termelésében, majd visszaállt az eredeti állapot.

Az Alg-937 Ap-13/B kúton elvégzett kísérlet annyiban különbözött az előzőtől, hogy a Shellswim 11T paraffininhibítort 200 liter Aromatolban oldva kevertük a Ti-1 kőolajhoz. A termelvény plasztikus viszkozitására vonatkozó eredmények tendenciáját figyelembevéve, hasonló eredményeket kaptam mint az Alg-556 Ap-13/B kút esetén. Megítélésem szerint a rétegbe sajtolt oldat a kiválás egy részét képes volt feloldani, további részeknél csak duzzadást idézett elő, ami újraindítási nehézségeket okozott.

A kisüzemi kísérletek azonban így is egyértelműen bizonyították, mint ahogyan azt már az irodalmi áttekintésben is részletesen tárgyaltam- a szerves szilárd anyagok lerakódása már a kúttalp körüli zónában is elkezdődhet, ami hosszú távon a kőzet áteresztőképességének, s ezen keresztül a kút produktivitásának csökkenéséhez vezet. A szerves szilárd lerakódások eltávolítása növelheti az időegység alatt kitermelhető kőolaj és gáz mennyiségét.

5. Összefoglalás

Vizsgálataim a kőolajtermelés során keletkező paraffinos kiválások és emulziók létrejöttének körülményeire, és ezen összetett kolloid rendszerek állapotváltozásainak meghatározására irányultak. Kísérleteim során tanulmányoztam különböző olajkutakból származó kőolajok és paraffinos kiválások összetételét és tulajdonságait. Különösen fontosnak tartottam az egyes komponensek kolloidkémiaili tulajdonságainak részletes elemzését. A további vizsgálatok arra irányultak, hogy milyen anyagokkal és módszerekkel lehet befolyásolni a kőolajtermelési folyamatban e kolloid rendszerek állapotváltozásait. A laboratóriumban kidolgozott technológiai eljárások alkalmazhatóságát kisüzemi kísérletekkel ellenőriztem.

Kísérleti eredményeim alapján disszertációm téziseit az alábbiakban foglalom össze:

1. A kőolajtermelés során a felszínre kerülő komplex fluidumban az állapotjelzők (P,V,T) megváltozása miatt új fázisok, szubmikroszkópos organikus kolloid részecskék jönnek létre. A kiváló fázisok megjelenését fényszórási és röntgendiffrakciós valamint SAXS mérésekkel igazoltam.
2. A kőolajok többsége elegendő aszfaltén, gyanta és petroléntartalommal rendelkezik ahhoz, hogy adott körülmények között megfelelő szerkezettel rendelkező diszperz rendszerként viselkedjen.
3. A kőolajok többsége tartalmaz annyi felületaktív komponenst, aszfaltént, gyantát, amely a rétegvíz- kőolaj emulziókat stabilizálja. A kőolaj emulziók stabilitását modellkísérletekkel igazoltam.
4. A paraffinos kiválások ismert frakcionálási eljárásának módosításával, új, nehezen oldódó, nagy molekula-tömegű ($M_n = 600-800$) ún. szerves hidrofób paraffinszármazékot (hidrofób frakciót) különítettem el, amely a röntgenvizsgálatok szerint rendezett réteges szerkezettel rendelkezik, aromás szénhidrogénekben duzzad, dezaggregálódik és gélképzésre is hajlamos.
5. A szilárd hidrofób frakció rossz oldékonysága miatt a paraffinkiválás folyamatában a göcképző centrum, amely felületén megindul a paraffinkristályok növekedése.

6. A paraffinos kiválások egyes alkotórészei külön-külön is, de egymással összekapcsolódva is (asszociálva) jelentős struktúraképzésre képesek. A könnyű párlatban úgy az aszfaltén micellák mint a könnyű paraffinok lehetővé teszik, hogy az oligomernek tekinthető hidrofób frakció molekuláiból duzzadt oleogélszerkezet alakuljon ki. Fontos az aromás oldószer jelenléte, mivel már kis mennyiségben is biztosítja a folyamatos átmenetet a különböző polaritású komponensek között.
7. Létezik olyan optimális alifás- aromás szénhidrogén elegyösszetétel, és hőmérséklet intervallum, amelynél a gélszorpció a maximális dezaggregációt és a megfelelő kontinuitást biztosítja a hidrofób gélszerkezet számára.
8. Az alifás- aromás szénhidrogén elegyekben a jól szolvatált, de még nem peptizált aszfaltén aggregátumok is a paraffinkiválás gócaiként szolgálhatnak.
9. A paraffinbázisú kőolajokban a kiváló szilárd paraffinrészecskék méretét és számát inhibitorok adagolásával kedvezően módosítjuk, amely folyáshatár és viszkozitás csökkenést eredményez. A paraffininhibitor a szubmikroszkópikus, lamelláris szerkezetű hidrofób frakció szerkezetét úgy alakítja át, hogy egy dezaggregáltabb, kisebb méretű részecskét tartalmazó organikus diszperz rendszert kapunk.
10. A kőolajemulziók nagy kinetikai állandósága és jellemző reológiai sajátságai elsősorban a kőolajban meglévő és a paraffinos kiválásokban koncentráltan megtalálható természetes emulgenseknek- aszfaltén, gyanta, hidrofób frakció - köszönhető, amelyek egyrészt a folyadék/folyadék határfelületet stabilizálják, másrészt a koherens szerkezetképzés során is kifejtenek stabilizáló hatást.
11. A paraffinbázisú kőolajok szerkezetét és ezen keresztül vízbeépítő képességét, fizikai- kémiai módszerekkel akkor tudjuk eredményesen befolyásolni, ha a beavatkozás in situ módon, a szerkezet kialakulását megelőzően történik. Ezen vizsgálatok a mélységi mintavevő készülékkel vett kőolajmintákkal történtek, amelyek az expansiót megelőzően a kúttalpon uralkodó állapotjellemzőkkel rendelkeztek. Az inhibitorok jelenléte az expansió és hőmérsékletcsökkenés közben nemcsak az emulzió stabilitását csökkenti, hanem annak képződését is akadályozza.

6. Irodalomjegyzék

- 1.) Chemicals in the Oil Industry. Ed. by P. H. Ogden, Royal Society of Chemistry. London (1988)
- 2.) B. Paczynska-Lahme : Mesophases in Petroleum, Prog. Colloid Polym. Sci. 83. 196-199 (1990)
- 3.) J. Sjöblom, O. Urdahl, H. Hoiland A.A. Christy and E. Johansen., Progr. Colloid Polym. Sci. (1990) p. 131-139
- 4.) A. Stocwell, A. S. Taylor and D. G. Thompson, in K. L. Mittal and P. Bothorel: Surfactans in Solution. Vol. 6. Plenum Press. New-York (1986) p. 1617-1632
- 5.) J. Sjöblom, H. Söderlund, S. Lindblad, E.I. Johansen, I. H. Skjarvö: Coll. Polym. Sci. 268. 389 (1990)
- 6.) Li Mingyuan, A. A. Christy, J. Sjöblom: in J. Sjöblom (ed) Emulsions - A Fundamental and Practical Approach. 157-172. Kluwer Acad. Publishers. Printed in Netherland (1992)
- 7.) J. Sjöblom, O. Urdahl, K. G. Nordli, Li Mingyuan, I. O. Saeton., A. A. Christy, Tiren Gu. Advances in Colloid and Inter. Sci. 41, (1992) p. 241-271.
- 8) Reistly C. E. Paraffin and congealing oil problems. Bureau Mines Bulletin, No. 348, (1927)
- 9.) Reistly C. E. Paraffin production problems. Production Practice, AIME, (1942)
- 10.) Brown W. J. Prevention and removal of paraffin accumulation. Drilling and Production Practice, Vol 37 (IV), (1942)
- 11.) Neprimerov N.N., Saragin A. G. Issledovaniya szkvazsin i razrabotka preventivnih metodov borbi sz parafinom. Ucs. zap. Kaz. un-ta. T. 117, kn. No.3. (1957)
- 12.) Neprimerov N. N. Ekszperimentálnoje issledovanie nekatorih aszobennosztyej dobicsi parafinovih neftej. Izd. Kaz. un-ta. (1958)
- 13.) Tronov V. P. Teoreticeszkaja ocenka vlianie fiziceszskih szvojsztv paverhnosztej, kacsesztva abraszotki i drugih faktorov na intensivnoszt otlazsenija parafina. Tr. TatNII, vip. 4. Bugulma, (1962)
- 14.) Pantyeleev G. V., Vlúsin V. G. Raszpredelenie koncentracij molekul jarnogo i krisztallicseszskogo parafina v szkvazsine i szkoroszt rosztá parafinovih otlozsenij. Izvesztija Viszsih Ucszbnih Zavedenyij, Nyeft i Gaz, 10 28-33 (1984)
- 15.) Szilas A. P. A kőolaj tixotrópia értelmezése rácshéjszerkezettel Kőolaj és Földgáz 115, 1 (1982)

- 16.) Szilas A. P. Tixotróp, pszeudoplasztikus kőolaj szerkezeti paramétere *Kőolaj és Földgáz* 122, 1 (1989)
- 17.) Kim S., Johnston K. P. Clustering in Supercritical Fluid Mixtures. *AIChE J.* 33, 1603 (1987)
- 18.) Campanella E. A., Mathias P.M., O'Connell, I. P. Equilibrium Properties of Liquids Containing Supercritical Substances *AIChE J.* 33, 2057 (1987)
- 19.) Gale R. W., Fulton I. L., Smith R. D. *J. Am. Chem. Soc.* 109, 920 (1987)
- 20.) Fulton I. L., Smith R. D. *J. Phys. Chem.* 93, 4198 (1988)
- 21.) Carnahan N. F., Quintero L. Supercritical Fluids Macromolecular Amphiphiles and Reversed Micelles in Nature. 12th IUPAC Int. Conf. Chem. Thermodynamics, Snowbird, 16, (1992)
- 22.) Carnahan, N. F.: Paraffin Deposition in Petroleum Production. *JPT.* october, (1989)
- 23.) Mandell, I. L., Jessen, F. W.: Inhibition of paraffins in Oil Wells. *J. Can. Petr. Techn.* apr-june (1972)
- 24.) Hansen, I. H. et al.: A Thermodynamic Model for Predicting Wax Formation in Crude Oils, *AIChE J.* 12, 1973 (1988)
- 25.) Won, K. W.: Thermodynamics for Solid-Liquid-Vapor Equilibria: Wax Phase Formation From Heavy Hydrocarbon Mixtures. *Fluid Phase Equilibria*, 30 265 (1988)
- 26.) Carnahan, N. F., L. Quintero: Proceedings of Second Latin American Petroleum Engineering Conference, Caracas, Venezuela. SPE, Richardson, Texas (1992)
- 27.) Burger E. D., Perkins T. K., Striegler: Studies of Wax Deposition in the Trans Alaska Pipeline, *JPT.* 33. 1075-1086. June (1981)
- 28.) Puskás S. *Kristályosodás diszperz rendszerekben, Kőolaj és Földgáz* 27. (127) különszám, (1994)
- 29.) Mucskai L. *Kristályosítás, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1971*
- 30.) Szántó F. *A kolloidkémia alapjai, Gondolat Kiadó, Budapest (1987)*
- 31.) Puskás S. *Paraffinkiválás az algyői kőolajtermelő kutakban és vezetékükben, Kőolaj és Földgáz* (6) 171, (1987)
- 32.) Won K. W.: Thermodynamic Calculation of Cloud Point Temperatures and Wax Phase Compositions of Refined Hydrocarbon Mixtures, *Fluid Phase Equilibria* 53, 377. (1989)
- 33.) Hansen J. H.: A Thermodynamic Model for Predicting Wax Formation in Crude Oils, *AIChE J.* 38, 1937. (1988)
- 34.) K. S. Pedersen: Prediction of Cloud Point Temperatures and Amount of Wax Precipitation, *SPE Production and Facilities*, February (1995)

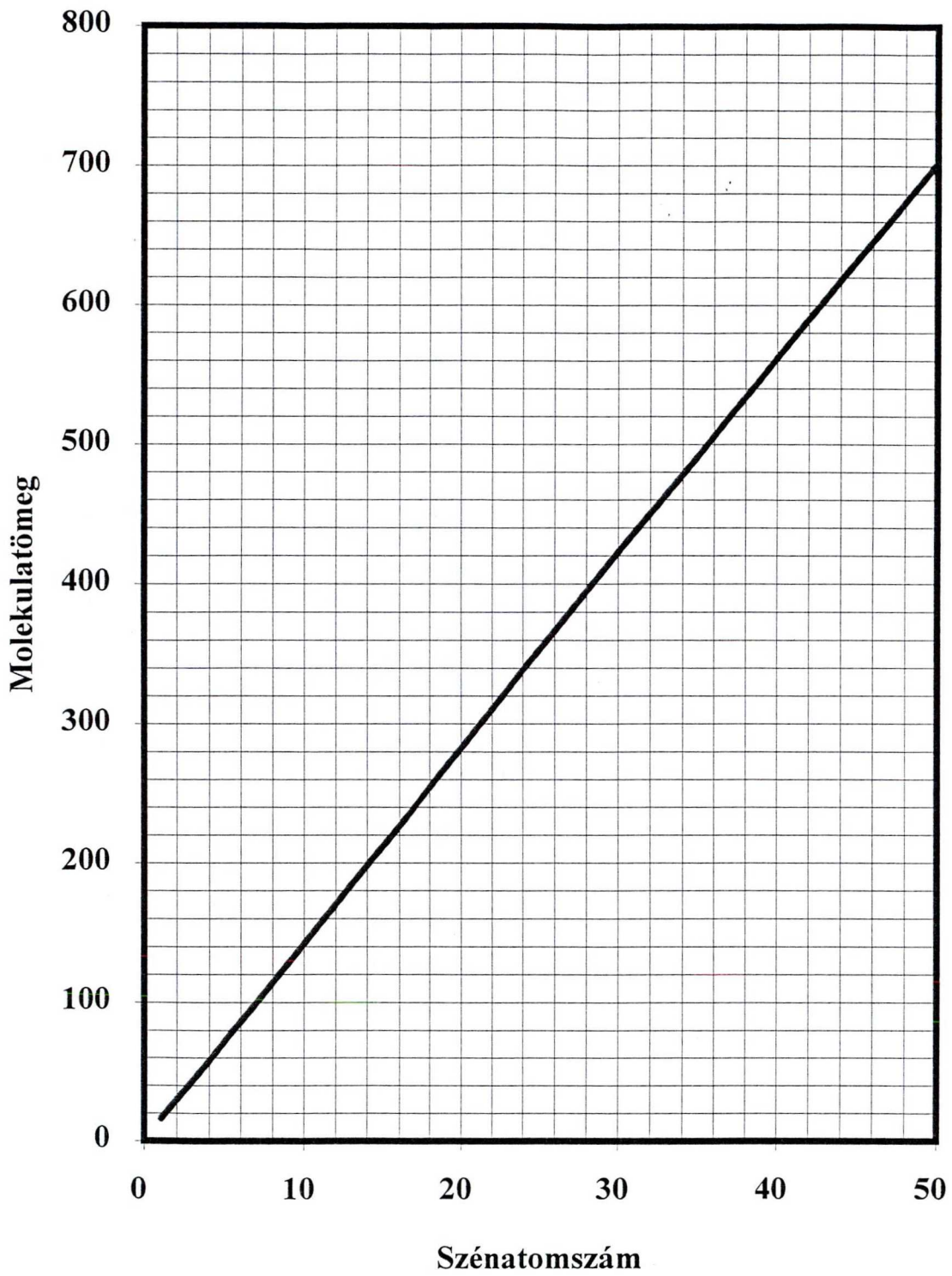
- 35.) A. Firoozabadi, C. Lira-Galeana, J. M. Prausnitz: Thermodynamics of Wax Precipitation in Petroleum Mixtures, 209th National Meeting, American Chemical Society, Anaheim, CA, April 2-7, (1995)
- 36.) K. Stephenson: Producing Asphaltenic Crude Oils, Problems and Solutions, Petroleum Engineer Int. Jun. (1990)
- 37.) JATE Szerves Kémiai Tanszék beszámoló jelentése a MOL RT részére: "Az algyői nyersolajok természetes emulgeátorainak vizsgálata" (1992)
- 38.) S. Kawanaka, et al.: Chemistry of Asphaltenes Advances in Chemistry Series No 195 Washington DC. (1981)
- 39.) Hirschberg A. et al.: Influence of Temperature and Pressure on Asphaltene Flocculation. SPEJ 6. 283 (1984)
- 40.) E. Y. Shen et al.: Aggregation and kinetics of asphaltenes in organic solvents. Fuel 71, 299 (1992)
- 41.) Leeds I. M., Eaton P.: Predicting problems associated with asphaltene precipitation. (1990)
- 42.) Burke N E., Hobbs R. E. Kashou S. F.: Measurement and Modeling of Asphaltene Precipitation. JPT. 11, 1440 (1990)
- 43.) Thawer R., Nicoll D. C., Dick G.: Asphaltene Deposition in Production Facilities, SPE Production Engineering, November (1990)
- 44.) Ibragimov G. Z., Szorokin V. A., Hiszamatdinov N. I.: Himicseszkie reagenti dlja dobicsi nefti, Moszkva, Nedra, (1986)
- 45.) Govier G. W., Aziz K.: The flow of complex mixtures in pipe. Van Nostrand Reinholds Co. (1972)
- 46.) Graham D. E.: Crude oil emulsions: Their Stability and Resolution. in Ed Ogden P. H.: Chemicals in the Oil Industry. Royal Soc. Chem. (1988)
- 47.) Kumar S. M. N., Agrawal Y. K.: Studies on Polimeric and Copolimeric Flow Improvers for Jotana Crude Oil, in Ed. Ogden P. H.: Chemicals in the Oil Industry. Royal Soc. Chem. (1988)
- 48.) Schadenberg H., Vos B.: Pressure Propagation in Gelled Waxy Crude Oils. in Ed. Ogden P. H.: Chemicals in the Oil Industry. Royal Soc. Chem. (1988)
- 49.) Dékány I., Müller J., Puskás S., Regdon I., Balázs J., Gilde M.: *The Influence of Asphaltenes and Hydrophobic Solid Particles on the Stability of Crude Oil Emulsions. Proceeding Third Symp. on Mining Chem. Siófok, 231 (1990)*
- 50.) Herand A., Ponligny B.: How does a Diesel Fuel additive work. 7th ICSCS, Compiègne, A1-p144 (1991)
- 51.) 1.410.819. Holland Patent: A Fuel composition with improved low temperature flow properties. (1975)

- 52.) 1.154.966. Holland Patent: Fuel Composition with a Depressed Pour Point. (1969)
- 53.) Sherman P.: Emulsion Science Academic press (1968)
- 54.) Felián B.: Kőolaj-víz rendszer emulzióképződésének és a képződött makroemulziók kolloidkémiai tulajdonságainak meghatározása, Doktori értekezés, Miskolc, (1983)
- 55.) Lissant K. J. Demulsification: Industrial Applications, Surfactants, Surfactant Science Series 13, Dekker New-York, (1983)
- 56.) Puskás S., Müller J., Balázs J., Dékány I.: *Stability and rheological properties of natural crude oil emulsions, First World Congress on Emulsion, 3-10. 051. Paris (1993)*
- 57.) Pordnjusev G. N. Sztabilizácija i razrusenyije neftjanüh emulszija. Nedra, (1982)
- 58.) Lakatosné Szabó J., Lakatos I.: Kőolaj-víz rendszerek határfelületi reológiai tulajdonságai. Magyar Kémiai Folyóirat 21, 385-393 (1985)
- 59.) Nordli K. G. et al.: Monolayer properties of the interfacially active crude oil fraction, Colloids and Surfaces 57, 83-98. (1991)
- 60.) Acevado S. et. al.: Interfacial rheological studies of extra-heavy crude oils and asphaltenes. Colloids and Surfaces 71, 65. (1993)
- 61.) Sjöblom J. et. al.: Interfacial pressure and emulsion stability, Colloid and Surfaces 66, 55-62. (1992)
- 62.) Emulsions, Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry. in Ed. L. L. Schramm, Advances in Chemistry Series 231, Calgary, (1992)
- 63.) Bobok E. Nagy viszkozitású, ill. magas dermedéspontú termelvények gyűjtésének és szállításának optimalizálása a nagylengyeli és sávolyi mezőkben. Kutatási jelentés, Miskolc, (1994)
- 64.) S. Puskás, J. Müller, J. Balázs, I. Regdon, Á. Patzkó, G. Machula, I. Dékány: *The influence of paraffinic deposits and its fractions on the stability of crude oil emulsions. 6 th Conference on Colloid Chemistry, 102 Abstracts, Balatonszéplak, Hungary, 16-19 September (1992)*
- 65.) Puskás S., Müller J., Balázs J., Regdon I., Patzkó Á., Dékány I. : *A paraffinkiválás komponenseinek hatása a nyersolaj emulziók stabilitására, Kémiai Közlemények 76. 1-2. (1993)*
- 66.) Dékány I., Balázs J., Puskás S.: *A kolloidkémia új kutatási eredményeinek alkalmazása a kőolajtermelésben és a környezetvédelemben, Kémiai Közlemények 77. 1-2. (1993)*
- 67.) Lakatosné Szabó J., Lakatos I. Felületaktív anyagok és szilárd részecskék hatása az olaj/víz határfelületek felületi reológiai tulajdonságaira, Kémiai Közlemények 76. 1-2. (1993)

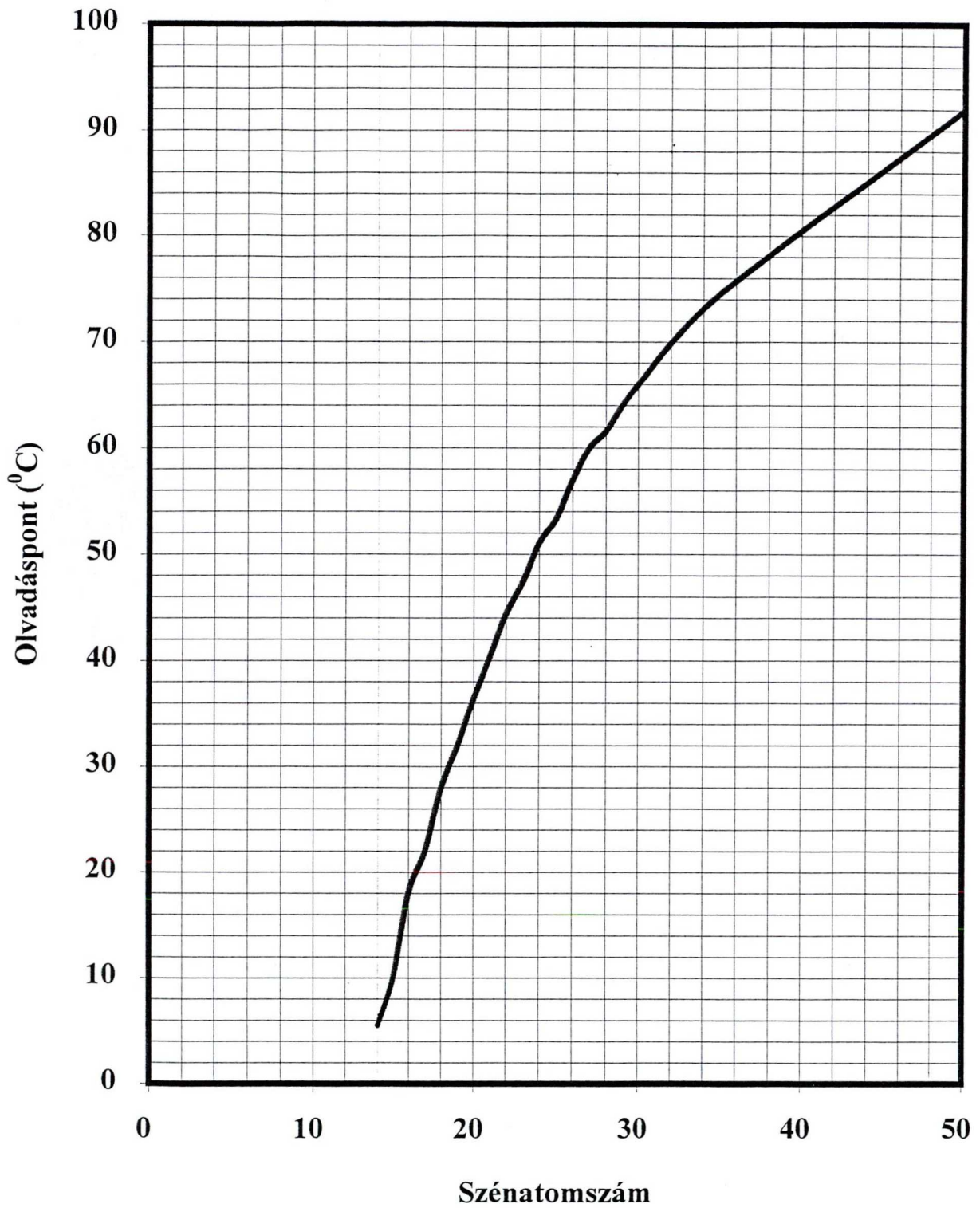
- 68.) J. Lakatos-Szabó, I. Lakatos: Characterization and Identification of Crude Oil/Water Systems by Interfacial Rheological Properties, 6th Conference on Colloid Chemistry, Proceedings 123-126. Balatonszéplak, Hungary 16-19 September (1993)
- 69.) Taber J.J.: In Surface Phenomena in Enhanced Oil Recovery: Shah D. O., Ed.: Plenum: New York, 1981: pp 13-52.
- 70.) Fiori M., Farouq Ali S. M.: Presented at the 40th Annual Technical Meeting of the Petroleum Society of CIM, Banff, Alberta, Canada, May 28-31, 1989. paper 89-40-43
- 71.) Decker R. M., Flock D. L.: J. Can. Petr. Technol. 1988, 27(4) 69-78.
- 72.) Puskás S., Hlatki M., Balázs J., Dékány I.: *A kolloid állapot jelentősége a kőolajtermelésben I. r. Folyadék-szilárd fázisátalakulások a paraffinbázisú kőolajokban, Kőolaj és Földgáz 27. (127) 5. (1994)*
- 73.) Puskás S., Balázs J., Dékány I.: *Sajátosságok az aszfaltén-gyanta-paraffin organokomplexek kiválásának folyamatában 2. r. Kőolaj és Földgáz 27. (127) 9. (1994)*
- 74.) S. Puskás, J. Balázs, I. Dékány: *Liquid-solid phase transition in paraffin-based crude oils and its effect on rheological characteristics. SPE 35571 (1995)*
- 75.) S. Puskás, M. Hlatki, J. Balázs, I. Dékány: *Colloidal macrostructure of paraffinic crude oils. 95/71. ISCO'95, Rio de Janeiro, Brasil, (1995)*
- 76.) Freund M., Keszthelyi S., Csikós R., Mózes Gy.: *Kőolajparaffinok, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, (1973)*
- 77.) Puskás S., Machula G., Dékány I.: *Felületaktív anyagok és sziládrészecskék hatása az olaj/víz határfelületek felületi reológiai tulajdonságaira, Kémiai Közlemények 76. 1-2. (1993)*
- 78.) S. Puskás, G. Machula, I. Dékány: *Effect of surfactants and solid particles on the surfacial rheological properties of oil/water interfaces. 6th Conference on Colloid Chemistry, 302-305 Proceedings, Balatonszéplak, Hungary, 16-19 september (1992)*
- 79.) Puskás S., Balázs J., Dékány I.: *Sajátosságok az aszfaltén-gyanta-paraffin organokomplexek kiválásának folyamatában. OMBKE XXII. Vádorgyűlés és Kiállítás, Tihany, (1993)*
- 80.) Puskás S.: *Felületaktív anyagok és szilárd részecskék hatása az olaj-víz emulziók reológiai tulajdonságaira. Kőolaj és Földgáz 27. (127) különszám, (1994)*
- 81.) S. Puskás, J. Balázs, T. Haraszti, L. Turi, I. Dékány: *The influence of paraffinic deposits and their fractions on the stability of crude oil emulsions. 95/70. ISCO'95, Rio de Janeiro, Brasil, (1995)*

- 82.) S. Puskás, J. Balázs, A Farkas, I. Regdon, O. Berkesi, I. Dékány:
*The significance of colloid hydrocarbon in crude oil production, Part I.
New aspects of the stability and rheological properties of water-crude oil
emulsions. Colloid and Surfaces (megjelenés alatt)*
- 83.) Puskás S.: *Kísérletek a paraffinkiválás és lerakódás megakadályozására
az algyői kőolajtermelő kutakban. Kőolaj és Földgáz (12) 121, (1988)*

FÜGGELÉK



F. 1. ábra. A kőolajban előforduló paraffin-szénhidrogének molekulatömege a szénatomszám szerint



F. 2. ábra. A kőolajban 0°C felett előforduló szilárd paraffin-szénhidrogének olvadáspontja a szénatomszám szerint