



Pannon Egyetem

Radiokémiai és Radioökológiai Intézeti Tanszék

**Nukleáris analitikai módszerek fejlesztése a hatékony  
petrolkémiai korrózióvédelmi kontroll biztosítására**

DOI:10.18136/PE.2022.830

Katona Richárd

Témavezető:

Dr. Kovács Tibor

Vegyésmérnöki- és Anyagtudományok Doktori Iskola  
Pannon Egyetem  
2022

Az értekezés doktori (PhD) fokozat elnyerése érdekében készült a Pannon Egyetem Vegyészmérnöki és Anyagtudomány Doktori Iskolája keretében

bio-, környezet- és vegyészmérnöki tudományágban

Írta: Katona Richárd

Témavezető: Dr. Kovács Tibor

Elfogadásra javaslom (igen / nem)

.....  
(témavezető)

Az értekezést bírálóként elfogadásra javaslom:

Bíráló neve: ..... (igen /nem)

.....  
(bíráló)

Bíráló neve: ..... (igen /nem)

.....  
(bíráló)

A jelölt az értekezés nyilvános vitáján .....%-ot ért el.

Veszprém,

.....  
(a Bíráló Bizottság elnöke)

A doktori (PhD) oklevél minősítése.....

Veszprém,

.....  
(az EDHT elnöke)

## **KIVONAT**

### **NUKLEÁRIS ANALITIKAI MÓDSZEREK FEJLESZTÉSE A HATÉKONY PETROLKÉMIAI KORRÓZIÓVÉDELMI KONTROLL BIZTOSÍTÁSÁRA**

Katona Richárd

Napjainkban a megváltozott kőolajpiaci helyzetben a finomítói desztillációs egységek korróziós kockázata nőtt. A folyamatosan változó, új, nagy só – és savtartalmú nyersolajok feldolgozásából származó jövedelmezőség csak az üzem termékminőségének, a korrózió – és lerakódás okozta költségek változása nélkül biztosított. A szerző a kutatómunkában az üzleti fenntarthatóság érdekében laboratóriumi eljárások fejlesztésével foglalkozik radioanalitikai módszerek (aktivációs analízis, radiotracer technika) bevonásával. Bemutatásra került a felhasznált kőolajok elemzését követően a desztillációs üzemek fő korróziós ágensének mennyiségi meghatározására alkalmas analitikai módszerek kiértékelése és a korrózióvédelmi vegyszeres kezelés hatékonyságának elemzése. A kőolajok vizsgálat előtti jellemzése az összetétel és az üzemi körülmények között a viselkedés meghatározásával történt.

Az eredmények alapján elmondható, hogy különböző kőolajok korrozív komponenseinek mérését szolgáló szabványos analitikai módszerek nem bizonyultak megbízhatónak, de az egyre szélesebb körben terjedő röntgenfluoreszcenciás spektrometriai eljárás alkalmasak kőolaj klórvegyületeinek mennyiségi meghatározására. A feldolgozás során korrózióvédelem céljából alkalmazott inhibitorok hatása radiotracer technikával detektálható volt.

## **ABSTRACT**

### **DEVELOPMENT OF NUCLEAR ANALYTICAL METHODS AGAINST PETROCHEMICAL CORROSION**

Richard Katona

At present the corrosion risk of the distillation unit in the refinery is higher because of the current crude oil market. The changing crude slates and the processing of the cheap, low-quality oil can lead to gains, however the production costs are increased at the same time. Therefore the benefit can be only available, if the quality of the product and the cost of corrosion-, fouling problem are not changed. In this study laboratory methods were developed with the application of radioanalytical techniques (activation analysis, radiotracer technique) to ensure the sustainable refining business. Analytical techniques to determine the amount of the corrosive component in crude oil and the efficiency of chemical treatment were investigated, after the characterisation of different type of crude oil. The compositions and the behaviour under process conditions were determined to characterise the crude oils.

On the basis of the results it can be concluded that the standard techniques to measure corrosive components (salts and organic chlorine) in different type of crude oils were not considered reliable, but the increasingly popular spectrometric method was suitable. The impact of corrosion inhibitors were detectable by radiotracer technique.

## AUSZUG

### ENTWICKLUNG DER NUKLEAREN ANALYSEMETHODEN ZUR SICHERUNG DER EFFIZIENTEN PETROLCHEMISCHEN KORROSIONSSCHUTZKONTROLLE

Richard Katona

In der heutigen veränderten Situation des Erdölmarktes ist das Korrosionsrisiko der verfeinernden Destillationseinheiten gestiegen. Aus der Verarbeitung von ständig wechselnden, neuen Rohölen mit hohem Salz- und Säuregehalt hervorgehende Rentabilität ist nur ohne Änderung der Produktqualität von dem Betrieb, und ohne Änderung der Korrosions- und Ablagerungskosten garantiert. Wegen geschäftlicher Nachhaltigkeit beschäftigt sich der Autor in seiner Forschung mit Entwicklung von Laborverfahren unter Verwendung von radioanalytischen Methoden (Aktivierungsanalyse, Radiotracer-Technik). Nach der Analyse der verwendeten Erdöle wurden Auswertungen von Analyseverfahren, die sich der quantitativen Bestimmung des Hauptkorrosionsagenten von Destillationsanlagen eignen, und Analyse der Effizienz von chemischer Korrosionsschutzbehandlung vorgestellt. Die Charakterisierung des Erdöls vor der Untersuchung wurde mit der Bestimmung der Zusammensetzung und mit dem Verhalten unter Betriebsbedingungen durchgeführt.

Aufgrund der Ergebnisse kann festgestellt werden, dass die normgerechte Analyseverfahren, die zum Messen der korrosiven Komponenten von unterschiedlichen Erdölen dienen, können nicht als zuverlässig bewiesen werden, aber die immer weiter verbreitete, röntgenfluoreszenz-spektrometrische Verfahrensweise ist für die quantitative Bestimmung der Chlorverbindungen des Erdöls geeignet. Während der Verarbeitung waren die Effekte zum Korrosionsschutz verwendeter Inhibitoren mit Radiotracer-Technik detektierbar

## Tartalomjegyzék

|         |   |    |
|---------|---|----|
| 1       | Bevezetés, Célkitűzés .....   | 9  |
| 2       | Irodalmi áttekintés .....   | 11 |
| 2.1     | Korrózió mechanizmusai és korrózióvédelem.....  | 11 |
| 2.1.1   | Korrózió különböző eseteinek mechanizmusai .....  | 11 |
| 2.1.2   | Korrózió elleni védelem .....   | 13 |
| 2.2     | A kőolaj desztillációja, korrózióvédelem kőolaj desztillációs üzemben .....               | 15 |
| 2.2.1   | Desztillációs üzem felépítése.....  | 15 |
| 2.2.2   | Korrózió a kőolaj-desztillációs üzemben .....   | 17 |
| 2.2.3   | Korrózióvédelem a kőolaj desztillációs üzemben .....                                      | 19 |
| 2.2.3.1 | Sómentesítés .....  | 19 |
| 2.2.3.2 | Kolonna fejrendszerének korróziós kezelése, korróziós inhibitorok                         | 21 |
| 2.3     | Korróziós vizsgálati módszerek a kőolajiparban.....                                       | 22 |
| 2.3.1   | Kőolaj minősítésére szolgáló analitikai módszerek.....                                    | 22 |
| 2.3.1.1 | Inkompatibilitás .....  | 23 |
| 2.3.1.2 | Lerakódási hajlam.....  | 24 |
| 2.3.1.3 | Emulgeálási hajlam, a kőolaj klórtartalmának mérésére szolgáló analitikai módszerek ..... | 24 |
| 2.3.2   | Korróziós vizsgálati módszerek.....   | 25 |
| 2.4     | Radioanalitikai módszerek.....  | 27 |
| 2.4.1   | Neutron Aktivációs Analízis .....   | 27 |
| 2.4.1.1 | Gamma-spektrometria .....   | 28 |
| 2.4.2   | Radioizotópos nyomjelzés technika .....   | 29 |
| 2.4.2.1 | Folyadékszcintillációs mérés technika (LSC).....  | 30 |
| 3       | Kísérleti rész.....   | 32 |
| 3.1     | Kőolaj összetételének meghatározása.....  | 32 |
| 3.1.1   | ASTM D7096 – Forrásponttartomány-eloszlás meghatározása gázkromatográfiával.....          | 32 |
| 3.1.2   | ASTM D4052 – Folyadékok sűrűségének mérése .....  | 33 |
| 3.1.3   | ASTM D664 – Petrolkémiai termékek savszámának meghatározása ..                            | 33 |
| 3.1.4   | ASTM D4807 – Membránszűrővel ülepedés vizsgálata kőolajban ....                           | 33 |
| 3.1.5   | MSZ EN 459-84 .....   | 34 |
| 3.1.6   | MSZ EN ISO 9029:1990 .....  | 34 |
| 3.2     | Kőolaj feldolgozásra gyakorolt hatásának előrejelzése .....                               | 34 |
| 3.2.1   | Inkompatibilitás – Kompatibilitási modell.....  | 34 |
| 3.2.2   | Lerakódási hajlam.....  | 35 |
| 3.2.3   | Emulgeálási hajlam.....   | 37 |
| 3.3     | Kőolaj klórtartalmának mérésére szolgáló analitikai módszerek .....                       | 40 |

|       |  |    |
|-------|--|----|
| 3.3.1 | ASTM D4929 – Szerves klórtartalom meghatározása kőolajban .....  | 41 |
| 3.3.2 | ASTM D3230 – Sótartalom mérése kőolajban.....  | 41 |
| 3.3.3 | Röntgenfluoreszcens spektrometria (XRF) .....  | 41 |
| 3.3.4 | Neutron Aktivációs Analízis (NAA) .....  | 42 |
| 3.4   | Kőolaj szerves savkomponenseinek okozta korróziós károsodás<br>folyamatának vizsgálata.....                  | 43 |
| 3.4.1 | Laboratóriumi kolonna fejrendszer modell .....   | 43 |
| 3.4.2 | <sup>14</sup> C izotóp mérése folyadékszintillációs mérés technikával (LSC).....                             | 46 |
| 4     | Kísérleti eredmények és értékelésük .....  | 48 |
| 4.1   | Különböző forrásból származó kőolajok jellemzése .....   | 48 |
| 4.2   | Kőolaj klórtartalmának mérésére szolgáló analitikai módszerek .....  | 54 |
| 4.3   | Kőolaj szerves savkomponenseinek okozta korróziós károsodás<br>folyamatának vizsgálata.....                  | 57 |
| 5     | Összefoglalás.....   | 60 |
| 6     | Irodalomjegyzék.....   | 62 |
| 7     | A Doktori (PhD) értekezés tézisei.....   | 67 |
| 7.1   | Analitikai módszercsomag kőolaj üzemi körülmények közötti viselkedésének<br>előrejelzésére .....             | 67 |
| 7.2   | Kőolaj klórtartalmának mérésére szolgáló analitikai módszerek .....  | 68 |
| 7.3   | Kőolaj szerves savkomponenseinek okozta korróziós károsodás<br>folyamatának vizsgálata.....                  | 69 |
| 8     | Theses of the PhD dissertation .....   | 70 |
| 8.1   | Analytical techniques to predict the impact of crude oil on the processing in<br>the distillation unit ..... | 70 |
| 8.2   | Analytical methods to determine chloride content in crude oil.....   | 71 |
| 8.3   | Investigation of corrosion process induced by organic acid in crude oil ....                                 | 72 |
| 9     | Értekezés alapját képező tudományos közlemények jegyzéke .....   | 73 |
| 10    | Mellékletek.....   | 75 |
| 11    | Köszönetnyilvánítás .....  | 90 |



## 1 Bevezetés, Célkitűzés

Napjainkban a finomítók kőolaj vásárlási szokásai a piac változása miatt módosultak. Cél a lehető legnagyobb profit elérése olcsó alapanyagból [1]. Kereskedők beszámolója szerint Európában általános megközelítéssé vált, hogy a finomítók több, különböző régióban (pl. Északi-tenger, Mediterrán-tenger, Atlanti óceán) kötnek szerződéseket és a kőolajár alapján folyamatosan változtatják a felvásárlásaikat [1]. Az árelemzők az adott kőolajtípus API (American Petroleum Institute) sűrűsége és kéntartalma alapján magyarázzák az egyes kőolajtípusok közötti árkülönbséget, habár a jegyzékben szereplő nyersolajtípusok számos jellemzőkben eltérnek egymástól [2]. Egy év alatt 100 M\$-al növelheti bevételét egy 300 000 barrel/ nap kapacitású finomító, ha kőolaj vásárlásával barrelenként 1 \$-al növeli a finomítói margint [3]. Az alapanyag változtatásával származó jövedelmezőségnek öt befolyásoló tényezője azonosított: a konverziós technológiák hatékonyságának -, a termelt propilén mennyiségnek -, a környezetkárosítás mértékének -, a korrózió és lerakódás okozta költségeknek -, továbbá a desztillációs hozamnak és a desztillációs üzem termékminőségének a változása [4].

A desztilláció a kőolaj-finomítás első lépése, mely a nyers kőolajat terméké, további feldolgozás alapanyagává vagy petrolkémiai intermedierré alakítja [5]. A desztillációs üzemben korrózió okozta károsodások közül legszembetűnőbb nehézséget az alapanyagban lévő vízdoldható sók, szerves klór tartalmú vegyületek és a kőolaj savtartalma okozza [6]. A GE Power & Water munkatársai felmérésükben kimutatták, hogy 1 kg só feldolgozása 75 EUR korróziós károkból származó költséget jelent [7]. Ha egy kőolaj-feldolgozó üzem évente 8 000 000 t/év alapanyagot dolgoz fel, akkor kiszámolható, hogy 1 ppm-el csökkentve a sótartalmat 720 000 000 HUF karbantartási költség takarítható meg. A Baker Hugues mérnökeinek tapasztalatai szerint a sótartalom megfelelő mértékű csökkentésével a karbantartási költség 5 %-a megspórolható és az árbevétel 4 %-kal növelhető [7].

A vízdoldható só- és savtartalom okoztak károkkal szemben a sómentesítés az első védőbástya [8]. A technológia alapja a kőolajban emulzió formájában lévő víz kiülepítése. A szeparáció hajtóereje a víz és az olaj közötti sűrűségkülönbség, így a technológiai hatékonyság függ a bedolgozott kőolaj API értékétől. Az ülepedési sebesség fokozható hőmérsékletemeléssel és elektrosztatikus tér alkalmazásával [9].

Az említett korróziós folyamatok szabályozása technológiába adagolt vegyszerek nélkül elképzelhetetlen. A kritikus pontokon semlegesítő szereket és filmképző inhibitorokat adagolnak. A semlegesítők nagy puffer kapacitásuknak köszönhetően a közegben lévő savakat só formájában közömbösítik, míg a filmképző inhibitorok mono- vagy polimolekuláris védőréteget képezve változtatják a korrózió anódos és katódos részfolyamatainak sebességét [10]. A finomítói döntés a technológia beavatkozási pontjainak, az alkalmazott vegyszerek minőségének és mennyiségének a meghatározásán alapszik. Mind a semlegesítők, mind a filmképző inhibitorok az aminok vegyületcsoportjába tartozó molekulák. Az USA-ban 2017-ben 2.5 milliárd dollárt költöttek inhibitorokra, melyből közel 50 %-nyi az olaj- és gázipar részesedése [11].

Kutatómunkám célja az üzleti fenntarthatóság érdekében folyamatosan változó, új nagy só – és savtartalmú kőolajok bedolgozásának támogatása korróziós analitikai módszerek fejlesztésével. A laboratóriumi eljárások kidolgozásához az aktivációs analízis és a radioaktív nyomjelző technika olyan előnyeit használtam fel, mint a részletes reakciómechanizmus vizsgálat, a nagyfokú érzékenység és az alacsony kimutatási határérték.

Célkitűzéseim:

- 1) Különböző típusú kőolajok elemzése az összetétel meghatározására szolgáló módszerek alkalmazásával és a termelésre gyakorolt hatás előrejelzésére szolgáló laboratóriumi eljárások fejlesztésével. Célom, olyan analitikai módszerek bemutatása mellyel számszerűsíthető a különböző forrásból származó kőolajok emulgeálási hajlama, valamint a keverés és a melegítés hatása.
- 2) Kőolaj szerves klorid – és szerves klórtartalom meghatározására szolgáló vizsgálati módszerek értékelése. Szabványos és újonnan az iparban egyre szélesebb körben terjedő laboratóriumi technikákkal mérem különböző típusú kőolaj szerves klorid- és szerves klórtartalmát. A vizsgálati technikák értékeléséhez referenciamódszernek Neutron Aktivációs Analízist alkalmazok.
- 3) Kőolaj szerves savkomponenseinek okozta korróziós károsodás vizsgálata radiotracer technikával. A magas savtartalmú kőolajok korrozivitását és a vegyszeres kezelés hatását a jól ismert laboratóriumi módszerek mellett  $^{14}\text{C}$  izotópos nyomjelzéssel tervezem vizsgálni. A  $\beta$ -bomló izotópok detektálására Folyadékszintillációs (LSC) mérés technikát alkalmazok.

## 2 Irodalmi áttekintés

Irodalmi összefoglaló elején bemutatom röviden a különböző korróziós mechanizmusokat és a lehetséges korrózióvédelmi technikákat, de a finomítók desztillációs üzeimben zajló korróziós folyamatok, valamint a megelőzés céljából alkalmazott specifikus technológiák részletesebben is bemutatásra kerülnek. Ezt követően a kőolajipari korrózióvédelem céljából alkalmazott laboratóriumi és ipari vizsgálati módszereket gyűjtöttem össze. A korróziósebesség mérésére és a kőolajban előforduló fő korróziós ágensek mennyiségi meghatározására alkalmas eljárások részletezése mellett a fejlesztések alapjául szolgáló radioanalitikai módszerek is összegzésre kerülnek.

### 2.1 *Korrózió mechanizmusai és korrózióvédelem*

A korrózió fémek és más szerkezeti anyagok kémiai vagy elektrokémiai folyamatok következtében való tönkremenetele a környezettel való reakcióban [12-14]. A fontos kérdések a károsodás mértékének meghatározásában a kölcsönhatásban lévő anyagok termodinamikai egyensúlya és a reakció kinetikai törvényszerűségei. Hazánk évi összes korróziós kára 5-6 milliárd forintra becsülhető, míg az USA-ban egy évben 10 millió dollárra számolták a korróziós költséget [12]. A Shell 1937-ben kiállítást rendezett, melyen az alábbi felirat volt olvasható: „Amíg Ön ezt olvassa, 760 kg vas korrodál” [12]. A korrózió rendkívül változatos módon és különböző okból jelenik meg, így a legtöbb esetben a védelem a fennálló körülményektől függő „egyedi elbírálást” követel [13]. Az ismert általános alapelveket és védekezési módokat tehát egyedi viszonyokra kell alkalmazni. A fejlődéssel újabb és újabb szerkezeti anyagok kidolgozása vagy eddigiektől eltérő technológiák bevezetésére kerül sor, így a felhalmozott tudást bővíteni kell [14].

#### 2.1.1 **Korrózió különböző eseteinek mechanizmusai**

A gyakorlatban

- a kontaktkorrózió,
- a réskorrózió,
- a pitting korrózió,
- a kristályközi korrózió,
- a feszültség korrózió,

- a korróziós kifáradás,
- a hidrogén ridegedés,
- a szelektív korrózió,
- az eróziós korrózió,
- a kavitációs korrózió,
- a berágódásos korrózió,
- a mikrobiológiai korrózió
- és a kóboráram által okozott korrózió

fordul elő a leggyakrabban [12].

Kontaktkorrózióról beszélünk, ha egy fém elektrolit oldatban egy másik fémmel érintkezik és így a korróziós folyamatban a pozitívabb korróziós potenciálú fém a kontaktkorróziós galvánelem katódja, a negatívabb korróziós potenciálú pedig az anódja. Az anódon a korrózió megnő, míg az a fém, amelyiknek pozitívabb a korróziós potenciálja részleges vagy teljes katódos védelmet élvez. A folyamat elkerülésére megoldás, ha a fémek egymástól elszigetelődnek, kompatibilis fém párokat választanak ki tervezésnél vagy bevonatot használnak [15].

A réskorrózió olyan helyen fordul elő, ahol nincs mód a folyadékkeverésre (nehezen hozzáférhető helyek, letakart felületrészek, stb...). Akkor alakul ki, ha a rés az oxigén diffúziója számára nehezen hozzáférhető, így az ott lévő fémfelület anódos lesz a fémfelület azon részéhez képest, amely az oxigén számára könnyebben elérhető [12]. A károsodás lokalizált jellege miatt viszonylag kis mennyiségű fém tönkremenetele is a szerkezet gyengülését, elemek átlukadását okozhatja. A réskorrózió tehát az egyenletes korrózióknál jelentősen nagyobb kárt okoz. A lyukkorrózió (pitting-korrózió) szintén lokalizált korrózió, de míg a réskorrózió eltakart felületen, de minden oldatban létrejön addig a pittingesedés szabad fémfelületen megy végbe csak speciális összetételű elektrolitban. A lyukkorrózió jellemzően  $\text{Cl}^-$  tartalmú oldatokban fordul elő. Kialakulásának mechanizmusára az az elképzelés ismert, hogy bizonyos potenciálokon az agresszív ionok a passzív rétegben helyettesítik az oxigént, így a passzivitás helyi letörését okozzák. Az anion ugyanis adott térerősségnél ioncsere nélkül belép a filmbe és szennyezett oxidréteg keletkezik. A szennyezett oxid ionvezető, tehát a kationok oldódhatnak. A lyukkorrózió a második legnagyobb anyagi kárt okozó korróziófajta. A pitting és a réskorrózió ellen védekezési módszer az elektrolit inhomogenitásának a megszüntetése [16].

Ötvözetek esetében az ötvöző elem az alapfémmel vagy szilárd oldatot képez vagy egy másik fázis jelenik meg. Az idegen elem a fém kristályszemcse érintkezési felületén helyezkedik el, mert így minimalizálódik az ötvözet energiatartalma. Ez azonban azt jelenti, hogy a felület elektrokémiailag másként viselkedik. Ha a szemcsehatár az anód a kristály belsejéhez képest, akkor ez a rész oldódik és kristályközi korrózió lép fel. Leküzdési módja az ötvözet hőkezelése vagy stabilizátorok alkalmazása [12]. Ötvözetekre a kristályközi korrózió mellett jellemző a szelektív korrózió is. Ez a típusú korrózió akkor jelenik meg, ha a károsodás valamilyen oknál fogva az ötvözetnek egy vagy több komponensére korlátozódik, de a többi alkotóelem nem változik. A visszamaradó fém porózus szerkezetű, rideg és rossz mechanikai tulajdonságokkal rendelkezik [17].

A fémekben lévő feszültségek a korróziót meggyorsítják. Korrózió szempontjából a húzófeszültségek a meghatározóak, melyek keletkezhetnek terhelés következtében vagy az anyagban lévő feszültség hatására. A szerkezeti anyagban lévő feszültséget a legtöbb esetben hegesztés vagy hidegmegmunkálás okozza, ami ellen megfelelő védekezés a fémek helyes hőkezelése. Speciális esete a feszültségkorrózióknak a korróziós környezetben váltakozó vagy fluktuáló feszültségnek (pl. csapágyak, tengelyek, szivattyúk, fúrógépek stb...) köszönhetően fellépő korróziós kifáradás [18]. Az anyagban belső feszültség keletkezhet katódos folyamatban képződő hidrogén miatt is. Az atomos hidrogén fém belsejébe diffundál, és ott molekulává alakulva komoly károkat okoz. A keletkezett nagynyomású részek törést okozhatnak. Az így keletkező hidrogén ridegedés jellemzően egyes pácoló eljárásoknál fordul elő [12].

További korróziófajta az eróziós-, a kavitációs – és a berágódásos korrózió. Eróziós korrózió esetében a fém és a korrozív folyadék egymáshoz képest elmozdul, míg kavitációs korróziót a nagysebességű folyadékokban keletkezett buborékok megszüntetésével kapcsolatos ütésszerű igénybevétel okozza. Berágódásos korróziót okoz a fémfelülethez odanyomott anyag, ami a felülettel párhuzamosan kismértékben rezgésszerűen ide-oda elmozdul. Az eróziós- és kavitációs korrózió elleni védelem tervezési feladat, míg a berágódásos korrózió kenéssel csökkenthető [12].

### **2.1.2 Korrózió elleni védelem**

Általános megfontolás a korrózió elleni védelemben a körülmények megváltoztatása úgy, hogy a korróziós folyamat termodinamikailag ne menjen végbe. Ez történhet a

szerkezeti anyag kiválasztásával, a korróziós közeg agresszivitásának csökkentésével, katódos védelemmel, korróziós inhibitorok vagy különböző bevonatok alkalmazásával [19].

Tervezés során a szerkezeti anyag kiválasztásánál fő a gazdaságossági szempont figyelembevétele. A nemes szerkezeti anyagok az esetek legnagyobb részében drágák és csak kismennyiségben állnak rendelkezésre. A szerkezeti anyag kiválasztásánál tehát műszaki és gazdasági optimumot kell keresni [12]. A rozsdamentes acélok többsége szobahőmérsékleten ellenáll korrózióval szemben salétromsavban, híg kénsavban ( $\leq 1\%$ ), szerves sav oldatban, de nem áll ellen sósavnak HBr, HF oldatnak, oxidáló klorid oldatnak vagy tengervíznek. Tengervízben, édesvízben meleg és hideg, légtelenített sav oldatban inkább rézötvözetek alkalmaznak, mely alkalmazása viszont oxidáló savban, ammónia oldatokban vagy nehézfémoldatban nem javasolt. Az alumínium ammónium-hidroxid oldatokban, ecet-, citrom-, zsír- és salétromsavas közegben gyakori szerkezeti anyag [12,19].

A szerkezeti anyag kiválasztása mellett további lehetőség a korróziós károsodás mértékének csökkentésére a tervezési fázisban a közeg agresszivitásának csökkentése. A technológiai közeg hőmérsékletének, áramlási sebességének vagy koncentrációjának a megváltoztatása a károsodást okozó folyamatokat háttérbe szoríthatja. További tervezési szabályok, melyek a biztonságos üzemeltetést biztosítják: hegesztés előnyben részesítése, tartályok elérhetővé, tisztíthatóvá tétele, gyorsan hibásodó részek könnyű cserélhetőségének biztosítása, fémek közötti érintkezések, éles hajlatok vagy heterogenitás és hirtelen hőmérsékletváltozása kerülése [13].

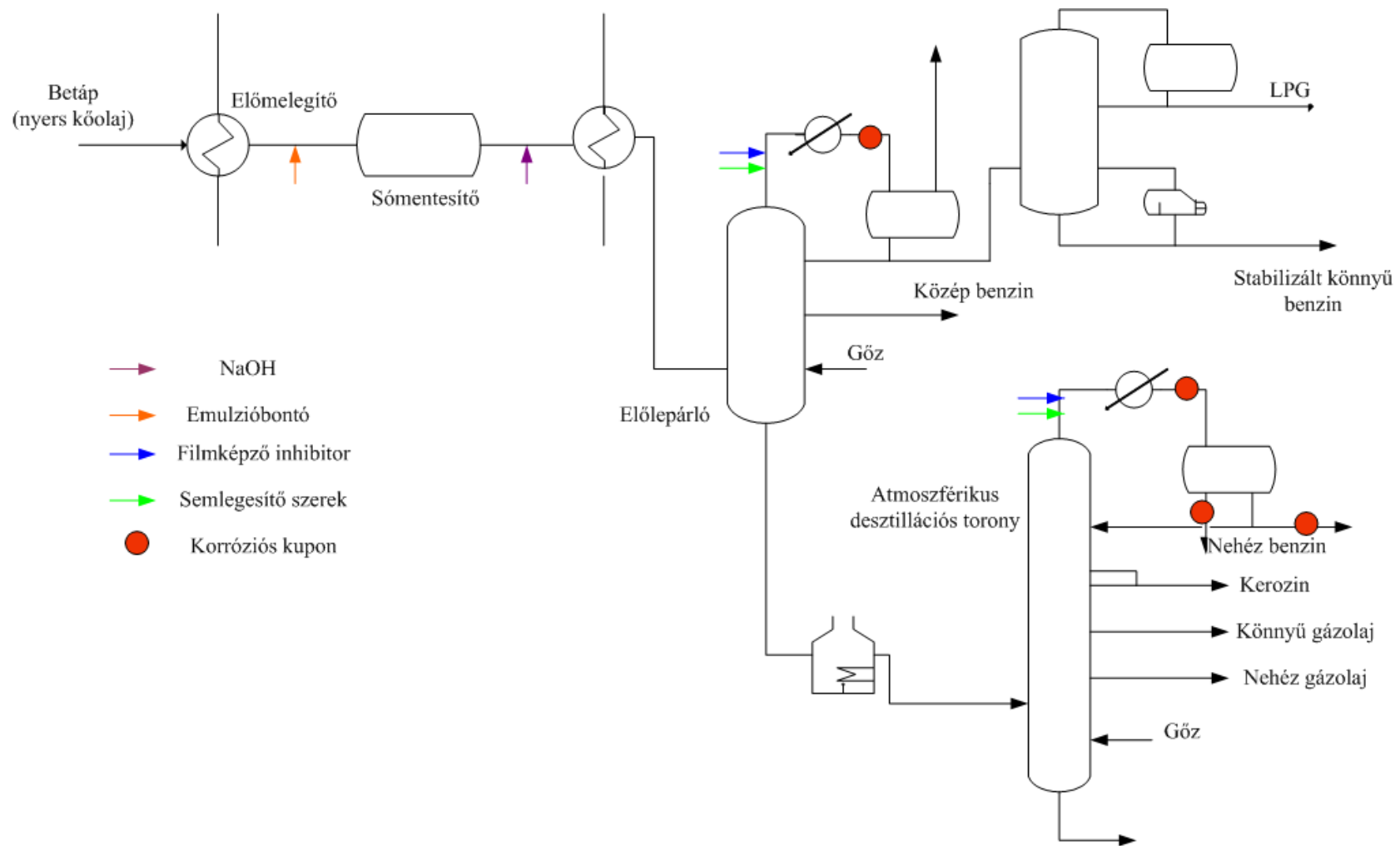
A fémek elzárása a környezettől is egy mód a korrózióvédelemben. Ez a különböző típusú bevonatok célja, melyek lehetnek fém-, szervetlen vagy szerves bevonatok. A szerves bevonatokkal szemben általános követelmény, hogy ellenálló legyen a technológiai közeggel szemben, jól tapadjon, bírja a nedvességet, UV-sugárzást, könnyen felhordható legyen és gyorsan száradjon [20]. Általában több rétegből állnak ezek a típusú bevonatok. Az alapozó funkciója a korrózióvédelem, míg az átvonó réteg a mechanikai sérülések ellen véd. Szervetlen bevonat a zománc-, a cement- és különböző konverziós bevonat (foszfát, oxid és a kromát). Fémbevonatok alkalmazásánál az alapfémhez képest nemesebb vagy kevésbé nemesebb fémet visznek fel a felületre. A felvitel módja lehet a galvanizálás, a porlasztás, a lemezelés a tűzi bevonás, a vákuumporlasztás és a diffúziós technológia [12-13,20].

Míg a bevonatok alkalmazása passzív -, a korróziós inhibitorok adagolása és a katódos védelem aktív korrózióvédelem. A katódos védelem során a védendő fém polarizációja történik külső árammal, míg a korróziós inhibitorok kis koncentrációban alkalmazva a korróziós közegben csökkentik a korróziósebességet a közeg agresszivitásának változtatása nélkül. A korróziós inhibitoroknak két nagy csoportját különböztetjük meg a passzivátorokat és az adszorpciós inhibitorokat. Az adszorpciós inhibitorok a fém és a korróziós közeg határfelületén adszorbeálódva fejtik ki hatásukat, míg a passzivátorok a fém passziválásának útján [21].

## **2.2 A kőolaj desztillációja, korrózióvédelem kőolaj desztillációs üzemben**

### **2.2.1 Desztillációs üzem felépítése**

A desztilláció a kőolaj-finomítás első lépése, mely a nyers kőolajat késztermékké, további feldolgozás alapanyagává, vagy petrokémiai intermedierré alakítja [5]. A technológia a kőolaj meghatározott forráspontú részének elpárologtatásából és kondenzálásából áll. Alapja, hogy azonos hőmérsékleten az elegy komponenseinek gőznyomása eltérő és az egymással nem egyensúlyban lévő gőz - és folyadék fázis között anyagátadás zajlik [5,22]. A folyadékokból nagyobb mértékben párolognak az alacsony forráspontú komponensek, míg a gőzfázisból a magasabb forráspontú elemek kondenzálódnak.



2.1. ábra. Desztillációs üzem felépítése [22]



Tehát az alacsony forráspontú komponens koncentrációja a gőzfázisban, a magasabb forráspontúé pedig a folyadékfázisban nő [5]. Fő egységek a sómentesítő, az előleparló, a stabilizáló, az atmoszférikus és a vákuum desztillációs kolonna [22].

A kőolajat az előmelegítőn és sómentesítőn keresztül az előleparlóba vezetik, ahol a gázok és könnyű benzin szeparációja történik. A fenéktermék hőcserélőkön keresztül az atmoszférikus kemencébe, majd az atmoszférikus kolonnába jut [5]. A kemence a közeg hőmérsékletét kb. 260-285 °C-ról 345-380 °C-ra melegíti fel. Az atmoszférikus desztilláló kolonna tetején a nehézbenzint, közepén a kerozint és különböző forráspont tartományú gázolajfrakciókat, míg alul az atmoszférikus maradékot (pakurát) vezetik el [23]. Ezt követően a pakura a vákuumkemencébe, majd a vákuum desztilláló kolonnába kerül. A vákuumkolonna működéséhez szükséges vákuumot a barometrikus kondenzátor szolgáltatja, melyen keresztül a kolonna fejterméke távozik. A vákuumkolonna fejterméke a könnyű vákuumgázolaj. Vákuum desztilláció további termékei a nehéz vákuumgázolaj és a maradék, mely különböző konverziós technológiák alapanyagai [5]. Egy desztillációs üzem kapcsolási rajzát mutatja be a **2.1 ábra** [22].

Az ábrán látható az előleparló és az atmoszférikus desztilláló torony fejrendszerébe telepített korróziós monitoring rendszer. A technológiában a korrózió sebességének mérésére úgynevezett korróziós próbatesteket alkalmaznak. Ennek során, szabványban előírt módon kialakított próbalemezeket helyeznek el és az ezeken bekövetkező változásokból következtetnek a technológiai rendszerben lejátszódó korróziós folyamatokra [24].

## 2.2.2 Korrózió a kőolaj-desztillációs üzemben

A fejrendszerben megjelenő áramokat korróziós szempontból szénhidrogének, víz, szervetlen- és szerves savak, illetve ionok elegyként kezeljük [25].

A víz a desztillációs üzem berendezéseibe a kőolajjal emulzió formájában és technológiai kivitelezés során kerül be. A víz vízoldható sókat, különböző szulfátokat és karbonátokat tartalmaz. A vízoldható kloridok az atmoszférikus desztilláció körülményei között hidrolizálnak és sósavgáz keletkezik. Az alkáliföldfém-kloridok adott hőmérsékleten a (2.1)-(2.2)-es reakcióegyenlet szerint hidrolizálnak [26].



A kloridok bomlásából keletkezett sósavgáz a desztilláció kolonnák felső részében, páracsőveiben, kondenzációs rendszereiben vízben oldva sósavat képez, és ez megtámadja a berendezéseket [25-26].

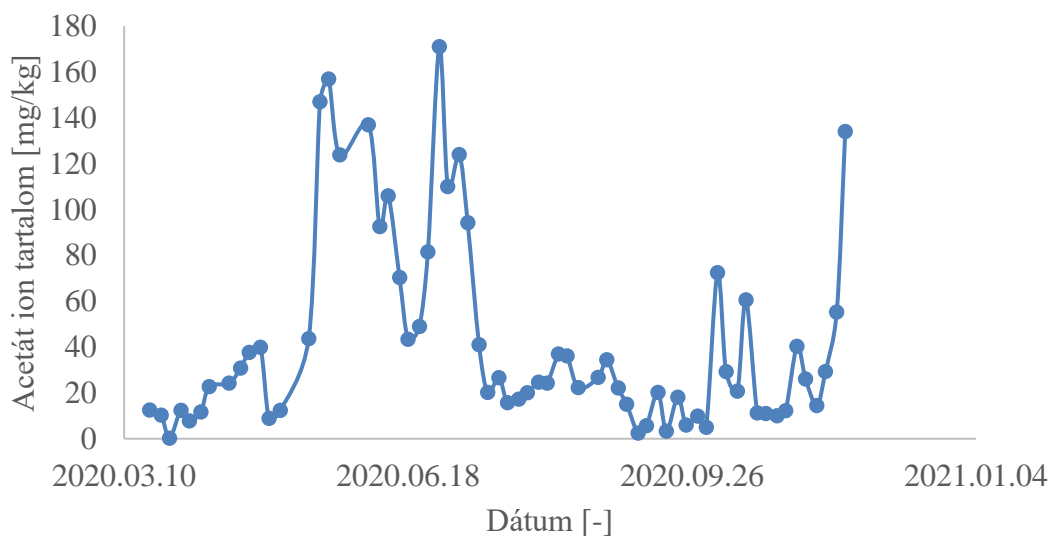
A kőolajban vízoldható sók mellett megtalálható nem vízoldható klórvegyületek is, melyek általában szerves klór vegyületek. Az említett vegyülettípusok olajkitermelés során kerülnek a kőolajba, mint tisztító oldószerek és biocidok. Ilyen oldószer pl. a széntetraklorid, a triklór-etilén, perklór-etilén, melyeket lerakódások feloldására vagy berendezések tisztítására használtak [27].

A kolonna fejrendszerének korróziós kockázatát tovább növeli a nyers kőolajban lévő karbonsav-molekulák. A kitermelés során pH-beállítás és fémek eltávolítása céljából nyersolajhoz adagolt karbonsavak termikusan és hidrolitikusan bomlanak, adszorbeálódnak a fémfelületen és reagálnak az aktív fémfelület központokkal. A képződött  $\text{Fe}(\text{RCOO})_2$  korróziós termék jellemző tulajdonsága, hogy olajban jól oldódik, így a szabaddá váló fémfelület ismét korróziós támadásnak lesz kitéve [28-29].

Egy desztillációs kolonna refluxtartályából elfolyó víz acetát tartalma látható a **2.2. ábrán** 2020.03.19 és 2020.11.26 között. A vizsgált időtartamban a finomító a bedolgozott kőolaj típusát folyamatosan változtatta és az elfolyó víz acetát tartalma 42,6 ppm volt. Rozsdamentes acéllal végzett vizsgálatokban a korróziósebesség számottevő volt, már 30 ppm ecetsavat tartalmazó oldatban is [29].

A különböző típusú ciklopentil- és ciklohexil-karbonsav vegyületeket gyűjtőnéven nafténsavaknak nevezik, melyek korróziós kockázata magas hőmérsékleten (270-280 °C) szerves folyadék fázisban nagy [30].

A felsoroltakon kívül kiemelkedő szerepű korróziós ágensek a különböző formában előforduló szulfidok, főként a hidrogén-szulfid. A hidrogén-szulfid a kőolajban alapvetően jelen van, de termikus bomlás során is nagyobb mennyiségben keletkezhet. Klorid-ionok jelenléte a kén-hidrogén hatását nagymértékben növeli, mert a korróziós folyamatban a felületen kialakult fém-szulfid védőréteget a hidrogén-klorid vízoldható vas-kloriddá alakítja és a fémfelület ismét szabaddá válik [31].



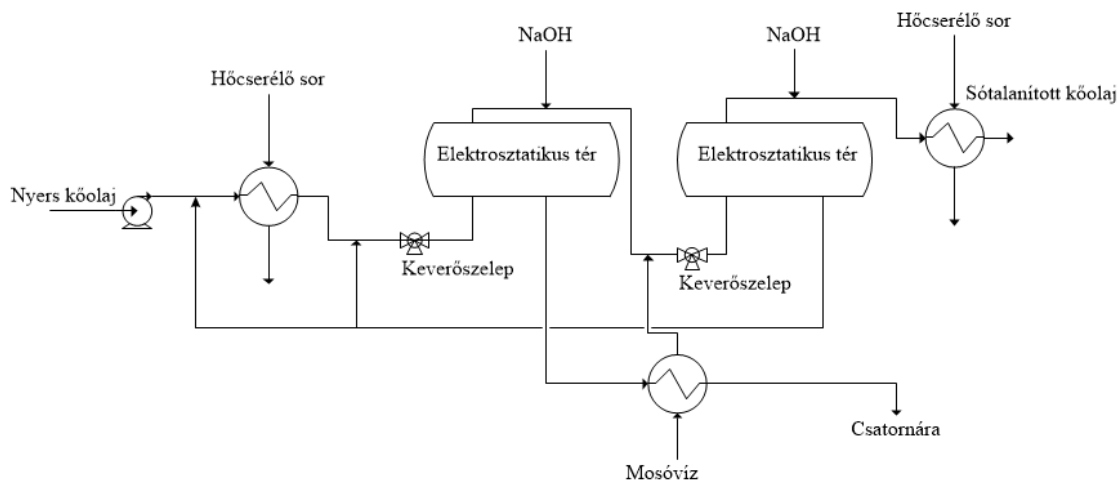
**2.2. ábra.** Egy finomítói desztillációs kolonna reflux tartályából elfolyó víz acetát tartalma 2020.03.19-2020.11.26 között.

### 2.2.3 Korrózióvédelem a kőolaj desztillációs üzemben

A kőolaj desztillációs üzemben lejátszódó, fent említett korróziós folyamatok ellen jelent védelmet a sómentesítés és a vegyszeres kezelés [26].

#### 2.2.3.1 Sómentesítés

Az oldott só- és savtartalom okozta károkkal szemben a sómentesítés az első védőbástya [32]. Egy kétlépcsős sómentesítő technológia folyamatábráját mutatom be a **2.3. ábrán** [32-33]. A belépő nyersolajba felmelegítés előtt vizet adagolnak, majd 2 egymással sorba kapcsolt elektródával felszerelt ülepítő tartályba vezetik a kőolajat hőcserélő soron és keverőszelepen keresztül. A friss ipari víz a második sómentesítő előtt kerül beadagolásra és a második sómentesítő elfolyó vizét adagolják a nyers kőolajhoz. A kiülepített víz az első szeparációs tartályból kerül elvezetésre. A technológia felbontható két fő részre, az emulzióképzésre és bontásra [33].



**2.3. ábra** Sómentesítő technológia

Az emulzióképzés során, vizet kevernek a kőolajhoz [32]. Keverésre leghatékonyabb a statikus keverő használata. Működése azon alapszik, hogy egy cső belsejében lemezekkel olyan áramlásprofil alakítanak ki, ami a vízcseppeket diszpergálja a folytonos olaj közegben. A technológia hatékonyság a vízcseppek átmérőjétől függ, mely a keverő nyomásesésével szabályozható. Ha a nyomásesés alacsony, akkor nagy cseppek képződnek és kevés só vonható ki a kőolajból, mert kisebb az anyagátadó felület. Ezzel szemben, ha a nyomásesés nagy, akkor túlságosan kicsi a vízcseppek mérete az emulzióban, így a képződött emulzió túl stabil [33].

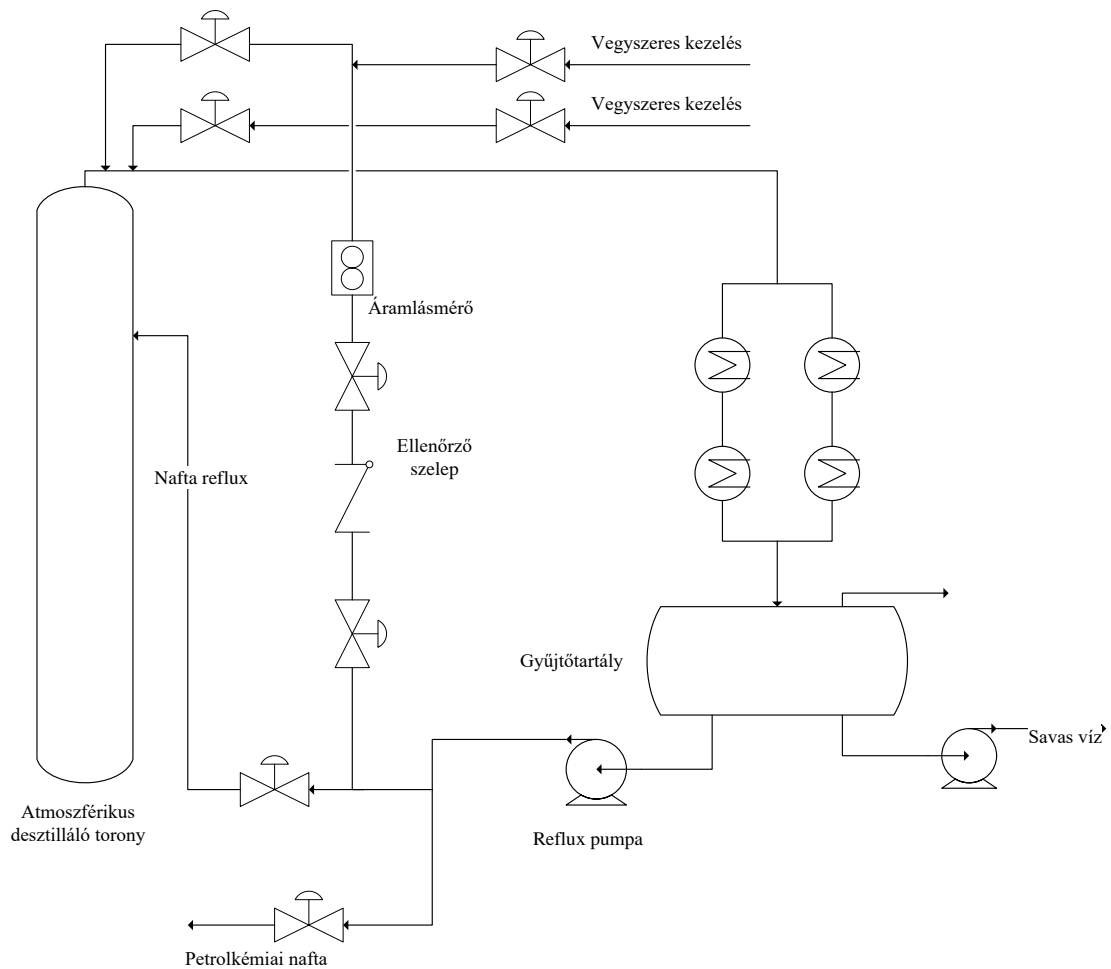
Az emulzióban folytonos közeg a kőolaj, a diszpergált fázis a víz. Az emulzióbontás során cél a víz kiülepítése, mely a kőolaj és a víz sűrűségkülönbségén alapszik. Könnyű nyersolajok esetén nagy a sűrűségkülönbség, így gyorsabban kiülepszik a víz, míg egy nehéz kőolajnál a hajtóerő kisebb lesz [34-35]. A hatás fokozható a hőmérsékletemeléssel és elektrosztatikus tér alkalmazásával. Az elektromos erőter célja a vízcseppek átmérőjének növelése az ülepítés során. Két elektróda segítségével a poláris víz molekulák mozgásra kényszerülnek, ütköznek egymással és nagyobb vízcseppek képződnek [34-35].

A sómentesítő technológia hatékonysága tovább növelhető emulzióbontó vegyszerek adagolásával (*II.1. ábra*) [36]. A vegyszer komplexet képez a vízcseppet emulzióban tartó természetes anionos felületaktív anyagokkal, beépülnek az irreverzibilis filmbe és gyengítik azt. Végeredményül csökken az emulzió stabilitása. Minél magasabb a koncentráció, annál gyorsabb a szeparáció, de a beadagolt vegyszer mennyiséget mérlegelni kell, mert ezek az anyagok nagyon drágák [36].

### 2.2.3.2 Kolonna fejrendszerének korróziós kezelése, korróziós inhibitorok

A technológia korróziós folyamatainak szabályozása vegyszerek adagolása nélkül elképzelhetetlen [21]. A kőolaj-finomítói desztillációs üzemek filmképző inhibitorokat és semlegesítő vegyszereket alkalmaznak korrózióvédelem céljából (**2.1. ábra**) [37]. Mind a semlegesítők, mind az inhibitorok többnyire az aminok vegyületcsoportjába tartozó molekulák [21]. A semlegesítők működésük során a nagy pufferkapacitásuknak köszönhetően a savakat só formájában közömbösítik. A korrozív közeg pH-ja így nő. A legtöbb esetben a kolonna fejrendszerének az ideális pH-tartománya 5,5 – 7 között van. Az ammónia olcsó és széles körben elérhető termék, de semlegesítőként alkalmazva hátránnyá válik, hogy kondenzálás során rendkívül illékony és ez csökkenti a semlegesítőszer határfokát. Fontos, hogy az alkalmazott semlegesítő vizes közegben jól oldódjon, viszont a további lerakódások elkerülése érdekében el kell kerülni a keletkezett só és a szénhidrogén elegyedését [38]. A semlegesítő szerek reakciójából keletkezett, kirkódásra hajlamos sók eltávolítására vizes mosást alkalmaznak [37-38]. A **2.4. ábrán** egy desztilláló kolonna fejrendszerének korrózió elleni kezelésére ajánlott technológia folyamatábrája látható [37].

Összetételük alapján megkülönböztetünk oxidáló és nem oxidáló komponenseket tartalmazó filmképző inhibitorokat [21, 39-40]. Az oxidáló ágens (pl. kromát) a fémfelület közelében redukálódva oxid vagy hidroxid formában védőréteget hoz létre a fémfelületen. Nem oxidáló ágens a benzoátok és a foszfátok. A komponens adszorpciós mechanizmus során, a fémfelületen megkötődve blokkolja a korróziós folyamatot [40]. A kőolajiparban jelentős arányban felhasznált inhibitorok ún. adszorpciós filmképző inhibitorok. A szerves amin tartalmú korróziós inhibitorok heteroatomjukon található elektronpárral kötődnek a fémfelület aktív helyeihez és gátolják a fémfelületen zajló korróziós folyamatokat [39]. További védőhatást eredményez a szerves vegyületben található hosszú szénlánc azon tulajdonsága, hogy a fémfelülettel nem lép reakcióba, így ennek hidrofób jellegéből adódóan az inhibitor képes a közegben lévő vízmolekulák és agresszív ionok taszítására is [40].



2.4. ábra. Ajánlott technológia desztillációs kolonna korrózió elleni védelmére [37]

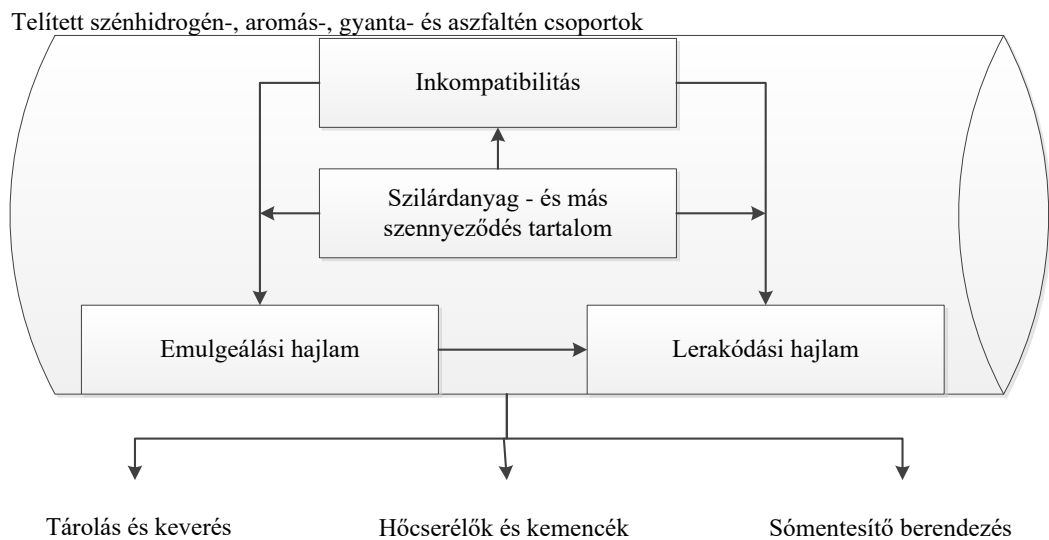
### 2.3 Korróziós vizsgálati módszerek a kőolajiparban

A sikeres finomítói korróziós menedzsmentnek része a megbízható korróziós monitoring rendszerek üzemeltetése. A kőolaj megfelelő minősítése és a korróziós vizsgálati módszerek biztosítják a korrózió pillanatnyi állapotának meghatározását és az említett korrózióvédelmi technikák optimalizálását [41]. A megváltozott kőolajpiaci helyzetben az ismert rutin eljárások rendszeres alkalmazása mellett fejlesztésre és olyan technikák bevonására is szükség van, melyek több információt szolgáltatnak a desztillációs egységben megjelenő korróziós folyamatokról.

#### 2.3.1 Kőolaj minősítésére szolgáló analitikai módszerek

A kőolaj különféle szénhidrogének és szennyeződések keveréke [42]. A folyadék viselkedési jellemzőit a telített szénhidrogén-, az aromások -, a gyanta -, az aszfalten

csoporthoz közötti összetett kölcsönhatások, valamint a szilárd anyag – és más szennyezések (pl. fémtartalom, klórtartalom, savtartalom) jelenléte határozza meg [43]. A folyadék viselkedési jellemzőiből eredeztethető a kőolaj hatása a feldolgozásra [43-44]. A prediktív elemzéshez azonban a különböző polaritású és polarizálhatóságú vegyületsoporthoz, valamint a szennyezések mennyiségi meghatározása mellett szükség van kiegészítő, laboratóriumi szimulációs vizsgálatokra is. A feldolgozásra gyakorolt hatás a kőolaj három tulajdonságából eredeztethető: az inkompatibilitásból, az emulgeálási – és a lerakódási hajlamból. A feldolgozásra gyakorolt hatások közötti kapcsolatokat a **2.5. ábra** szemlélteti [44]. Az inkompatibilitás meghatározza, hogy bizonyos típusú, eredetű kőolaj önmagában vagy más nyersolajban lévő aszfalténeket, kolloid részecskéket milyen mértékben tudja diszpergálni [43]. A lerakódási hajlam definiálja a hőcserélő -, fűtő berendezéseken melegítés hatására végbemenő folyamatokat, míg az emulgeálási hajlam számszerűsíti, hogy az adott kőolajból származó emulzió mennyire áll ellen a demulzifikációnak a sómentesítő berendezésben [44].



**2.5. ábra.** Kőolaj feldolgozásra gyakorolt hatása

### 2.3.1.1 Inkompatibilitás

Aszfaltén vegyületek hetero- és fématomokat tartalmazó poliaromás molekulák. Az aszfaltén komponenseket a kőolajban a gyanta csoportok diszpergálják, míg a gyanta vegyületek az aromásokban oldódnak, de a telített szénhidrogénekben nem. Ez az egyensúly könnyen megzavarható telített szénhidrogén csoport hozzáadásával vagy az

aromás koncentráció csökkentésével, vagyis az egymással nem kompatibilis kőolajok keverésével [45]. A nem szabályozott kőolajkeverés az aszfaltén molekulák kicsapódásához vezet, mely a hőcserélő- és fűtőberendezéseken a leggyakoribb lerakódás termék. A különböző típusú olajok kompatibilitása az ún. olaj kompatibilitási modellel határozható meg [45-46].

### **2.3.1.2 Lerakódási hajlam**

A finomítói hőcserélő berendezéseken a lerakódások két fő típusra oszthatók: szervetlen és szerves típusúra. A hőátadás hatékonyságát csökkentő kiülepedési folyamat a két típusban eltérő. Melegítés hatására az olaj viszkozitása csökken és a megváltozott hidraulikai viszonyok miatt a nyersolajban lévő szervetlen szilárd szennyeződések (pl. iszap, homok, korróziós termék, stb.) a hőcserélő falára kiülepsznek. Szerves típusú lerakódás a kőolaj inkompatibilitása miatt kivált komponensek (pl. aszfaltén, telített szénhidrogének) kiülepedése [47]. A szennyeződési mechanizmus azonosítása a kőolaj vegyületsorozatjainak és a szilárd szennyeződés tartalmának mérése mellett az üzem termikus viszonyainak szimulálását is igényli [47-48].

### **2.3.1.3 Emulgeálási hajlam, a kőolaj klórtartalmának mérésére szolgáló analitikai módszerek**

A kőolaj emulgeálási hajlamának feldolgozásra gyakorolt hatását a 2.1.3.1 fejezet részletesen bemutatja. A sómentesítés hatékonyságának meghatározásához alkalmazott analitikai eljárás a bottle-teszt és a sómentesítőből kilépő anyagáramok szervetlen klorid- és szerves klór tartalmának mérése [32,36]. A bottle-teszt feldolgozás előtt az emulzióbontó vegyszer hatékonyságát teszteli az adott típusú kőolaj feldolgozása előtt [32]. A sómentesített kőolaj klórtartalmának mérése az üzemi berendezés hatékonyságának folyamatos követésére szolgál és a desztillációs torony vegyszeres kezelés tervezésének az alapját biztosítja [36].

A kőolaj klórtartalmának mérésére léteznek szabványos vizsgálati módszerek [49]. Egyes módszerek a kőolajból kiextrahált sók mennyiségének meghatározásán alapszanak, míg más eljárás a kőolaj oldószerrel alkotott elegyének méri a vezetőképességét. A szabványos vizsgálati módszerek nem biztosítanak megbízható eredményeket [49]. Probléma, hogy nehéz meghatározni a kalibrálásához használt etalonok megfelelő összetételét, a folyadék-folyadék extrakció eredménye erősen függ az



extraháló szer és a minta érintkeztetésétől, továbbá a módszerek nem univerzálisak minden típusú kőolajra [49]. A felsorolt okok miatt, egyre elterjedtebben alkalmazzák kőolaj klórtartalmának mérésére az ASTM D7536 mérési módszert, habár az eljárás aromások klórtartalmának meghatározását írja le röntgenfluoreszcens spektrometriát (XRF) alkalmazva. Azonban ez a mérési módszer is bizonytalan, mert mérés közben a kőolajban lévő részecskék kiülednek. Annak érdekében, hogy az ebből eredő mérési hibát kiküszöböljék az iparban a mérőcellán a mintát mérés során folyamatosan áramoltatják [49].

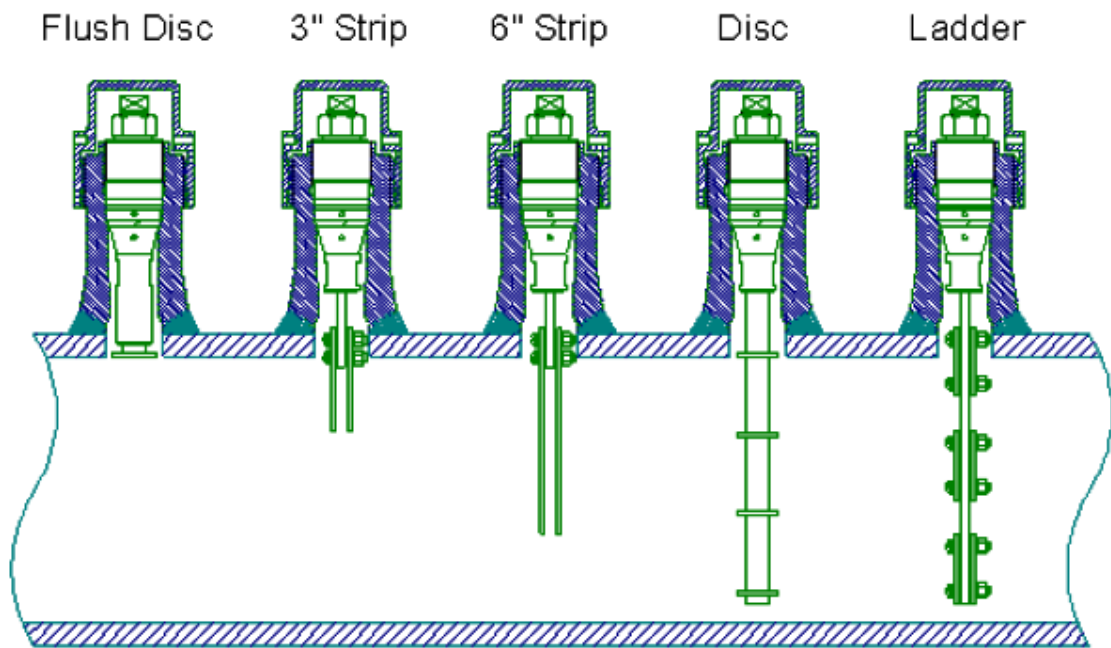
### 2.3.2 Korróziós vizsgálati módszerek

A korrózió mértékének meghatározása laboratóriumban

- szemmel való kiértékelés,
- tömegváltozás mérése,
- a korróziós közeg kémiai analízise,
- gázfejlődés/fogyasztás mérés,
- termikus vizsgálatok,
- elektromos ellenállás változás mérése,
- elektródpotenciál mérése,
- áramerősség mérése

alapján történhet. A leggyakrabban a tömegváltozás mérése, az elektródpotenciál- és áramerősség mérése használt [24].

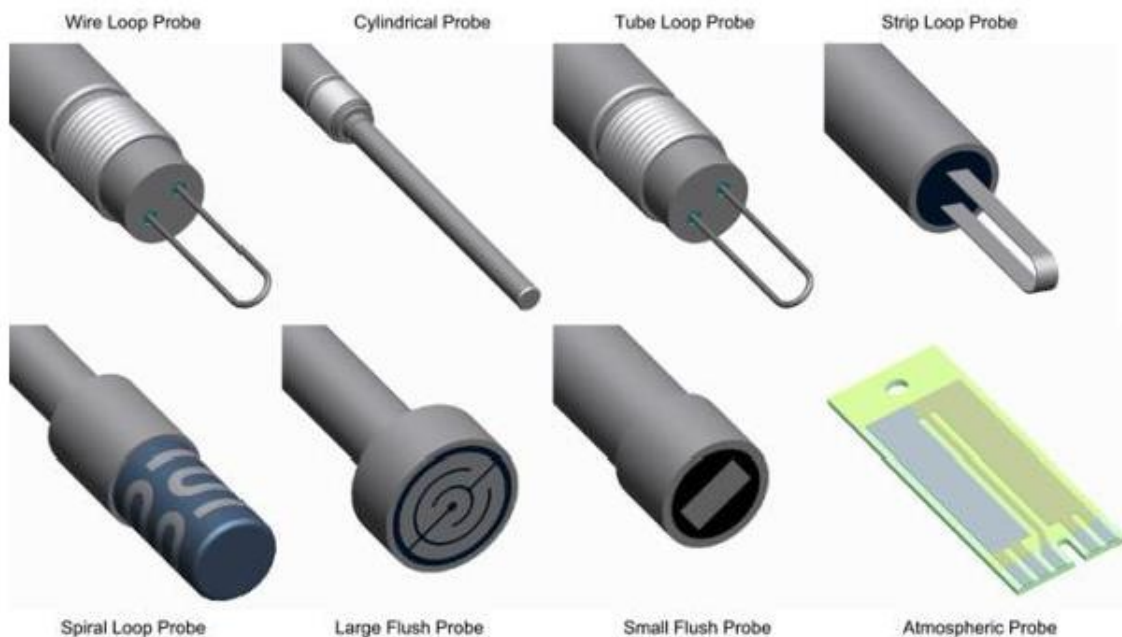
Iparban a tömegváltozás mérése és a korróziósebesség meghatározása elektromos ellenállás (E/R) mérésével terjedt el széles körben. Üzemben a tömegváltozás méréséhez próbatesteket használnak, amiket „korróziós szondákban” helyeznek el. [24]. A szondákat a próbatestek száma, alakja és elrendezése, valamint a rendszerbe való behelyezés és kivétel módja alapján tervezik meg. A próbatestek tömegének változásának a mérése a szondák rendszerből való eltávolítása után laboratóriumban történik. Olaj- és gáziparban gyakran alkalmaznak korróziós szondákat nagynyomású rendszerekkel, így lehetővé válik a szonda behelyezése és eltávolítása több száz bar nyomásig.[24]. Egy visszanyerhető próbatesttartó vázlatos rajza látható a **2.7. ábrán** [11].



**2.7. ábra.** Visszanyerhető kupontartók [11]

A visszanyerhető szondákat egy záródugóra szerelik fel, mely behelyezhető vagy eltávolítható a rendszerből egy speciális szervizszelep és a visszahúzó szerszám segítségével. A korróziós szondákat a NACE MR-0175 szabvány követelményeinek való megfelelés céljából AISI 316L rozsdamentes acélból készítik [11, 24].

A korróziósebesség meghatározása ellenállás mérésével egy elterjedt módszer az iparban, mert bármilyen korrozív közegben alkalmazható. A módszer elve, hogy ha egy fémnek vagy ötvözetnek korrózió miatt csökken a keresztmetszete, akkor a csökkenéssel arányos az elem elektromos ellenállásának a növekedése. A vizsgálati módszer kivitelezése két elemmel történik. Az egyik szabadon ki van téve korrozív folyadéknak, a másik elszigetelve található a szonda belsejében, a hőmérséklet változás hatásának kompenzálása céljából. A korrozív közegbe helyezett szonda lehetséges kivitelezéseit mutatja be a **2.8. ábra** [11].



2.8. ábra. Leggyakoribb E/R szondás érzékelő típusok [11]

## 2.4 Radioanalitikai módszerek

A radioaktivitás ipari felhasználásának alapja, hogy a sugárzást energiaforrásként felhasználva bizonyos kémiai, fizikai és biológiai változásokat idéznek elő vagy nyomjelzőként, zárt sugárforrásként fizikai jelek mérésével figyelnek meg tulajdonságokat [50].

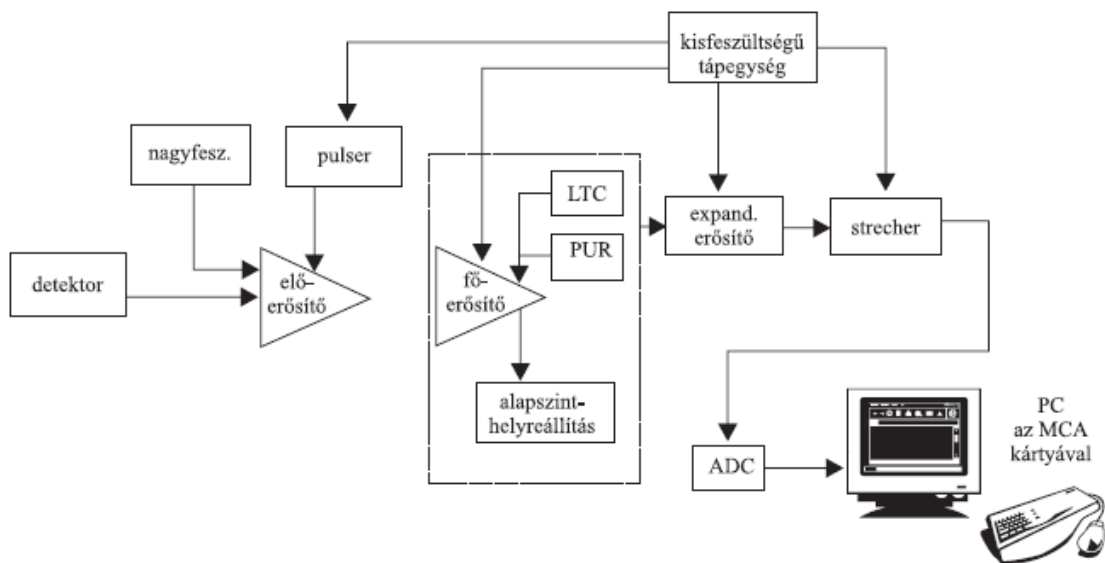
### 2.4.1 Neutron Aktivációs Analízis

Az aktivációs analízis nagy érzékenységű ppm-ppb koncentrációtartományban is megbízhatóan alkalmas műszeres analitikai módszer, ezért számos esetben alkalmazzák rutinszerű eljárások szabványosítására is [50]. A módszer lényege, hogy magreakció segítségével ad információt a vizsgált anyag minőségi és mennyiségi elemösszetételéről [50-52]. A neutron a vizsgált anyagban az atommagok egy részét átalakítja ( $n,\gamma$ ) és a keletkező termékek karakterisztikus tulajdonságait vizsgálva (gamma-sugárzás) végezhető el a mennyiségi, minőségi analízis. A magreakciót követő vizsgálat történhet késleltetett (konszekutív) és egyidejű (prompt) módszerrel [51]. A leggyakrabban alkalmazott konszekutív módszer lépései a minta előkészítése, a radioaktív izotóp létrehozása, szükség esetén a radioaktív elemek szétválasztása és az aktivitás mérése [51]. Kémiai szeparációra csak abban az esetben van szükség, ha a mintában több olyan elem van, amelyből hasonló energiájú sugárzást kibocsátó radioaktív izotóp keletkezhet, vagy

ha a mintában megtalálhatóak olyan elemek, amelyek sugárzása elfedi a vizsgált elem sugárzását [52]. A neutron aktivációs analízis legkorszerűbb módszere a komparátor módszer. Elve, hogy kísérletileg meghatározzák az analizálandó elemek és a komparátor elem ( $n,\gamma$ ) reakcióterméki analitikai  $\gamma$ -vonalai fajlagos számlálási sebességének viszonyát [50].

### 2.4.1.1 Gamma-spektrometria

Egy  $\gamma$ -spektrométer blokkvázlata látható a **2.6. ábrán** [53]. Detektorként a berendezésben NaI(Tl) kristállyal ellátott szcintillációs detektort vagy HPGe félvezető detektort alkalmaznak. A szcintillációs detektorban a gamma foton kölcsönhatásba lép a szcintillátor anyagával, az energia átadódik a kristálynak és a legerjesztődés fénykibocsátással jár [54]. Félvezető detektorban pedig az ionizáló sugárzás keltett töltések a kristályra kapcsolt elektromos tér hatására az ellentétes töltésű pólusok felé vándorolnak.



**2.6. ábra.** Gamma-spektrométer blokkvázlata [53]

Tehát a szcintillációs detektorokban a kibocsátott fotonok számából, míg félvezető detektorokban a töltésekből következtetnek a detektált sugárzás energiájára. Félvezető detektorok alkalmazása abban az esetben javasolt, ha a mérendő minta sok izotópot tartalmaz. A jelfeldolgozó rendszer függ a detektor típusától, ugyanis eltérőek a

rendszerrel szembeni követelmények, az alkalmazott csatornaszám és a tápfeszültség feladata [53-55].

A  $\gamma$ -spektrometriai méréseknél a minta előkészítése nem jelent különösebb nehézséget, csak a minta homogenitását kell biztosítani [54]. A mérés menete az energia kalibrációból, ismert aktivitású és adott geometriájú etalon segítségével a hatások meghatározásából, majd végül a spektrum felvételéből, kiértékeléséből áll. A spektrumok kiértékelését a spektrométerek szoftverek segítségével végzik. A kiértékelő programot befolyásolja a detektor fajtája, de mindegyik szoftvernek működése a csúcskeresésből, az energia meghatározásból, az izotópazonosításból, a csúcsterület meghatározásából és az aktivitásszámításból áll. A spektrum a Gauss-formájú csúcsok keresésére leggyakrabban a deriválásos technikát alkalmazzák. A módszer azt a matematika állítást használja ki, hogy a görbe második deriváltjának minimuma van a csúcs centroidnál. Ha a spektrumban multipllett csúcsok vannak a közeli  $\gamma$ -energiák miatt, akkor szükség van félértékszélesség-energia függvényre is, mely a csúcs félmagasságában mért szélessége keV-ben. Ismert energiájú csúcsok alapján azonosítható az izotóp táblázat segítségével. A kvantitatív analízishez szükséges a nettó csúcsterületek meghatározása, melyből számolható a mintában lévő izotópok aktivitása vagy aktivitáskoncentrációja a korábban már meghatározott hatások figyelembevételével [53-55]. A spektrum kiértékelésére leggyakrabban használt program a Hypermet, a SAMPO 90, az OMNIGAM, a System 100, a Maestro-II és a Genie PC [53].

#### **2.4.2 Radioizotópos nyomjelzés technika**

Az első izotópos nyomjelzéses technikával végzett elemző vizsgálatra körülbelül 50 évvel ezelőtt került sor [56]. Napjainkra a módszer széles körűen elterjedt és továbbra is folyamatosan terjeszkedik. Az elterjedés oka, hogy a módszerrel olyan információkat szerezhetünk meg a vizsgált rendszerről a folyamat megzavarása nélkül, amit hagyományos (nem-radiológiai) eljárásokkal a legtöbb esetben nem, vagy csak kevésbé specifikus módon határozható meg [56-58]. Izotópos nyomjelzéses technikának lényege, hogy a vizsgált közegbe egy elem izotópját építjük be anélkül, hogy a közeg szerkezete, kémiai tulajdonságai alig változik. A nyomjelzéses kísérlettel így csak minimális mértékben avatkozunk be az egyébként nem érzékelhető folyamatba, miközben mérhetővé tesszük azt [56-58].

Szerves sav okozta korrózió folyamatának és a védelem hatékonyságának elemzésére a  $^{14}\text{C}$  izotópos nyomjelző technika alkalmas. A  $^{14}\text{C}$  izotóp  $\beta^-$  bomlási folyamata a (2.3)-as egyenletben olvasható. Az izotóp felezési ideje 5730 év [59].



#### 2.4.2.1 Folyadékszintillációs mérés technika (LSC)

A  $\beta^-$  bomlási folyamatban egy elektron és egy antineutrínó keletkezik [53]. A két részecske között a gerjesztési energia eloszlik így a  $\beta^-$ -részecske energiája változhat egy maximális érték alatt. Ebből adódóan a  $\beta^-$ -spektroszkópia jellegzetessége, hogy a spektrum nem diszkrét hanem folytonos.  $\beta^-$ -sugárzás detektálásra alkalmazható gáztöltésű detektor, ha a feladat csak az aktivitás mérése, illetve bizonyos esetekben  $\beta^-$ -spektroszkópiái mérőrendszert működtetnek Si/Li félvezető detektorokkal, de az esetek többségében az LSC az alkalmas mérés technika [53,59-60].

A méréshez szcintillációs koktélokot használnak, melyek szcintillátorból, oldószerből, emulgeátorból és egyéb adalékokból állnak [53]. A szcintillátorok fenil-oxazol gyűrűket tartalmazó aromás molekulák és a sugárzás energiáját alakítják át fény fotonokká. A keletkező foton hullámhossza a kék és az ultraibolya fény tartományába esik. Az energiaátalakítás több lépésben történik. Az ionizáló sugárzás kölcsönhatásba lép az oldószer molekulával, és az adja át az energiáját a szcintillátor molekulának. A szcintillátor kötő elektronjai így magasabb energianívóra kerülnek és visszatérnek alapállapotba, miközben fluoreszcenciás foton keletkezik. Az oldószer molekula további feladata az oldhatóság biztosítása. A koktél vizes, savas és lúgos oldatok felvevő képességének növelése miatt tartalmaz emulgeáló szereket [59-60].

A keletkezett fotonok a fotokatódon elektronokat idéznek elő, amit a sokszorozón felerősítve áramként detektálunk. A folyadékszintillációs berendezésekben két fotoelektron sokszorozót telepítenek koincidencia kapcsolatban. A két detektorból származó jelet egy összegző áramkör egyesíti és a jel a sokcsatornás analízátor bemenetére jut.  $^{14}\text{C}$  izotóp meghatározására 2-3 csatorna elegendő [60].

A fotonok keletkezése a minta és a koktél elegyében történik, ezért a mérési eredményeket nagyban befolyásolja a minta összetétele [53]. Ezt a mérés technikára jellemző sajátosságot kioltásnak nevezik. A kioltás két mechanizmus, kémiai- és színtkioltás szerint történhet. Kémiai kioltás esetén valamely komponens a szcintillátorral

lép kölcsönhatásba és befolyásolja a fotonok képződését. Ebben az esetben az össz. impulzusszám nem változik, de az energiaspektrum a kisebb energiájú tartomány felé eltolódik. Színkioltás akkor lép fel, ha csökken a fotókatódra jutó fotonok száma a minta színes komponensének abszorpciója miatt. Ez esetben az össz. impulzusszám is csökken. A kioltás mértékének meghatározása és a korrekció külső standard sugárforrás felhasználásával történik [53,59].

Kis aktivitások mérésére és érzékenység növelésére a mérés technikában háttér csökkentésére szolgáló módszereket használnak [60]. A háttér impulzus származhat nagy energiájú sugárzás (kozmosz, szennyező komponens) és a köztel kölcsönhatásából vagy a nagyenergiájú kozmosz sugárzás, valamint a mintatartó üveglakának kölcsönhatásából. Az előbbi kioltható háttérnek, míg az utóbbit nem kioltható háttérnek nevezik. Háttér csökkentésére alkalmas eljárás az ólomárnyékolás, antikoincidenziába kapcsolt védő detektor, zajcsökkentés elektronikus úton, a mérési tartomány optimalizálása és a kis természetes aktivitású eszközök alkalmazása [53].

Mind nyomjelzett, környezeti vagy nukleáris eredetű minta  $^{14}\text{C}$  izotóp mérésére leggyakrabban LSC-t használnak [53, 59-60]. Kis háttérű berendezésekben olyan érzékenység és pontosság érhető el, hogy régészeti leletek korát képesek meghatározni  $^{14}\text{C}$  izotóp aktivitásának mérésével. A mérés technikában általában a minták szerves anyag tartalmát égetéssel  $\text{CO}_2$ -á alakítják, amit vagy abszorbeálnak vagy benzol szintézishez felhasználják [59].

### 3 Kísérleti rész

Doktori dolgozatom célja az üzleti fenntarthatóság érdekében a folyamatosan változó, új nagy só- és savtartalmú kőolajok feldolgozásának támogatása.

A kutatáshoz felhasznált kőolajok elemzését követően radioanalitikai módszerek bevonásával értékeltem a kőolaj fő korróziós ágensének (szervetlen klorid-, és szerves klórtartalom) mennyiségi meghatározására szolgáló analitikai módszereket és a korróziós inhibitorok hatékonyságát. Radioanalitikai módszerek vizsgálataimban a Neutron Aktivációs Analízist (NAA) és a radioizotópos nyomjelző technikát alkalmaztam. Az aktivációs analízis célja volt a kőolaj klórtartalmának mérésére használt laboratóriumi technikák értékelése, míg a korróziós inhibitorok szerves savakkal szembeni ellenálló képességének meghatározása izotópos nyomjelzéssel történt. Vizsgálatok előtt a kőolaj jellemzése az összetétel meghatározásával és saját fejlesztésű laboratóriumi módszerekkel a kőolaj feldolgozásra gyakorolt hatásának a mérésével történt.

A vizsgálataimhoz 5 különböző forrásból származó kőolajat használtam fel és a kőolajmintákat minden mérés előtt 40 °C hőmérsékleten, egy órán keresztül 1000 rpm fordulatszámon homogenizáltam.

#### 3.1 Kőolaj összetételének meghatározása

A kőolajok desztillációs görbét, API sűrűségét, sav - (Total Acid Number – TAN), víz -, aszfalten - és szilárd szennyeződés tartalmát határoztam meg szabványos módszerekkel.

##### 3.1.1 ASTM D7096 – Forrásponttartomány-eloszlás meghatározása gázkromatográfiával

Az ASTM D7096 módszerrel 280 °C forráspontú frakcióig határozható meg a kőolaj forráspont-tartomány szerinti eloszlása. A módszer alapja a gázkromatográfiás elválasztás technika. A készülék mintatartóból, láng ionizációs detektorból, automata osztott befecskendező rendszerből és automatikus nyomás-hőmérséklet szabályzókból áll. A vizsgálathoz 2 ml mintát mértem be. A mérés körülményeit az alábbi táblázatban foglaltam össze. A szétválasztás a retención alapult és a méréshez Zebron ZB-WAXplus (hosszúság 30m, átmérő 0.25 mm, fázis: 0.25 µm) oszlopot használtam fel.



### 3.1. táblázat. ASTM D7096 mérés körülményei

|                                  |         |
|----------------------------------|---------|
| Kolonna hőmérséklet (°C)         | 160-260 |
| Fűtési sebesség [°C/min]         |         |
| 160 °C - 210 °C                  | 15      |
| 210 °C - 240 °C                  | 4       |
| 240 °C - 260 °C                  | 10      |
| Kezdeti kolonna fejnnyomás [psi] | 14.9    |
| Megoszlási arány                 | 50:1    |

#### 3.1.2 ASTM D4052 – Folyadékok sűrűségének mérése

A kőolaj sűrűségének a méréséhez Anton Paar DMA 4200 M oszcilláló denzitométert használtam, melynek működése az ASTM D4052 szabványon alapszik. A készülék mérőcelláját buborékmentesen feltöltöttem kb. 40 ml mintával egy fecskendő segítségével, majd indítottam a készülék mérőprogramját. A sűrűség értékeket a mérés végeztével leolvastam a készülékről.

#### 3.1.3 ASTM D664 – Petrolkémiai termékek savszámának meghatározása

Kőolaj savtartalmának meghatározására szolgál az ASTM D664 szabvány. A módszer elve, hogy a kőolajat toluol, propán-2-ol és víz elegyében kell feloldani, majd kálium-hidroxid oldattal potenciometrikusan titrálni. A méréseimhez kombinált elektródával felszerelt Metrohm TAB/TAN automata analizátort használtam. A kőolaj savtartalmát a titráló oldat fogyásából a berendezés vezérlő szoftverje automata számolta.

#### 3.1.4 ASTM D4807 – Membránszűréssel ülepedés vizsgálata kőolajban

Az ASTM D4807 szabvány kőolaj szilárd szennyeződés tartalmának meghatározását definiálja. A szabvány leírása alapján 10 gramm kőolajmintát 100 ml 90 °C-os toluollal hígítottam és az elegyet előre lemért 0,45 µm átmérőjű membránszűrőn keresztül szűrtem. A szűrőpapír tömegét szárítást követően ismét lemértem, majd a szilárd szennyeződés tartalmát a szűrőpapír tömegének a változásából számoltam.

### **3.1.5 MSZ EN 459-84**

Kőolaj aszfaltén tartalmának meghatározásához 0,5 – 0,6 gramm kőolajhoz grammonként 10 cm<sup>3</sup> n-heptánt öntöttem és az elegyet előre lemért tömegű membránszűrőn vákuumszivattyú segítségével szűrtem. Szűrés közben a szűrőpapírt n-heptánnal mostam át tisztítás céljából. A szűrőpapírt tömegállandóságig szárítottam, majd ismét lemértem a tömegét. Az aszfaltén mennyiséget a tömegváltozásból határoztam meg.

### **3.1.6 MSZ EN ISO 9029:1990**

A módszer elve, hogy a kőolajmintát vízzel nem elegyedő oldószerrel visszafolyó hűtő alkalmazásával melegítettem. A mérés elején 100 gramm kőolajmintát mértem be desztilláló lombikba, majd az elegyet 400 ml-re hígítottam xilollal. A desztilláló lombikot forralni kezdtem és a keletkezett gőzöket vízzel kondenzáltattam vissza. A forralás addig tartott, míg a kondenzátumban a víz mennyisége állandósult.

## **3.2 Kőolaj feldolgozásra gyakorolt hatásának előrejelzése**

A vizsgálatokhoz használt kőolaj jellemzéséhez a minták összetételének meghatározása mellett, olyan laboratóriumi technikákat is alkalmaztam, melyekkel a kőolaj viselkedése számszerűsíthető a finomítói desztilláló egység üzemi körülményei között. A kőolajok inkompatibilitásának meghatározására az ún. kompatibilitási modellt használtam fel, a lerakódási – és emulgeálási hajlamának számszerűsítésére egyedi laboratóriumi módszereket fejlesztettem ki.

### **3.2.1 Inkompatibilitás – Kompatibilitási modell**

Az olaj kompatibilitási modell két oldhatósági paraméter, az oldhatatlansági szám (IN) és a oldhatósági keverés szám (SBN) meghatározásán alapszik. A két paraméter meghatározására két mérés elvégzése szükséges. Az első tesztben azt a minimális n-heptán térfogatot mérem, amely adott térfogatú olajhoz aszfaltén vegyületcsoport kicsapódása nélkül adható. Ezt követően, a második mérésben meghatározom a toluol oldószernek azt a minimális mennyiségét, amely szükséges a kőolaj-n-heptán keverékben a kicsapódott aszfaltén vegyületek feloldásához. Ha a fogyott toluol mennyiséget térfogatszázalékban ábrázolom a kőolaj:toluol-n-heptán keverék térfogatarányában, akkor az y-tengely metszéspontja az IN. Az SBN a következő képlet alapján számítható ki:

$$\text{SBN}=\text{IN} \left[ 1+\frac{\text{adagolt n-heptán mennyiség (ml)}}{\text{bemért kőolaj mennyiség (ml)}} \right] \quad (3.1)$$

Kőolajok keverésénél kritérium, hogy a keverék átlagos SBN-je nagyobb legyen, mint a keverékben lévő összes kőolajtípus közül bármelyik IN-je.

Az 5 különböző forrásból származó kőolajtípus keverésének elemzésére Porla GLX Step Analyzer készüléket használtam (**3.1. ábra**). Az analizátor automatikusan elvégzi az oldószer (toluol) és a paraffinos szénhidrogén (n-heptán) adagolását gyárilag beállított program szerint és az oldhatatlan aszfaltén vegyületeket optikai módon detektálja. A fény hullámhosszát úgy választottam meg, hogy elég érzékeny legyen kis koncentrációban is az aszfaltén részecskék észlelésére.



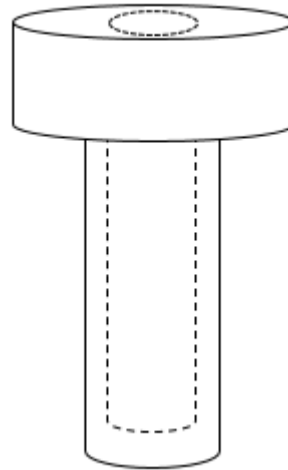
**3.1. ábra.** Porla GLX Step Analyzer

### 3.2.2 Lerakódási hajlam

A lerakódási hajlam számszerűsítésére egy nagy teljesítményű fűtőegységet terveztem. A fűtőegységet úgy alakítottam ki, hogy benne 8 db 100 ml térfogatú nyomástartó edény helyezhető el. A vizsgálóberendezés hőmérséklete a készülék vezérlőegységével szabályozható. A **3.2. ábra** a nyomástartó edényről készített fénykép és sematikus rajza.



**a,**



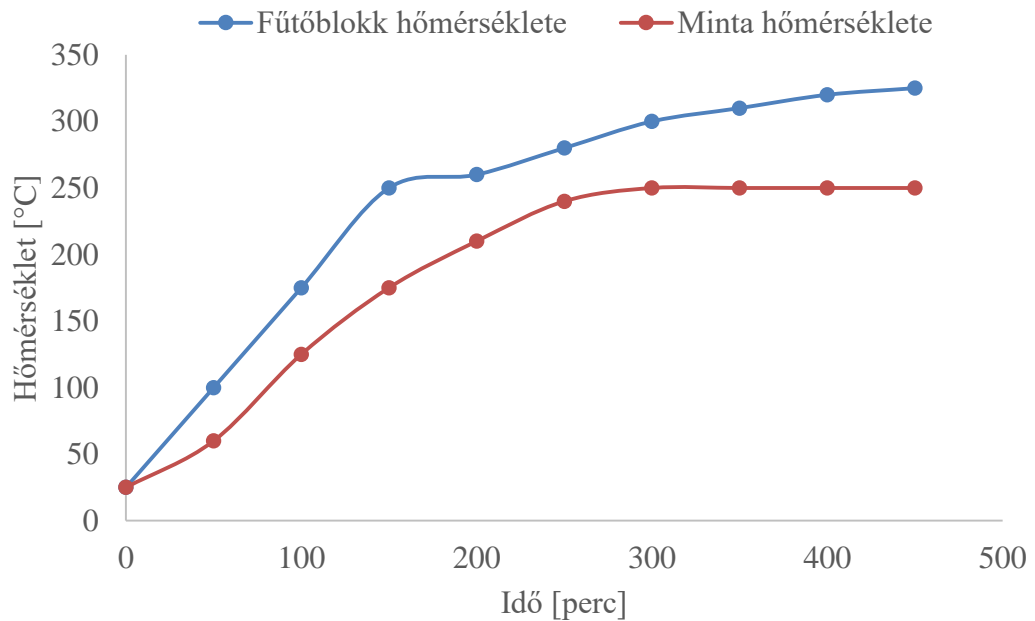
**b,**

**3.2. ábra.** Kőolaj lerakódási hajlamának vizsgálatára készített nyomástartó edény fényképe **(a)** és sematikus rajza **(b)**

A nyomástartó edényekbe 25 gr kőolajmintát mértem be és 48 órán át melegítettem 250 °C-on annak érdekében, hogy az olyan lerakódást okozó fizikai-kémiai mechanizmusok, mint az ülepedés, a korrózió és a szemcsekiválás végbe menjenek a vizsgálat során. Ezt követően a mintát 80 °C-ra lehűtöttem és vákuumban 0.7 μm pórusméretű, ismert tömegű membránszűrőn keresztül szűrtem. Az edény falát benzinnel mostam át és a szintén szűrtem az előzőhöz hasonló módon. A szűrőt szárítószekrényben szárítottam, majd ismét lemértem a tömegét. Melegítés hatására kivált részecskék mennyisége a (3.2) egyenlet alapján számítható. Az egyenletben  $m_1$  a tiszta – és  $m_2$  a szennyezett szűrő tömege [61].

$$S=1000 \frac{100(m_2-m_1)}{25} \quad (3.2)$$

A készülék fűtőegység szabályzójának a teszteléséhez 300 °C hőmérsékletet állítottam be a berendezés vezérlőpanelén és figyeltem a felfűtés sebességét valamint a bemért minta hőmérsékletét is a nyomástartó edényben. A tesztelés eredményeit a **3.3. ábrán** mutatom be. A minta és fűtőegység közti hőmérsékletkülönbséget a méréseim során figyelembe vettem.

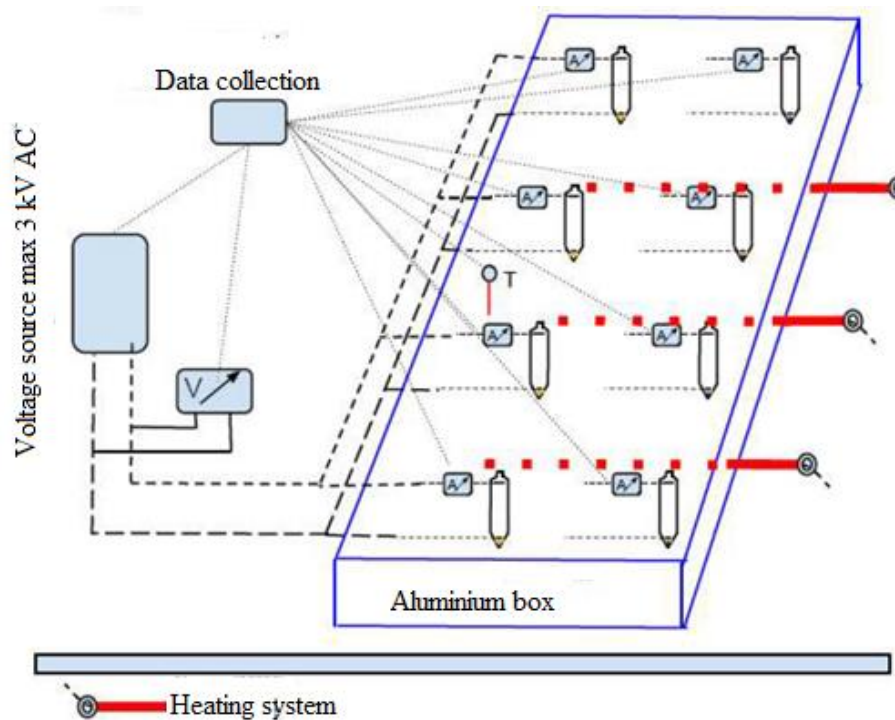


**3.3 ábra.** Lerakódási hajlam vizsgálatára készített berendezés felfűtési hőmérséklet görbéje.

### 3.2.3 Emulgeálási hajlam

A különböző forrásból származó kőolajok emulgeálási hajlamának jellemzésére megvalósított laboratóriumi vizsgáló eszköz a Bottle-teszten alapszik. A berendezés szimulálja az üzemi körülményeket és az adott típusú kőolajból képzett emulzió stabilitását adott idő alatt kivált víz mennyisége alapján határozta meg.

A módszer első lépéseként 950 ml kőolajat és 50 ml vizet ULTRA-TURRAX mixerrel keverttem 75 °C hőmérsékleten, 13500 rpm fordulatszámon 5 percig. A képzett emulzióból 80 ml-t ASTM D96 szabvány szerint készített csőbe töltöttem, majd megkezdtem a fázisok szeparálását az egyedi tervezésű szimulációs berendezésben. A készülék vázlatos ábrája és fényképe látható a **3.4. ábrán**.

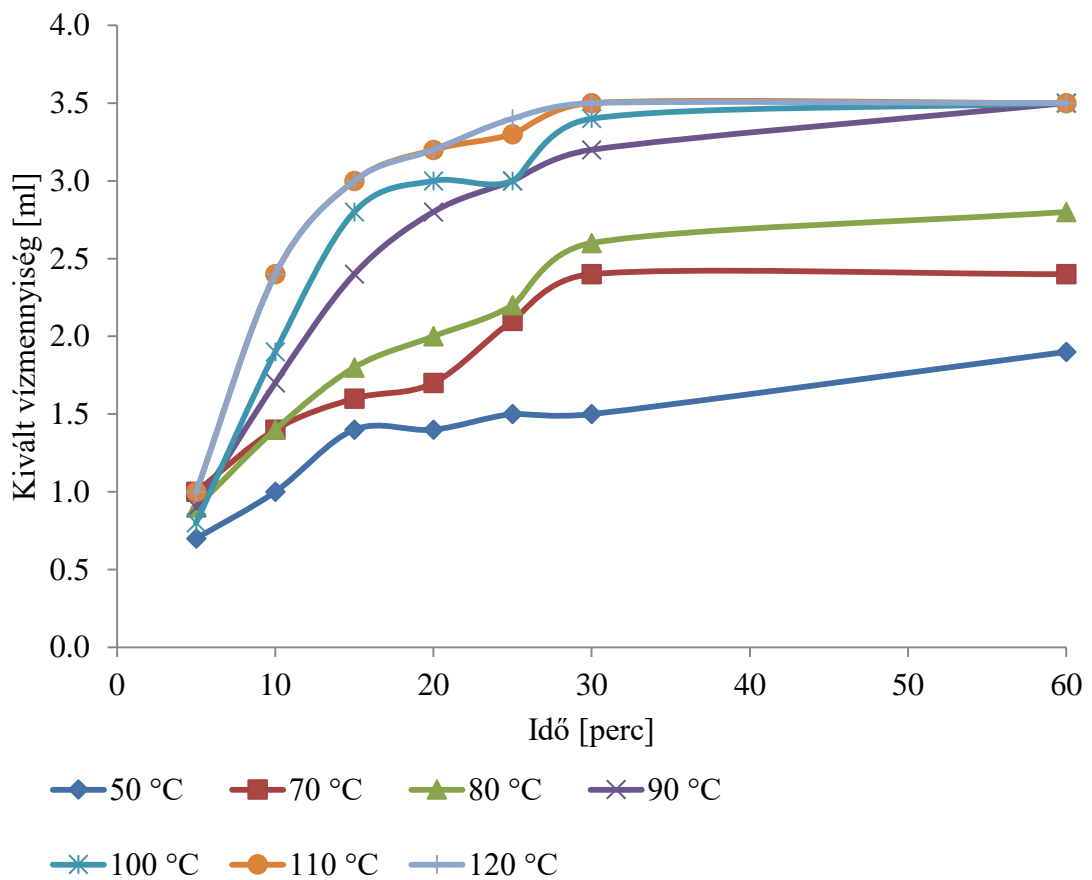


**3.4. ábra.** Laboratóriumi sómentesítő berendezés

A készülék egy termoblokkból, 8 transzformátorból és 1 toroid transzformátorból áll. Az emulziót tartalmazó csövek az alumínium termoblokkban helyezkednek el és a csövekben az elektromos tér a beépített transzformátorokkal szabályozható. A csövek és a toroid transzformátorok közötti kapcsolatot speciális kupakok biztosítják, két izolált elektródával. A termoblokk hőmérséklete a készülék vezérlőegységével állítható. A mérés során 110 °C-os hőmérsékletet és 2500 V elektromos feszültséget alkalmaztam, hogy szimuláljam az üzemi körülményeket. Egy vizsgálat 60 percig tartott és a kivált víz

mennyiségét 10 percenként rögzítettem a csövek falán feltüntetett skála segítségével (3.4 ábra).

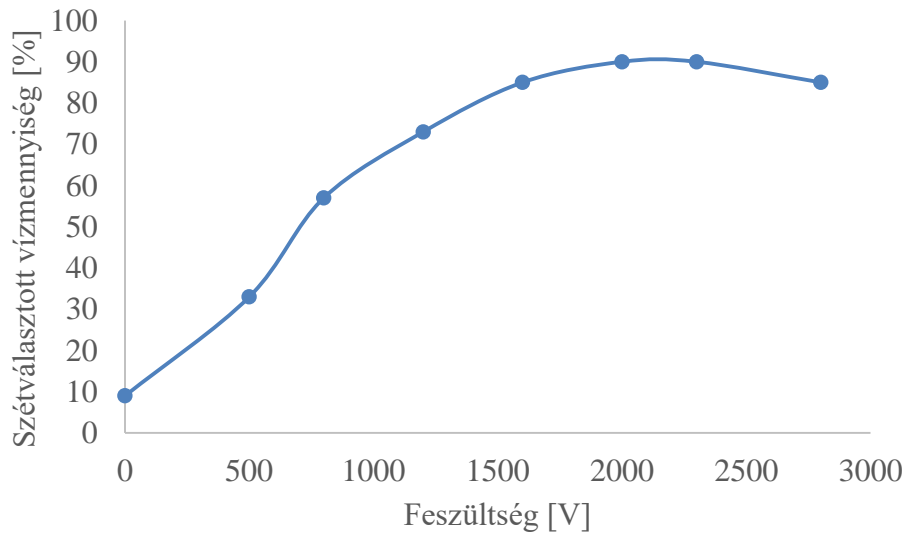
A berendezésben az emulzióbontás hőmérsékletfüggése látható a 3.5 ábrán. A készülék működésének teszteléséhez a vizsgálatot a fent leírt módon végeztem el egy típusú kőolajjal különböző hőmérsékleten. Az eredményeken látható, hogy a hőmérséklet növelésével nőtt a kivált vízmennyisége és a maximális szeparációt 110 °C vizsgálati hőmérsékleten mértem. Az ipari sómentesítő berendezések átlagos üzemi hőmérséklete 110 °C.



3.5. ábra. Az emulzióbontás hőmérsékletfüggése a laboratóriumi sómentesítő modell berendezésben

Az emulzióbontás feszültségfüggését a laboratóriumi sómentesítő modell készülékben a 3.6. ábrán mutatom be. A vizsgálatot az előzőhöz hasonló módon, a leírtak alapján végeztem el, de ez esetben a változó paraméter a feszültség volt és csak 60 perc elteltével olvastam le a skáláról az emulzióból kivált vízmennyiséget. Az eredményen látható, hogy

a feszültség növelésével nőtt a kivált vízmennyisége 2500 V-ig, de az elektromos erőtér nagyságának további növelésével csökkent az ülepedési hatások. A hatások csökkenésének oka, hogy nagy elektromos erőtér hatására az emulzióformájában lévő vízcseppek roncsolódnak és így az ülepedést meghatározó, cseppek között ható gravitációs erő is kisebb lesz.



**3.6. ábra.** A feszültség változtatásának hatása az ülepedésre a laboratóriumi sómentesítő berendezésben

### 3.3 Kőolaj klórtartalmának mérésére szolgáló analitikai módszerek

ASTM D4929 szabvány szerint a szerves klór tartalmát, ASTM D3230 alapján a szerves klorid koncentrációját, és az iparban egyre gyakrabban alkalmazott XRF mérés technikán alapuló módszerrel a szerves-, valamint a szerves klorid mennyiségét mértem 5 különböző típusú kőolajnak (A, B, C, D, E). Az 5 kőolajtípus közül kettő (D, E) össz. klór tartalmát neutron aktivációs analízissel is meghatároztam. A vizsgálati módszerek összehasonlítása a relatív szórás (%RSD) és a különböző analitikai módszerekkel mért átlageredmények szórásának a számolásán alapult. %RSD számolását az alábbi képlet mutatja be, ahol  $\bar{x}$  az átlag és  $\sigma$  a szórás. A szórás a (3.3) képlet szerint számoltam, melyben  $n$  a mérések száma és  $x$  a mérési eredmény.

$$\%RSD = 100 \cdot \frac{\sigma}{\bar{x}} \quad (3.2)$$



$$\sigma = \sqrt{\frac{(x_1 - \bar{x})^2 + (x_2 - \bar{x})^2 + \dots}{n-1}} \quad (3.3)$$

### 3.3.1 ASTM D4929 – Szerves klórtartalom meghatározása kőolajban

A nyersolaj mintákat 204 °C-ra melegítettem és ASTM D86 standard vizsgálati módszerrel desztilláltam. Az elválasztott benzinfrafrációt etanollal és vízzel mostam a hidrogén-szulfid és a szerves halogenidek (klorid) eltávolítása céljából. Ezt követően a mosott benzinfrafráció 0,1 g-ját 50 ml toluolba öntöttem és a keverékhez nátrium-bifenil-reagenst adtam, amíg az oldat színe kékes-zöld nem lett. A nátrium-bifenil reagens a szerves klór vegyületeket szerves kloridokká alakította át. Az oldatot a választótölcsérben 20 ml vízzel és 10 ml 5 g/dm<sup>3</sup> salétomsavval mostam. A szerves fázist bepárlással 20-30 ml-re csökkentettem, és a keverék szerves klorid tartalmát potenciometrikus titrálással mértem meg [62].

### 3.3.2 ASTM D3230 – Sótartalom mérése kőolajban

A módszer alkohol-kőolaj keverék vezetőképességén alapul. A méréshez 10 ml nyers kőolajat 50 ml xilollal ráztam 60 másodpercig, majd az oldatot 100 ml-re hígítottam 63 térfogat% butanolt, 37 térfogat% metanolt és 3 ml/l vizet tartalmazó oldószerrel. A keveréket a mérőkészülékbe öntöttem. A mérőberendezés potenciosztátból, mérőcellából és elektródából áll. A keverék klorid tartalmát a mért áramerősségből számítottam ki kalibrációs görbével, amelyet kereskedelmi forgalomban kapható standard oldattal határoztam meg [63].

### 3.3.3 Röntgenfluoreszcens spektrometria (XRF)

A kőolaj klórtartalmának meghatározására iparban egyre szélesebb körben alkalmazott XOS Clora 2 XP nevű készüléket használtam. A készülék általános elve megfelel az ASTM D7536 szabványnak, amely az aromás anyagok kloridjának standard vizsgálati módszere. Egy 50 ml-es műanyag fecskendő nyersolajjal töltöttem fel, és csatlakoztattam a készülék adagolórendszeréhez. A mérést a készülék vezérlőprogramja automatikusan szabályozta. A fecskendőben lévő mintát folyamatosan áramoltatta az adagolórendszer a mérőcellán és a klorid koncentrációt 0,473 nm hullámhosszon észlelt sugárzás intenzitásából számítottam ki. A számításokhoz kalibrációs görbét használtunk,

amelyet kereskedelmi forgalomban kapható standard oldattal határoztam meg. Az alkalmazott analitikai műszer a **3.7. ábrán** látható.



**3.7. ábra.** XOS Clora 2 XP klorid analízátor

### 3.3.4 Neutron Aktivációs Analízis (NAA)

A kőolajmintákat 1 ml-es fiolákba töltöttem, majd egy nagyobb 5 cm átmérőjű műanyag tartóba zártam. A minták tömege körülbelül 1 g volt, és 1:1 MW-os TRIGA Mark II reaktorral sugározták be a Texasi Egyetemen Austinban 500 kW teljesítménnyel 5 percig. A lejátszódott reakció a következő:  $^{37}\text{Cl} (n,\gamma) ^{38}\text{Cl}$ . Az izotóp felezési ideje 37 perc. Besugárzást követően a mintákat 15 percig állni hagyták és az aktivált klorid izotóp detektálására gamma-spektrométert használtak. A spektrometriai vizsgálatban a mérési idő 600 és 2700 s között volt a klorid izotóp koncentrációjától függően. Az izotóp mennyiségét az 1642 keV energiához tartozó beütésszám alapján határozták meg. Inorganic Ventures-től származó, 1000 mg/kg klór koncentrációjú, hitelesített mintát alkalmaztak komparátorként. Egy  $^{36}\text{Cl}$  izotópot tartalmazó oldat gamma-spektrumát gyűjtöttem ki az **1. mellékletben**.

A módszer teszteléséhez a US National Institute of Standards and Technology (NIST) által hitelesített mintákat is besugároztak és mérték a klórtartalmukat. Az egyes minták klórtartalmát és a mérési eredményeket a **3.2. táblázat** tartalmazza. A hiteles és a mért értékek közötti eltérések NIST 1548a esetében 7,05 %, míg a 1549-es és 1632-es referenciaanyag hitelesített és mért értéke közötti különbségek 1,93 %, valamint 8,5 % voltak.

### 3.2. táblázat. Referenciaanyagok klórtartalmának mérése NAA módszerrel

| Referenciaanyag | Hitelesített érték (%) | Mért érték (%)      |
|-----------------|------------------------|---------------------|
| NIST 1548a      | $1.2078 \pm 0.0356$    | $1.1226 \pm 0.0123$ |
| NIST 1549       | $1.09 \pm 0.02$        | $1.0689 \pm 0.0109$ |
| NIST 1632       | $0.1142 \pm 0.0011$    | $0.1045 \pm 0.0010$ |

### 3.4 Kőolaj szerves savkomponenseinek okozta korróziós károsodás folyamatának vizsgálata

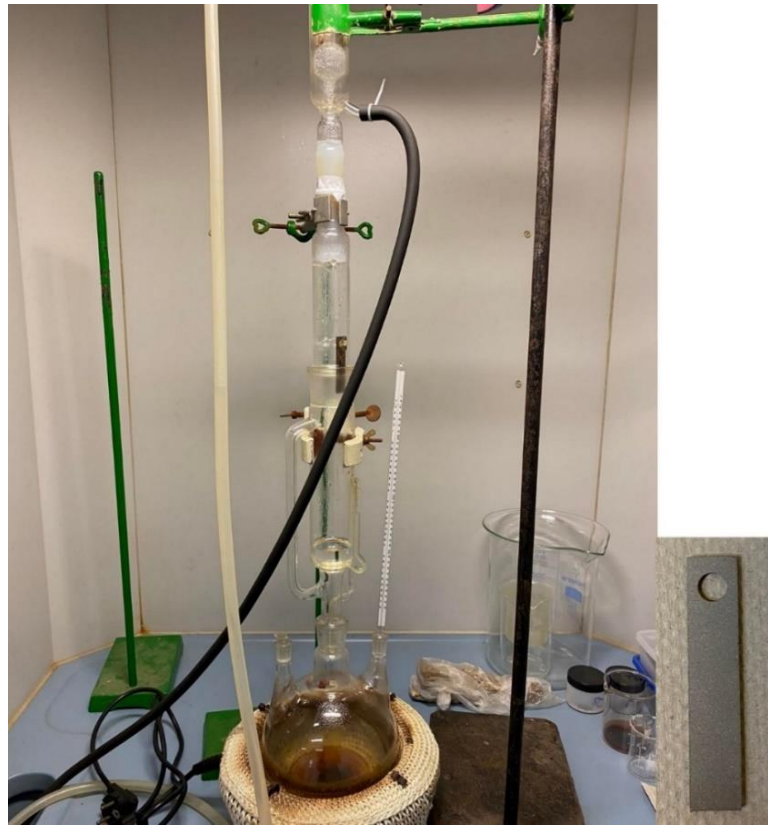
A vizsgálatban a desztillációs fejrendszerben megjelenő illékony szerves savak korróziós hatását vizsgáltam radiotracer technikával és a desztillációs üzem páracsoveiben uralkodó viszonyok modellezésével. A vizsgálat során a fejrendszerben megjelenő elegyet forraltam és a gőztérbe az előre készített próbatesteket rögzítettem. A forralt oldat  $^{14}\text{C}$  izotóppal jelölt ecetsavat és különböző mennyiségű, az iparban használt filmképző inhibitorot tartalmazott. Az adalék hatékonyságának meghatározására a próbatestek felületén képződött korróziós termék aktivitását mértem LSC mérés technikával és számoltam a felületen megkötődő illékony szerves sav komponens arányát a kiindulási oldathoz képest a (3.4)-es egyenlet segítségével. Az egyenletben  $I_{\text{sur}}$  a korróziós termékből mért beütés (cpm) és  $I_{\text{tomb}}$  a kiindulási oldat aktivitása.

$$\Gamma = \frac{I_{\text{sur}}}{I_{\text{tomb}}} \quad (3.4)$$

#### 3.4.1 Laboratóriumi kolonna fejrendszer modell

A berendezés egy gömblombikból, egy speciális mintatartóból és egy visszafolyós hűtőből állt. A vizsgált elegy 10:1 arányban tartalmazott szerves és vizes fázist. A szerves fázis laboratóriumi petroléter (80-120 °C forráspontú), a vizes fázis pedig 5 m/m % NaCl és 0.5 m/m%-os bio ecetsav oldat. Habár a finomítói desztillációs fejrendszer anyagáramban ilyen magas só és illékony szerves sav koncentráció nem jellemző, a korróziós folyamatok felgyorsítása érdekében szükség volt a korróziós ágensek nagy koncentrációban való alkalmazására. A gömblombikba 1 liter elegyet töltöttem és

forraltam. Az elegy forráspontja  $87\text{ }^{\circ}\text{C}$  volt. A speciális mintatartóra P265GH típusú acélt helyeztem, mely a desztillációs üzem korróziós szempontból kritikus szerkezeti anyaga. A fémmintákat 8 órán át tettem ki a forralás során felfelé szálló gőzöknek és a visszafolyós hűtőn kondenzált folyadéknak. A vizsgálati berendezés és a kísérletsorozathoz készített próbatest az **3.8. ábrán** láthatóak.



**3.8. ábra.** Laboratóriumi vizsgáló berendezés és P265GH korróziós próbatest desztilláló kolonna fejrendszerében szerves sav okozta korrózió vizsgálatára

Az alkalmazott szerkezeti anyag kémiai összetételét a **3.3. táblázat** tartalmazza.

### 3.3. táblázat. P265GH legfontosabb műszaki jellemzői és kémiai összetétele

| Kémiai összetétel |   |         |                    |   |       |  |
|-------------------|---|---------|--------------------|---|-------|--|
| C                 | % | ≤ 0.2   | Ni                 | % | ≤ 0.3 |  |
| Si                | % | ≤ 0.4   | P <sub>max</sub>   | % | 0.025 |  |
| Mn                | % | 0.5-1.4 | S <sub>max</sub>   | % | 0.015 |  |
| Cr                | % | ≤ 0.3   | V <sub>max</sub>   | % | 0.02  |  |
| Cu                | % | ≤ 0.3   | Ti <sub>max</sub>  | % | 0.03  |  |
| Mo                | % | ≤ 0.08  | Al <sub>össz</sub> | % | 0.02  |  |
| Nb                | % | ≤ 0.02  |                    |   |       |  |

A vizsgálati elegyhez 0, 20, 50 és 100 ppm koncentrációban adagoltam kereskedelmi forgalomban kapható filmképző inhibitor. Az alkalmazott korróziós inhibitor fizikai-kémiai tulajdonságait a **3.4. táblázatban** gyűjtöttem össze.

### 3.4. táblázat. Korróziós inhibitor fizikai-kémiai tulajdonságai

| Tulajdonság                      |                   |      | Összetétel (%)         |        |
|----------------------------------|-------------------|------|------------------------|--------|
| Halmazállapot szobahőmérsékleten | folyadék          |      | nehéz aromás benzol    | 25     |
| Forráspont                       | °C                | 177  | tetrahidrido-pirimidin | 20-25  |
| Sűrűség 20 °C-on                 | g/cm <sup>3</sup> | 0,89 | 1,2,4-trimetil benzol  | 2.5-20 |
| Lobbanáspont                     | °C                | 67   | 1,3,5-trimetil benzol  | <2.5   |
| Viszkozitás 20 °C-on             | mPas              | 22   | naftalin               | 0.25-1 |
| Vízben való oldhatóság           | oldhatatlan       |      |                        |        |

A vizsgálati idő leteltével a korróziós próbatestet 10 cm<sup>3</sup> 0.1 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú sósav oldatban kezeltem, a korróziós termék eltávolítása céljából. Ezt követően mértem a folyadék <sup>14</sup>C izotóp tartalmát. A korróziós próbatestek tömegét a vizsgálat előtt és után is analitikai mérleggel mértem.

### 3.4.2 $^{14}\text{C}$ izotóp mérése folyadékszintillációs mérés technikával (LSC)

A  $^{14}\text{C}$  izotópok mérésére Perkin Elmer Tri-Carb 5110 TR készüléket (3.9. ábra) használtam. A készülék a mérést automatikusan vezérelte előre beállított program alapján (2. melléklet).



3.9. ábra. Perkin Elmer Tri-Carb 5110 TR

Az utasítás szerint a készülék egymás után háromszor 200 percig mérte a beütést 4-156 keV energiatartományban. UltimaGold Universal LSC koktél használtam, mely gyártói leírás alapján alkalmas vizes és szerves közegben is  $^{14}\text{C}$  izotópok aktivitásának mérésére. A koktél összetételét, fizikai-kémiai tulajdonságait tartalmazza a 3.5. táblázat.

### 3.5. táblázat. Szcintillációs koktél összetétele, fizikai-kémiai tulajdonságai

| Kémiai összetétel (%) |      |
|-----------------------|------|
| C                     | 78.9 |
| H                     | 9.6  |
| N                     | 0.2  |
| O                     | 9.5  |
| P                     | 1.4  |
| S                     | 0.2  |
| Na                    | 0.2  |

| Tulajdonság                  |      |
|------------------------------|------|
| Forráspont (°C)              | 290  |
| Lobbanáspont (°C)            | 140  |
| Sűrűség (g/cm <sup>3</sup> ) | 0.98 |

A készülék hatékonyságának meghatározásához a készülék gyártója által készített és hitelesített <sup>14</sup>C sztenderd folyadékot alkalmaztam. A folyadék gyártási ideje 2020.07.13 és aktivitása a gyártás időpontjában 130400 cpm. A mérés időpillanatban a sztenderd aktivitása az alábbi képletekkel számolható, melyekben A(t) a minta aktivitása a mérés időpillanatában (cpm), A<sub>0</sub> a minta kezdeti aktivitása (cpm), T a felezési idő (év) t a mérés és gyártás közt eltelt idő (év).

$$A(t) = A_0 \cdot e^{-\lambda t} \quad (3.5)$$

$$\lambda = \frac{\ln 2}{T} \quad (3.6)$$

A hatékonyság (EF) számolásához a mért aktivitást (A<sub>St(mért)</sub>) viszonyítom a hitelesített értékhez (A<sub>St</sub>) a (3.7) szerint.

$$EF = \frac{A_{St(mért)}}{A_{St}} \quad (3.7)$$

## 4 Kísérleti eredmények és értékelésük

A kutatómunkában a korróziós analitikai módszerek fejlesztése a célkitűzésekben felsorolt három irányelv alapján valósult meg:

- 1) különböző forrásból származó kőolajok jellemzése az összetétel és az üzemi körülmények hatására a viselkedés meghatározása alapján.
- 2) a klórtartalom mérésére szolgáló vizsgálati módszerek fejlesztése,
- 3) a szerves komponensek korróziós hatásának vizsgálata.

A mérési eredmények kiértékelését a három irányelv alapján tagolom. A számítások menetét az **3. mellékletben** mutatom be.

### 4.1 Különböző forrásból származó kőolajok jellemzése

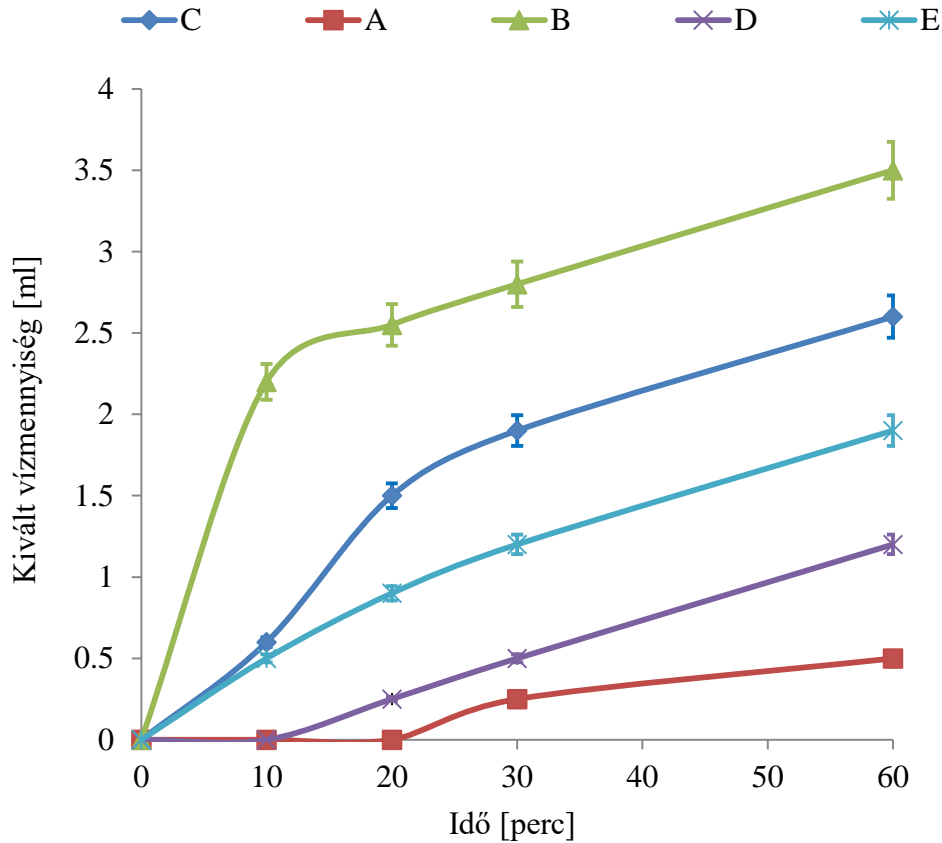
A mérési eredmények a **4.1. táblázatban** olvashatóak.

**4.1. táblázat.** Különböző forrásból származó kőolajokon végzett sztenderd és egyedi vizsgálatok mérési eredményei

| Kőolaj                           | A            | B          | C         | D           | E          |
|----------------------------------|--------------|------------|-----------|-------------|------------|
| ° API                            | 29           | 46         | 42        | 29          | 31         |
| TAN (mg KOH/g)                   | 0.19         | 0.0448     | 0.0459    | 0.17        | 0.0726     |
| Víztartalom (%)                  | 0,1          | 0          | 0         | 0           | 0          |
| Aszfalténtartalom (%)            | 2.42         | 0.017      | 0.25      | 2.05        | 1.6        |
| Szilárd szennyeződés (ppm)       | 260          | 110        | 82        | 149         | 198        |
| Frakciók (%)                     |              |            |           |             |            |
| C <sub>1</sub> -C <sub>10</sub>  | 18           | 40         | 32        | 18          | 20         |
| C <sub>11</sub> -C <sub>14</sub> | 9            | 12         | 12        | 8           | 5          |
| C <sub>15</sub> -C <sub>25</sub> | 23           | 27         | 26        | 22          | 25         |
| C <sub>26</sub> -C <sub>50</sub> | 25           | 16         | 19        | 25          | 27         |
| C <sub>50+</sub>                 | 25           | 5          | 11        | 27          | 23         |
| Lerakódási hajlam (ppm)          | 1286<br>± 35 | 472<br>±11 | 248<br>±8 | 1187<br>±26 | 772<br>±14 |
| SBN (-)                          | 77.6         | 43.3       | 64        | 79.5        | 68.4       |
| IN (-)                           | 44.6         | lower      | lower     | 30,8        | 25,1       |

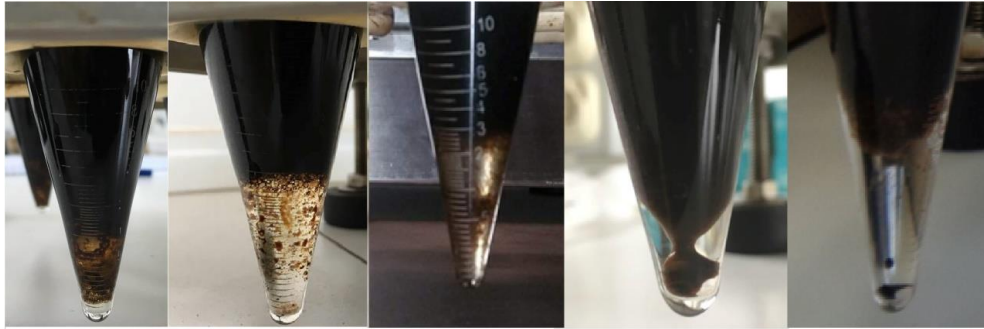


A kőolaj emulgeálási hajlam vizsgálatára végzett mérés eredményeit a **4.1 ábrán** mutatom be.



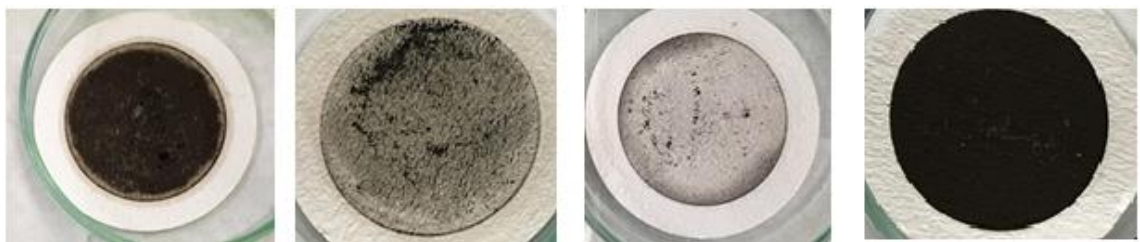
**4.1. ábra.** Különböző forrásból származó kőolajok emulgeálási hajlama

Az API sűrűség alapján a B és C könnyű kőolaj, míg az A, D és E kőolaj közepes sűrűség kategóriába tartozik. A kőolajok aszfaltén tartalma alapján az alábbi rangsor állítható fel, ha B kőolajnak a legalacsonyabb az aszfaltén tartalma: B, C, E, D és A. A sztenderd vizsgálatok mérési eredményeit összevetve az emulgeálási hajlam vizsgálatával elmondható, hogy a könnyű típusú kőolajok nem képeznek stabil emulziót. A **4.1. ábrán** feltüntetett eredményeken látszik, hogy a B és C típusú kőolajból ugyanannyi idő alatt több víz vált ki, mint közepes sűrűségű kőolajból és adott vízmennyiség gyorsabban is vált ki. A kivált víz minőségét a **4.2 ábrán** mutatom be. A víz minőségét az eredmények alapján, az aszfaltén tartalom befolyásolta. Az alacsonyabb aszfaltén tartalmú kőolajokból kivált víz jelentősen tisztább.



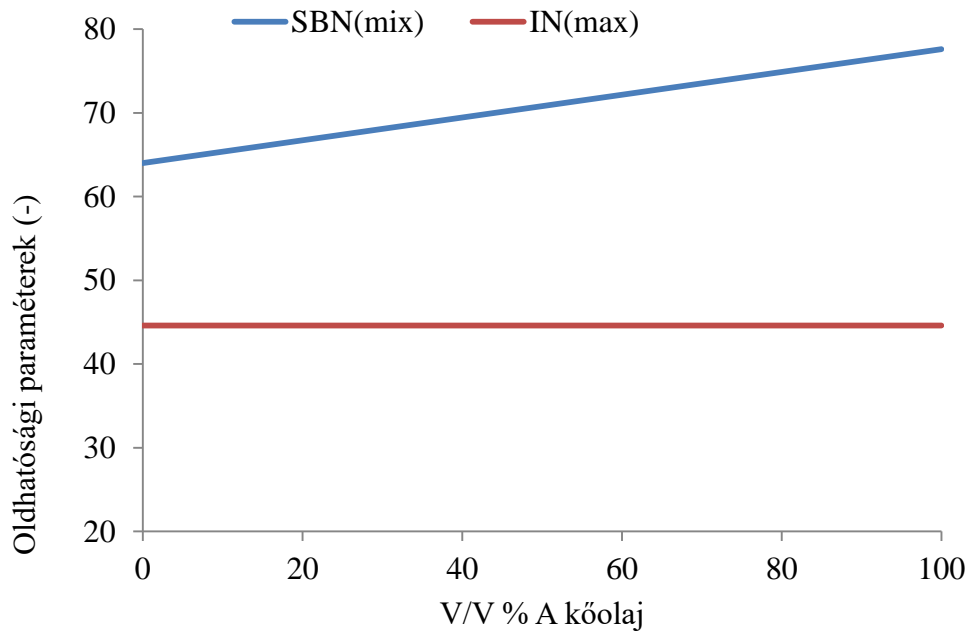
**4.2. ábra.** A, B, C, D és E kőolajból kivált víz a laboratóriumi szeparációt követően

A lerakódási hajlam eredményei a kőolaj aszfaltén tartalmával hozhatók összefüggésbe. Legnagyobb aszfaltén tartalmú kőolajból vált ki melegítés hatására a legtöbb mennyiségű lerakódás. Habár a B kőolaj aszfaltén tartalma kisebb, mint a C kőolajé a lerakódási hajlam vizsgálata alapján a melegítés hatására több szennyeződés vált ki B kőolajból, mint a C-ből. Az eredmény azzal magyarázható, hogy a B típusú kőolajban több a szilárd szennyeződés, mint a C típusúban. A szűrőpapírok a mérés végén a **4.3. ábrán** tekinthetők meg. Az ábrán a kőolajok sorrendje: A, D, C és B.

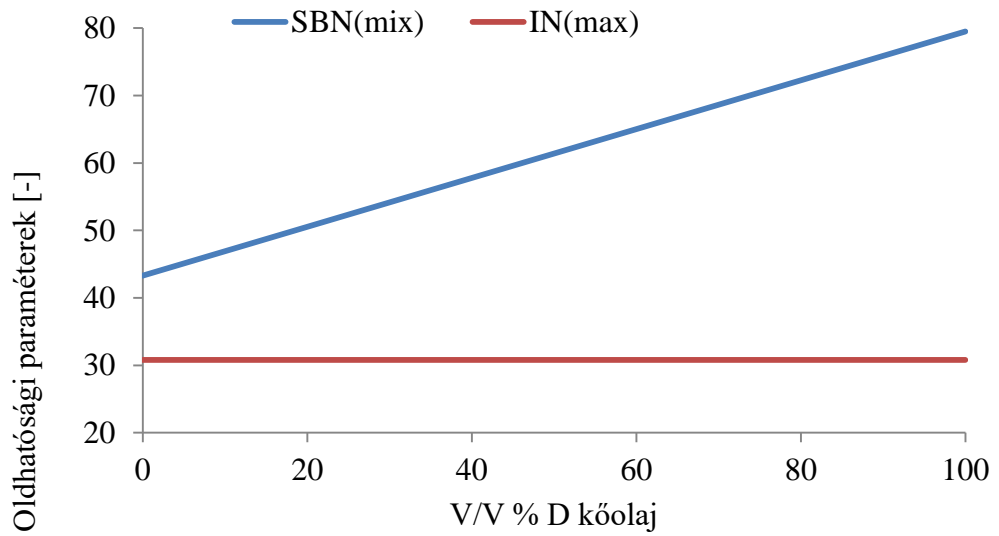


**4.3. ábra.** A, D, C és B kőolajjal végzett lerakódási hajlam vizsgálata után a szűrőpapírok

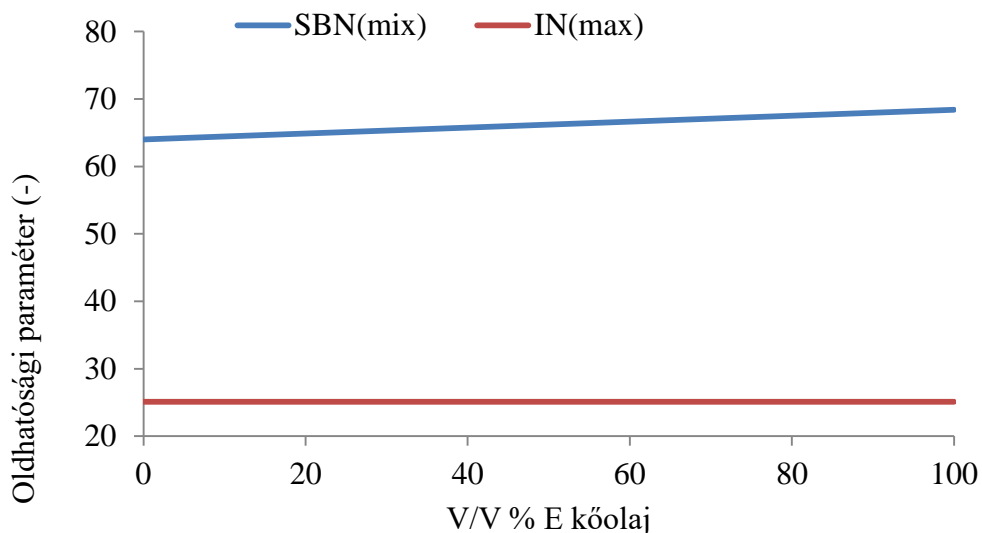
A B-D, C-A és C-E kőolaj keverékek kompatibilitási teszt eredményei láthatók a **4.4-4.6. ábrákon**. Az eredmények alapján elmondható, hogy inkompatibilitási probléma egyik kőolajkeveréknél sem lépett fel és az alacsony aszfaltén tartalmú könnyű nyersolajokhoz kisebb SBN érték rendelhető. A keverékben mindig csak a nagyobb IN értéket tüntettem fel a grafikonokon, a módszer alapjai miatt.



**4.4. ábra.** Kompatibilitás teszt: A-C kőolajkeverék

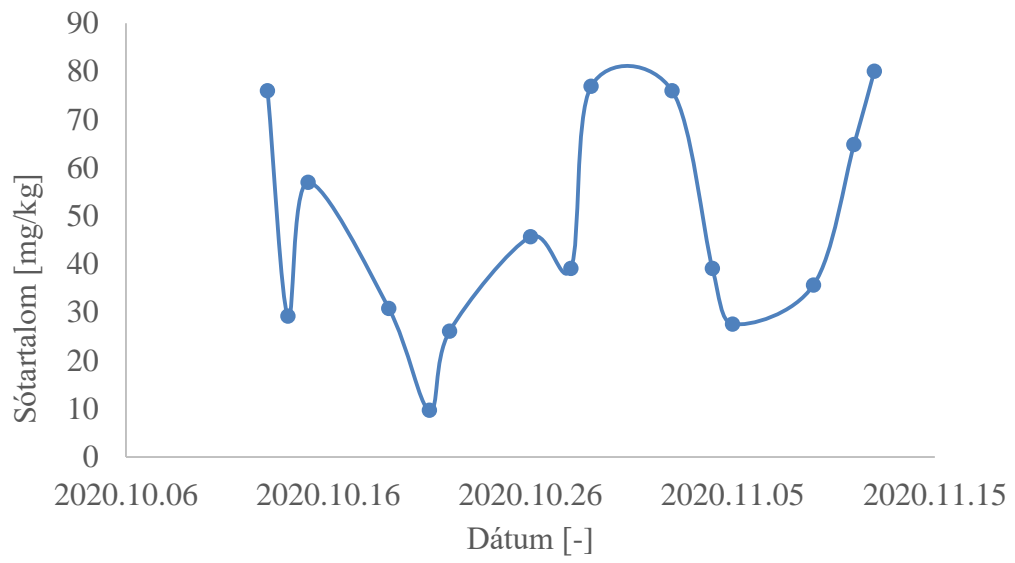


**4.5. ábra.** Kompatibilitás teszt: B-D kőolajkeverék

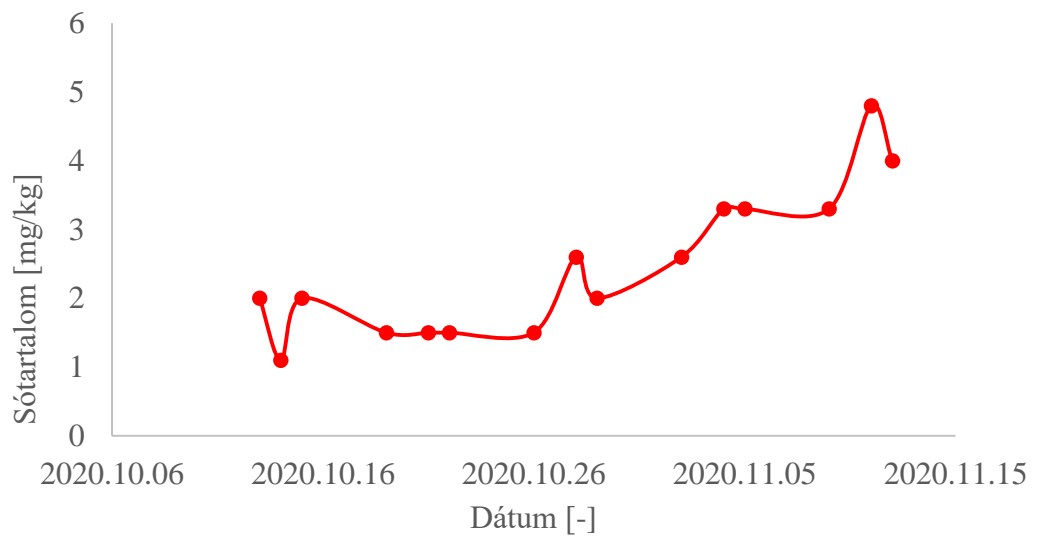


**4.6. ábra.** Kompatibilitás teszt: C-E kőolajkeverék

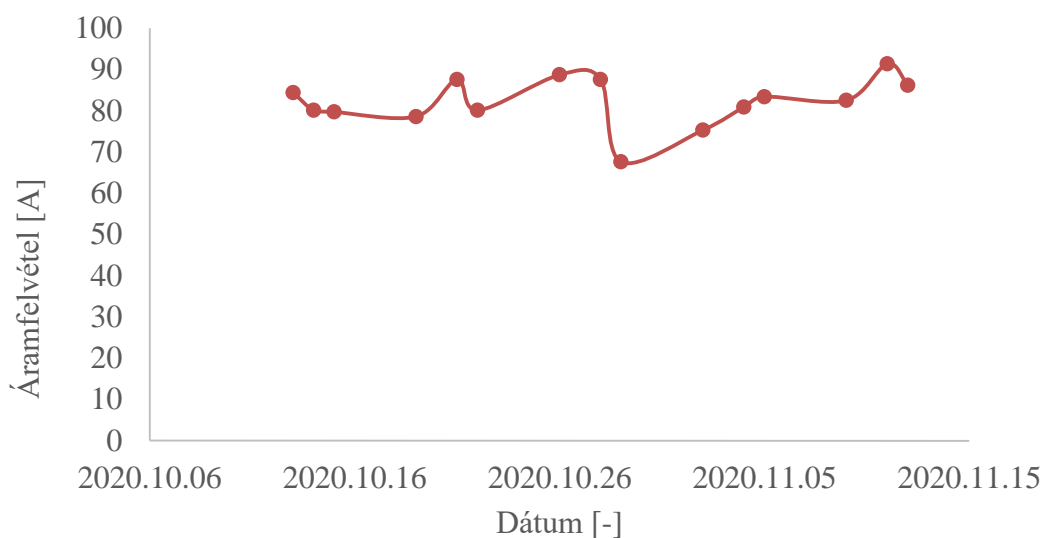
Az üzemi körülmények szimulálásán alapuló egyedi módszereknek köszönhetően lehetőség nyílik előzetes feldolgozásra vonatkozó információ nélkül a kőolaj emulgeálási – és lerakódási hajlamának előrejelzésére. A két paraméter – a sómentesítés hatásfokának befolyásolásán keresztül - a finomítói desztillációs üzem korróziós károsodásának meghatározó tényezői. Az A és a B kőolajjal végzett emulgeálási hajlam vizsgálatának eredményeit összevettem ipari adatokkal is. A **4.7. ábrán** bemutatom a nyers kőolaj és a sómentesítőből kilépő anyagáram klorid koncentrációjának változását abban az időintervallumban mikor az üzem B típusú kőolajról A-ra váltott. A feldolgozott alapanyagot 2020. 10. 22-én változtatta meg a finomító. A klorid mérés eredményein látható, hogy a két alapanyag sótartalma a bedolgozás során hasonlóan változott (20-80 mg/kg koncentráció között), de a sómentesítőből kilépő anyagáram sótartalma az alapanyagváltást követően folyamatosan emelkedett. A **4.7. ábrán** továbbá látható az adott időintervallumban a sómentesítő berendezés áramfelvételének változása is. Az áramfelvétel a kőolajváltást követően megváltozott, de a két kőolaj feldolgozása közben azonos volt az üzemi paraméter.



**a**



**b**



c

**4.7. ábra.** Egy finomítói sómentesítő berendezés működési paramétereinek változása 2020.10.13 és 2020.11.12 között: **a**, belépő anyagáram sótartalma, **b**, kilépő anyagáram sótartalma és **c** az áramfelvétel.

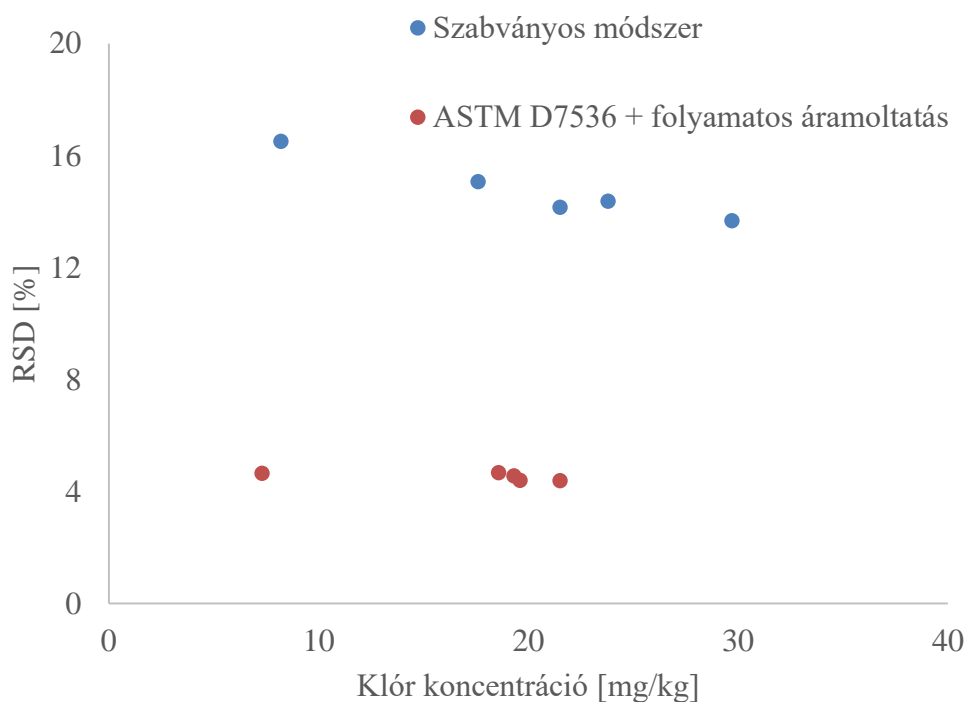
## 4.2 Kőolaj klórtartalmának mérésére szolgáló analitikai módszerek

A kőolajban lévő szerves klorid és szerves klór komponensek mérésére szolgál az ASTM D3230 és az ASTM D4929 szabvány. Az ASTM D3230 a kőolaj sótartalmát határozza meg, míg az ASTM D4929 a szerves komponensek mérését írja le. Az ASTM D3230 egyszerű, gyors és olcsó módszer, de általános hibája, hogy minden vezető komponenst mér. Az ASTM D4929 hátránya pedig, hogy nem közvetlenül a korróziós ágenst mér. A megbízhatóság növelése érdekében egyre szélesebb körben alkalmazott, folyamatos áramoltatással kiegészített ASTM D7536 módszer a szerves klorid mennyiségét egyben határozza meg. A mérési módszerek összehasonlítására ezért, ASTM D3230 módszerrel a szerves klorid koncentrációt, ASTM D4929 eljárással a szerves klór koncentrációt mértem, majd a mérési eredmények összegét ( $\Sigma$ ) hasonlítottam az újonnan bevezetett technika eredményeihez. A mérések eredményei és a számolt statisztikai értékek a **4.2. táblázatban** tekinthetők meg.

**4.2. táblázat.** Különböző, kőolajban klórtartalom mérésére szolgáló módszerek összehasonlítása

|   | ASTM<br>D3230<br>[mg/kg] | ASTM<br>D4929<br>[mg/kg] | $\Sigma$<br>[mg/kg] | Szórás<br>( $\Sigma$ )<br>[mg/kg] | %RSD<br>( $\Sigma$ ) | ASTM<br>D7536<br>+ áramoltatás<br>[mg/kg] | Szórás<br>[mg/kg] | %RSD |
|---|--------------------------|--------------------------|---------------------|-----------------------------------|----------------------|---|-------------------|------|
| A | 21.2                     | 2.6                      | 23.8                | 3.42                              | 14.37                | 19.31                                     | 0.85              | 4.56 |
| B | 5.1                      | 3.1                      | 8.2                 | 1.35                              | 16.51                | 7.3                                       | 0.34              | 4.66 |
| C | 17.7                     | 3.8                      | 21.5                | 3.04                              | 14.15                | 19.6                                      | 0.86              | 4.4  |
| D | 26.8                     | 2.9                      | 29.7                | 4.06                              | 13.68                | 21.5                                      | 0.98              | 4.39 |
| E | 14.8                     | 2.8                      | 17.6                | 2.65                              | 15.07                | 18.58                                     | 0.87              | 4.68 |

A **4.8. ábrán** az összehasonlításhoz számolt statisztikai értéket (%RSD) ábrázoltam a klór koncentráció függvényében. Az eredmények alapján elmondható, hogy az újonnan elterjedt eljárásához alacsonyabb %RSD értékek tartoznak, vagyis a szabványos módszereknél pontosabb az alternatív technika az összes klórtartalom meghatározásában.



**4.8. ábra.** Kőolaj klórtartalmának mérésére szolgáló analitikai módszerek pontossága

A D és E kőolaj klórtartalmát további vizsgálat céljából Neutron Aktivációs Analízissel is meghatároztam és az eredményeket összevettem a többi módszerrel végzett mérés eredményeivel. Értékeléshez kiszámoltam a két módszer átlagos mérési eredményeinek a szórását. D kőolaj esetében az alternatív - és a referencia módszer eredményei között a szórás 0,28 mg/kg, míg ugyanez a szabványos eljárás mérési eredményeivel 5,52 mg/kg. Az E kőolajjal végzett összehasonlítás alapján a szabványos módszerrel mért klór koncentráció kevésbé tértek el (0,21 mg/kg), mint az alternatív módszerrel mért eredmények (0,48 mg/kg).

**4.3. táblázat.** Klór mérés kőolajban NAA, XRF és szabványos módszerrel

| Kőolaj | Eredmények<br>[mg/kg]         |        |      |        |                         |
|--------|-------------------------------|--------|------|--------|-------------------------|
|        | ASTM<br>D7536<br>+áramoltatás | Szórás | NAA  | Szórás | Szórás<br>(két módszer) |
| D      | 21,5                          | 0,98   | 21,9 | 0,4    | 0,28                    |
| E      | 18,58                         | 0,87   | 17,9 | 0,4    | 0,48                    |

| Kőolaj | Eredmények<br>[mg/kg] |        |      |        |                         |
|--------|-----------------------|--------|------|--------|-------------------------|
|        | $\Sigma$              | Szórás | NAA  | Szórás | Szórás<br>(két módszer) |
| D      | 29,7                  | 4,06   | 21,9 | 0,4    | 5,52                    |
| E      | 17,6                  | 2,65   | 17,9 | 0,4    | 0,21                    |

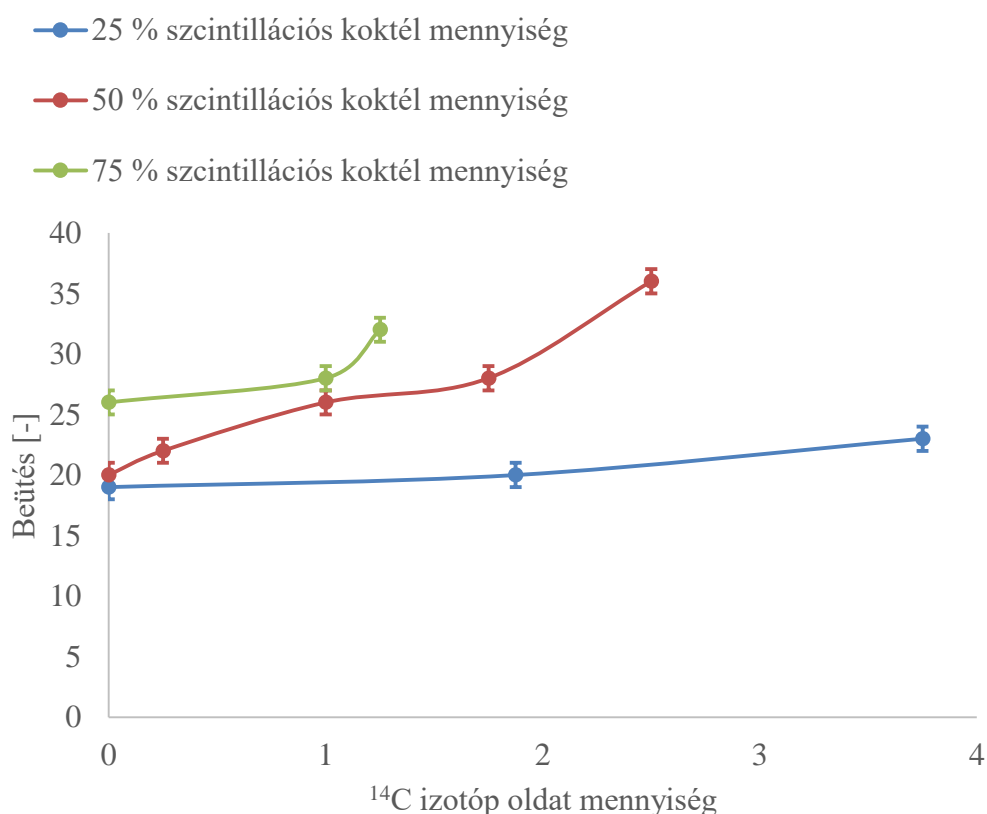
A kőolaj klórtartalmának mérésére szolgáló szabványos vizsgálati módszerek az ASTM D3230 és az ASTM D4929, de egyik eljárás sem garantál megbízható eredményeket. Megoldásként az iparban egyre gyakoribb kőolaj klórtartalmának mérésére az ASTM D7536 módszer, mely aromások klórtartalmának meghatározását írja le. Az XRF méréstechnikán alapuló alternatív eljárást folyamatos áramoltató rendszer kiegészítésével alkalmazzák, így a kőolajban lévő szilárd részecskék kiülepedése okozta mérési hiba elkerülhető. Kutatómunkámban ennek az új módszernek az alkalmazhatóságát teszteltem. Az eredmények alapján az ASTM D7536 folyamatos áramoltató rendszerrel kiegészítve hatékony módszernek bizonyult kőolaj klórtartalmának mérésére.



### 4.3 Kőolaj szerves savkomponenseinek okozta korróziós károsodás folyamatának vizsgálata

A vizsgálat első lépéseként a mérőrendszer hatékonyságát határoztam meg a készülékhez tartozó, hitelesített oldat segítségével. Az eredmény  $125775 \pm 10$  cpm volt és a mérési program alapján a beütéseket a mérőkészülék 200 percig számolta. A vizsgálatot 2021.11.25-én végeztem, tehát a hitelesített minta aktivitása a mérés időpillanatában a (3.5)-(3.6)-as egyenlet alapján  $130378$  cpm. Felhasználva a (3.7)-es összefüggést és a hitelesített oldattal végzett mérési eredményemet kiszámolható, hogy a mérőrendszer hatékonysága  $96.5\%$ .

A minta és a koktél arányának meghatározásához elvégeztem egy vizsgálat sorozatot, melyben a szcintillációs koktél mennyiségét és a  $^{14}\text{C}$  izotóp koncentrációját változtattam. A **4.9. ábrán** bemutatott mérési eredmények alapján a további méréseimben  $10\text{ cm}^3$  mintát és  $10\text{ cm}^3$  szcintillációs koktélt használok.



**4.9. ábra.** Különböző izotópkoncentrációval és szcintillációs koktél mennyiséggel elvégzett vizsgálat eredményei

A háttér méréséhez olyan vizsgálati elegy készült, melyben az eltérés csak a közeg izotóp tartalma. A vizsgálati elegy tehát a háttér mérésekor  $^{14}\text{C}$  izotópot nem tartalmazott.

Ezt követően, mértem a kiinduló oldat aktivitását, majd a próbatesteket 8 órán keresztül a laboratóriumi kolonna fejrendszer modellben korróziós hatásnak tettem ki. A vizsgálatok során a változó paraméter a vizsgálati elegy korróziós inhibitor tartalma. A próbatestről fénykép látható a **4.10. ábrán** a vizsgálat előtt és után.



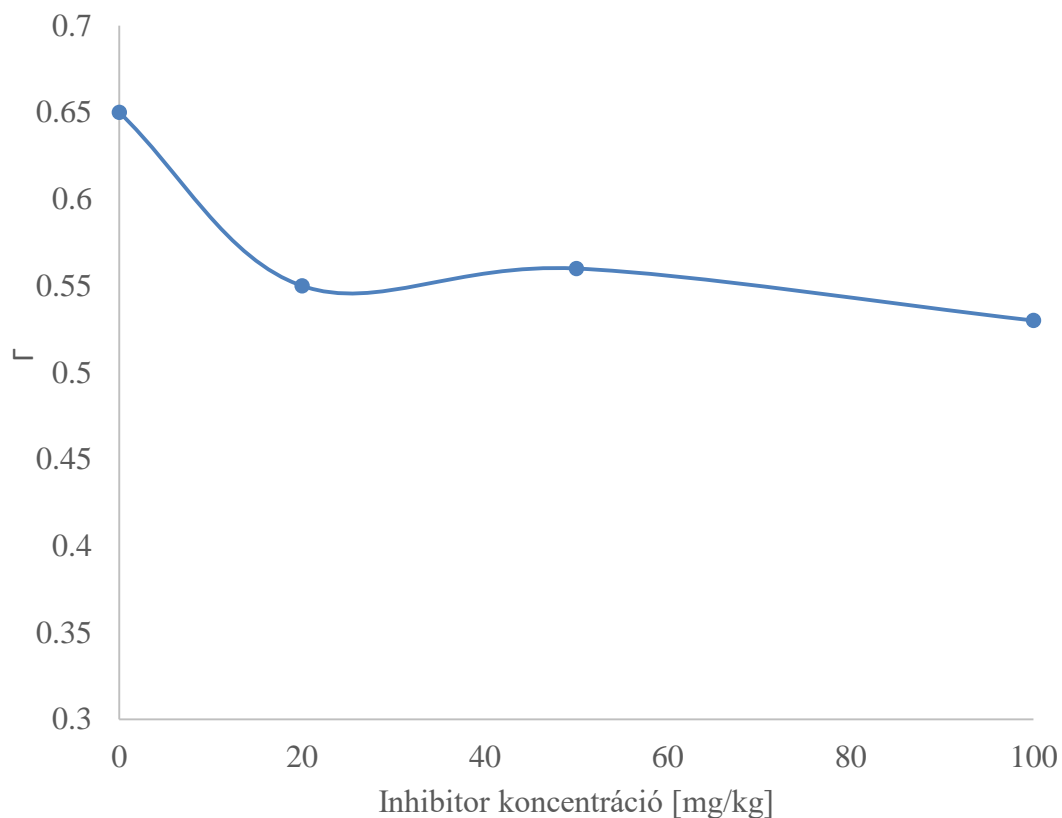
**4.10. ábra.** Korróziós próbatest a vizsgálat előtt és után.

A háttér, a korróziós termékek és a kiindulási oldat LSC-vel mért aktivitása olvasható a **4.4. táblázatban**. A spektrumokat az **4. mellékletben** mutatom be. Az elkorrodált felület aktivitásának arányát a kiindulási elegyhez képest a (3.4) kifejezéssel számoltam.

**4.4 táblázat.** Radiotraceres vizsgálati eredmények korróziós inhibitor hatékonyságának meghatározására szerves sav ellen

| Vizsgálatok | Aktivitás<br>[cpm] | $\Gamma$ |
|-------------|--------------------|----------|
| háttér      | $14.9 \pm 0.6$     |          |
| tömbfázis   | $34.7 \pm 0.6$     |          |
| 0 ppm       | $22.6 \pm 0.6$     | 0.65     |
| 20 ppm      | $19.1 \pm 0.6$     | 0.55     |
| 50 ppm      | $19.4 \pm 0.6$     | 0.56     |
| 100 ppm     | $18.4 \pm 0.6$     | 0.53     |

A felület-aktivitás inhibitor függése látható a **4.11. ábrán**.



**4.11. ábra.** Felületi-aktivitás inhibitor függése

A korróziós termékekkel végzett vizsgálataimban minden esetben a háttérnél nagyobb aktivitást tudtam mérni. Tehát a desztilláló kolonna fejrendszerének laboratóriumi modelljében,  $^{14}\text{C}$  izotóp tartalmú ecetsavval terhelt vizsgálatban megfigyelhető a szerves sav okozta korróziós károsodás. A vizsgálati módszerrel továbbá az iparban alkalmazott inhibitor hatásfokát ki tudtam mutatni. Radiotraceres vizsgálataimban a korróziós inhibitor hatásfoka ecetsavval szemben 25 %-os volt és ezt a hatást már a legkisebb, 20 ppm adagolási koncentrációnál tudtam detektálni.

## 5 Összefoglalás

Napjainkban a kőolaj finomítók vásárlási szokásai megváltoztak. Cél a lehető legnagyobb profit elérése olcsó alapanyagból, de az alapanyag változtatásából származó jövedelmezőség csak akkor biztosított, ha a termékminőség nem romlik és a korrózió -, lerakódások okozta költségek, változatlanok maradnak. Egy finomító évi 100 000 000 \$-al is növelheti bevételét, ha barrenként 1\$-al növeli a finomítói margint, de megfelelő kezelés nélkül a kőolaj sótartalmának 1 ppm-el való növelése akár 4 500 770 \$ többlet korróziós karbantartási költséget is jelenthet évente.

A 2018-2022 között végzett kutatómunkám célja a folyamatosan változó, új nagy só- és savtartalmú kőolajok bedolgozásának támogatása korróziós analitikai módszerek fejlesztésével. Célkitűzésnek tekintetem a felhasznált kőolajok jellemzése után a kőolaj fő korróziós ágensének mennyiségi meghatározására szolgáló analitikai módszerek értékelését és az alkalmazott inhibitorok hatékonyságának elemzését radioanalitikai módszerek bevonásával.

Disszertációm irodalmi részében a korrózió formáinak és a lehetséges korrózióvédelmi technikák rövid bemutatása után részletezem a kőolaj desztillációs üzem felépítését, a desztilláló kolonna fejrendszerének fő korróziós mechanizmusait, végül a védekezésre alkalmazott módszereket. Áttekintetem továbbá a sztenderd és az újonnan egyre szélesebb körben terjedő kőolaj feldolgozását támogató laboratóriumi eljárásokat, valamint a radioanalitikai technikákat.

Az eredményeket összefoglalva elmondható, hogy

- 1) Különböző forrásból származó kőolajok emulgeálási- és lerakódási hajlama az egyedi fejlesztésű vizsgálóberendezésekkel számszerűsíthetővé vált. Alkalmazásukkal az egyes kőolajtípusok nem csak az összetétel meghatározásával, de az üzemi körülmények között a viselkedés számszerűsítésével is jellemezhetővé vált.
- 2) Kőolaj klórtartalmának mérésére egyre szélesebb körben alkalmazott röntgen fluoreszcens technikán alapuló módszer megbízható, ha a kőolaj folyamatos áramoltatása a mérés ideje alatt biztosított. A mérési eredményeket összevetve hibával terhelt sztenderd eljárások eredményeivel az alternatív módszer hatékonyabbnak bizonyult. Továbbá az eredmények eltérése a referencia módszerként ismert neutron aktivációs analízis eredményeitől is elhanyagolható.

- 3) Radiotracer technikával desztilláló kolonna fejrendszerének laboratóriumi modelljében szerves savval szemben korróziós inhibitorok hatékonysága vizsgálataimban detektálható volt. Az inhibitor hatásfok 25 %-os már a legkisebb, 20 ppm adagolási koncentrációban is.

## 6 Irodalomjegyzék

- [1] G., Carr; E., Kettley; N., Baldwin; S., J., Flaws; J., Goldburn: FEATURES: Crude slates shift as European refineries chase refinery margins, S&P Global Platts, 2020
- [2] C., Sun; Y., Zahn; Y., Peng; W., Cai: Crude oil price and exchange rate: Evidence from the period before and after the launch of China's crude oil futures, Energy Economics, 105707, 2021
- [3] J. McLaughlin: Changing your crude slates?, The Becht Blog, 2013
- [4] B., Goldhammer; C., Weber; P., Christensen; S., Yeung; T., Garrett; T., Yeung: Future of opportunity crudes processing, Digital Refining, 2011
- [5] Hancsók, J.: Korszerű motor- és sugárhajtómű üzemanyagok I. Motorbenzinek, Veszprémi Egyetemi Kiadó, 2014
- [6] A., H.Al-Moubarak; B., Obot: Corrosion challenges in petroleum refinery operations: Sources, mechanisms, mitigation and future outlook, Journal of Saudi Chemical Society, 12 (25), 2021
- [7] Desalter optimisation study findings, MOL Dunai Finomító értekezlet, 2015
- [8] L., Vafajoo; K., Ganjiana; M., Fattahi: Influence of key parameters on crude oil desalting: An experimental and theoretical study, Journal of Petroleum Science and Engineering, 107-111 (90-91), 2012
- [9] E., Ranaee; H., Ghorbani; S., Keshavarzian; P., G., Abarghoei; M., Riva; F., Inzoli; A., Guadagnini: Analysis of the performance of a crude-oil desalting system based on historical data, Fuel, 291, 2021
- [10] R., C., Saxena; A., Jayaraman; R., K., Chauhan; H., B., Goyal: Studies on corrosion control of naphtha fractions in overhead condensing system using laboratory distillation device, Fuel Processing Technology; 91 (10), 1235-1240, 2010
- [11] Molnár, F.; Gergely, A.; Kristóf, T.: Módszerfejlesztés a vegyszeres kezelés és a vegyszerszállítók gyors ellenőrzésére, Pannon Egyetem 2016
- [12] Dr. Dévay, J.: A korrózió elmélete, Budapesti Műszaki Egyetem, 1976
- [13] Vámos, E.: Átmeneti korrózióvédelem, Műszaki könyvkiadó, 1978
- [14] M., A.El-Reedy: Corrosion protection, Offshore Structures, 383-443, 2012

- [15] C., Vargel: Galvanic corrosion, *Corrosion of Aluminium*, 295-315, 2020
- [16] C., Vargel: Pitting corrosion, *Corrosion of Aluminium*, 163-183, 2020
- [17] G., Bellanger: Selective Corrosion of Ni-Cr Alloy, *Corrosion Induced by low-energy radionuclides*, 237-252, 2004
- [18] C., Vargel: Stress corrosion cracking, *Corrosion of Aluminium*, 209-235, 2020
- [19] R., Singh: Corrosion and Corrosion protection, *Pipeline Integrity Handbook*, 241-270, 2017
- [20] R., G., Buchheit: Corrosion resistant coatings and paints, *Handbook of environmental degradation of materials*, 449-468, 2018
- [21] S., Zehra; M., Mobin; R., Aslam: Corrosion inhibitors: an introduction, *Environmentally Sustainable Corrosion inhibitors*, 47-67, 2021
- [22] M., A., Fahim; Taher, A., Alsahhaf; A., Elkilani: Crude distillation, *Fundamentals of Petroleum Refining*, 69-93, 2010
- [23] K., Wang; B., J., Zhang; Q., L., Chen: Optimization of a crude oil distillation unit based on total-process simulation, *Computer Aided Chemical Engineering*, 2163-2168, 2016
- [24] Kjell, Wold: Corrosion monitoring in refineries, *Techniques for Corrosion Monitoring*, 421-438, 2021
- [25] D., Clarida; J., Johnston; M., McConnell; R., Strong: Corrosion and fouling experiences in crude units using low base strength neutralizers, *Corrosion97, NACE-97499*, 1997
- [26] A., Omari; A., Alzahrani; G., Lobley; R., M., Tams: Case studies and best practices of refinery caustic injection systems, *Saudi Aramco Journal of Technology*, 29-36, 2009
- [27] J., Gutzeit: Effect of Organic Chloride Contamination of Crude Oil on Refinery Corrosion, *CORROSION 2000, NACE-00694*, 2000
- [28] S., I., Andersen; M., S., Chandra; J., Chen; B., Y., Zeng; F., Zou;, M., Mapolelo; W., Abdallah; J., J., Buiting: Detection and Impact of Carboxylic Acids at the Crude Oil–Water Interface, *Energy Fuels*, 30 (6), 4475–4485, 2016

- [29] A., Tabish: Corrosion Behaviour of Biofuel, Petroleum and Chemical Industry International, 2018
- [30] E., Slavcheva; B., Shone; A., Turnbull: Review of naphthenic acid corrosion in oilrefining, British Corrosion Journal, 34 (2), 125-131, 1999
- [31] A., Mohammed; P., Devi: Hydrogen sulfide: Risk assessment, environmental, and health hazard, Hazardous Gases, 209-223, 2021
- [32] K., Mahdi; R., Gheshlaghi; G., Zahedi; A.,Lohid: Characterization and modeling of a crude oil desalting plant by a statistically designed approach, Journal of Petroleum Science and Engineering, 61, 116-123, 2008
- [33] K., Arnold; M., Stewart: Crude Oil Treating and Oil Desalting Systems, Surface Production Operation, 351-456, 2008
- [34] G., Cendejas; F., Arreguín; Laura, V., Castro; E., A., Flores; F., Vazquez: Demulsifying super-heavy crude oil with bifunctionalized block copolymers, Fuel, 103, 356-363, 2013
- [35] H., Ye; B., Liu; Q., Wang; Z., T., How; Yali, Zhan; P., Chelme-Ayala; S., Guo; M., G., El-Din; C., Chen: Comprehensive chemical analysis and characterization of heavy oil electric desalting wastewaters in petroleum refineries, Science of The Total Environment, 724, 138117, 2020
- [36] R., A., Mohammed; A., I., Bailey; P., F., Luckham; S., E., Taylor: Dewatering of crude oil emulsions 3. Emulsion resolution by chemical means, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 83 (3), 261-271, 1994
- [37] M., Subramaniyam; I., Nagi-hanspal; P., Shah; J., Ondyak; J., Noland: Fouling and corrosion in refineries are complex issues that require appropriate chemistry and a holistic approach, Digital Refining, 2015
- [38] T., K., Ross; R., Pedram: Experiments on the control of the corrosion of mild steel in crude oil distillation, Corrosion Science, 17 (10), 849-855, 1977
- [39] J., Fink: Corrosion inhibitors, Petroleum Engineers's Guide to Oil Field Chemicals and Fluids, 309-350, 2021
- [40] M., Askari, M., Aliofkhazraei; S., Ghaffari, A., Hajizadeh: Film former corrosion inhibitors for oil and gas pipelines - A technical review, 58, 92-114, 2018



- [41] J., G., Speight: Corrosion in Refinery Units, *Oil and Gas Corrosion Prevention*, 39-66, 2014
- [42] A., Patil; K., Arnesen; A., Holte; U., Farooq; A., Brunsvik; T., Størseth; S., T., Johansen: Crude oil characterization with a new dynamic emulsion stability technique, *Fuel*, 290, 120070, 2021
- [43] V., Rathore, R., Brahma; T., S., Thorat; P., V., C., Rao; N., V., Choudary: Assessment of crude oil blends, *Digital refining*, 2011
- [44] C., Teran: Crude fingerprinting and predictive analytics, *Digital refining*, 2017
- [45] R., Kumar; R., K., Voolapalli; S., Upadhyayula: Prediction of crude oil blends compatibility and blend optimization for increasing heavy oil processing, *Fuel Processing Technology*, 177, 309-327, 2018
- [46] J., Hou; X., Li; Hong, Sui: The optimization and prediction of properties for crude oil blending, *Computers & Chemical Engineering*, 76 (8), 21-26, 2015
- [47] E., Diaz-Bejarano; F., Coletti; S., Macchietto: Complex crude oil fouling layers: Use of model predictions to detect inorganics breakthrough, *Applied Thermal Engineering*, 141, 666-674, 2018
- [48] J., Yang; M., G., Jimenez; S., Damilola; S., Fari-Arole; Erich, A., Müller; O., K., Matar: Crude Oil Fouling: Fluid Dynamics, Reactions and Phase Change, *Procedia IUTAM*, 15, 186-193, 2015
- [49] S., Juliana; F., Pereira; A., Paola; M., Diogo; P., Moraes; A., Fábio; A., Duarte; L., V., Dressler; G., Knapp; M., Érico; M., Flores: Chlorine and sulfur determination in extra-heavy crude oil by inductively coupled plasma optical emission spectrometry after microwave-induced combustion, *Spectrochimica Acta Part B*, 64, 554-558, 2009
- [50] D., De Soete; R., Gijbels; J., Hoste: *Neutron Activation Analysis*, Wiley-Interscience, 34, 1972
- [51] Nagy, L., Gy.: *Radiokémia és izotóptechnika*, Tankönyvkiadó Vállalat, 1983
- [52] A., Bolewski; M., Matosz; W., Pohorecki; J., M. del, Hoyo-Meléendez: Comparison of neutron activation analysis (NAA) and energy dispersive X-ray fluorescence (XRF) spectrometry for the non-destructive analysis of coins minted under the early Piast dynasty, *Radiation Physics and Chemistry*, 171, 108699, 2020

- [53] Bódizs, D.: *Atommagsugárzások mérés technikái*, Typotex, 2006
- [54] G., R., Gilmore: *Practical Gamma-Ray Spectrometry*, John Wiley & Sons, Ltd, 2008
- [55] Sükösd, Cs.: *Kísérleti magfizika*, 2014
- [56] Tóth, G.; Tömböly, Cs.: *Radioaktív nyomjelző rendszerek*, Magyar Tudomány, 2012
- [57] R., Alami; A., Bensitel: *Radioisotope Technology as Applied to Petrochemical Industry*, Petrochemicals, 2012
- [58] Pátzay, Gy.: *Atomenergetika és nukleáris technológia*, Egyetemi tananyag, 2011
- [59] I., K., Bronić; J., Barešić; N., Horvatinčić; A., Sironić: *Determination of biogenic component in liquid fuels by the  $^{14}\text{C}$  direct LSC method by using quenching properties of modern liquids for calibration*, *Radiation Physics and Chemistry*, 137, 248-253, 2017
- [60] S., Joung; Y., Kim; J., Kim; J., Park; M., Jang; J., Lee; C., Kim; M., S., Lee; J., Lim: *Simultaneous quantitative analysis of  $^3\text{H}$  and  $^{14}\text{C}$  radionuclides in aqueous samples via artificial neural network with a liquid scintillation counter*, *Applied Radiation and Isotopes*, 170, 109593, 2021
- [61] ASTM D4807: *Standard Test Method for Sediment in Crude Oil by Membrane Filtration*, ASTM International, 2015
- [62] ASTM D4929-19a: *Standard Test Method for Determination of Organic Chloride Content in Crude Oil*. ASTM International, 2019
- [63] ASTM D3230-19: *Standard Test Method for Salts in Crude Oil (Electrometric Method)*. ASTM International, 2019

## **7 A Doktori (PhD) értekezés tézisei**

### **7.1 Analitikai módszercsomag kőolaj üzemi körülmények közötti viselkedésének előrejelzésére**

Kőolaj emulgeálási-, és lerakódási hajlamának előrejelzésére szolgáló egyedi analitikai módszercsomagot dolgoztam ki. Alkalmazásukkal a különböző forrásból származó kőolajok feldolgozás előtti jellemzése nem csak az összetétel meghatározásával, de az üzemi körülmények között a viselkedés számszerűsítésével is lehetővé válik.

- Az emulgeálási hajlam laboratóriumi meghatározásához az üzemi körülményeket szimuláltam. A módszer teszteléséhez 5 db 29-46 API - és 0,017-2,05 % aszfalténtartalom tartományban változó kőolajat használtam fel. A kőolajok feldolgozása során mért üzemi paraméterek változásának értékelésével is igazoltam a laboratóriumi technika alkalmazhatóságát.
- Különböző forrásokból származó kőolajok lerakódási hajlamát mértem meg laboratóriumi körülmények között. A lerakódási hajlam számszerűsítésére végzett mérési eredményeim és a kőolaj szilárd szennyeződés-, valamint aszfaltén tartalma közötti összefüggést detektálni tudtam.

## **7.2 Kőolaj klórtartalmának mérésére szolgáló analitikai módszerek**

Megállapítottam, hogy a folyamatos áramoltatással bővített ASTM D7536 (aromások klórtartalmának mérése röntgenfluoreszcens spektrometriával) módszer alkalmasnak bizonyult kőolaj klórtartalmának mérésére. A vizsgálataimban referencia-módszernek a neutron aktivációs analízist alkalmaztam.

- Az alternatív módszer mérési eredményeinek relatív sztenderd szórása 8-30 mg/kg klórkoncentráció tartományban átlagosan 10,22 %-al alacsonyabb a szabványos eljárások eredményeinek relatív sztenderd szórásához képest.
- Az alternatív- és a radioanalitikai (referencia) módszerrel mért értékek átlagértékeinek a szórása 17,9 és 21,9 mg/kg klór koncentrációjú kőolajjal végzett vizsgálatban 0,48 mg/kg, valamint 0,28 mg/kg.
- A szabványos és a radioanalitikai (referencia) módszerrel végzett vizsgálat átlageredményeinek a szórása ugyanezen klór koncentrációjú kőolajjal végzett vizsgálatban 0,21 mg/kg és 5,52 mg/kg.

### **7.3 Kőolaj szerves savkomponenseinek okozta korróziós károsodás folyamatának vizsgálata**

Korróziós inhibitor hatékonyságát határoztam meg ecetsav okozta károsodás ellen radiotracer technikával desztilláló kolonna fejrendszerét modellező laboratóriumi berendezésben. A vizsgálatban az aktivitást folyadékszintillációs mérés technikával detektáltam. Vizsgálataimban 25 %-os inhibitor hatásfokot tudtam mérni, már az általam alkalmazott legkisebb, 20 ppm adagolási koncentrációban, de az inhibitor hatásának a koncentrációfüggését nem tudtam kimutatni.

## **8 Theses of the PhD dissertation**

### ***8.1 Analytical techniques to predict the impact of crude oil on the processing in the distillation unit***

Laboratory techniques were developed to determine the emulsification - and fouling tendencies of crude oils. The application of developed techniques enable the wider characterisation of different type of crude oil than the measurements of the compositions with the determination of the impact on processing.

- The conditions of desalter unit operations were simulated to determine the emulsification tendency. For the test of the analytical technique 5 crude oils with 29-49 API gravity and 0,017-2,05 asphaltene content were used. The applicability of the developed analytical methods was justified too by the comparison of the results with the operational parameters of unit.
- Fouling tendency of crude oil from different sources was determined without prior information. The correlation between the results and the inorganic contamination, asphaltene contents was detectable.

## **8.2 Analytical methods to determine chloride content in crude oil**

It was determined that the modified ASTM D7536 method (Standard Test Method for Chlorine in Aromatics by Monochromatic Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry) with continuous dosage can be applied to measure the chloride and chlorine contents in crude oil. Neutron activation analysis was used in the tests, as reference method.

- The relative standard deviation of the results derived from measurements of alternative technique was 10,22 % lower than the relative standard deviation of the test results with standard laboratory technique, when the chloride concentration of crude oil was 8-30 mg/kg.
  
- The results of alternative technique were compared to the results of neutron activation analysis. The deviations of the average results derived from two different techniques were 0,48 mg/kg and 0,28 mg/kg in case of 17,9 mg/kg, 21,9 mg/kg chloride concentration.
  
- The results of neutron activation analysis were compared to the standard technique for determination of chloride and chlorine content of crude oils too. The deviations of the average results derived from these techniques were 0,21 mg/kg and 5,52 mg/kg in case of the same chloride concentration as previous.

### ***8.3 Investigation of corrosion process induced by organic acid in crude oil***

The efficiency of corrosion inhibitor against acetic acid was determined in the laboratory model of distillation column overhead system with radiotracer technique. The radioactivity was measured by liquid scintillation technique. The efficiency of the corrosion inhibitor was 25 % in case of the lowest, 20 ppm dosage concentration, however the concentration dependence of inhibitors could not be detected.



## 9 Értékezés alapját képező tudományos közlemények jegyzéke

### *Nemzetközi referált folyóiratban megjelent idegen nyelvű publikációk*

1. **R., Katona;** R., Locskai; G., Bátor; A., Krójer; T., Kovács: Analysis of crude oil in terms of fouling and corrosion, Hungarian Journal of Industry and Chemistry, 47, 2-5, 2019.

2. **R., Katona;** A., Krójer; R., Locskai; G., Bátor; T., Kovács: Comparison of analytical methods for measuring chloride content in crude oil, Applied Radiation and Isotopes, 109594, 2021.

3. **R., Katona;** A., Rivonkar; R., Locskai; G., Bátor; A., Abdelouas; J., Somlai; T., Kovács: Tafel-analysis of the AP-CITROX decontamination technology of Inconel alloy 690, Applied Radiation and Isotopes, 110073, 2022

### *Előadás magyar nyelven kivonatos megjelenéssel*

1. **R., Katona;** A., Krójer; T., Kovács: Analitikai módszerfejlesztések a hatékony petrolkémiai korrózióvédelmi kontroll biztosítására; 2019. évi VEKOR konferencia, 2019.

2. **R., Katona;** R., Locskai; A. Krójer; T., Kovács,: Klórtartalom meghatározás kőolajban; VIII. Interdiszciplináris Doktorandusz Konferencia 2019: absztraktkötet, 15, 2019.

### *Idegen nyelven tartott előadás kivonatos megjelenéssel*

1. A., Csordás; **R., Katona;** E., Tóth-Bodrogi; G., Bátor; T., Kovács: Radon measurements in the water and air of a planned thermal bath complex in China; In: 9th International Conference on High Level Environmental Radiation Areas (ICHLERA) : For Understanding Chronic Low-Dose-Rate Radiation Exposure Health Effects and Social Impacts, 133, 2018.

2. **R., Katona;** R., Locskai; A., Krójer; E., Tóth-Bodrogi; T., Kovács: <sup>14</sup>C analysis to determine the sources of organic acids in oil industry. VII. Terrestrial Radioisotopes in Environment. International Conference on Environmental Protection, 75, 2020

3. **R., Katona**; A., Rivonkar; M., Robin; T., Suzuki-Muresan; A., Abdelouas; G., Bátor; T., Kovács: Optimisation of decontamination of Ni-alloys. VIII. Terrestrial Radioisotopes in Environment. International Conference on Environmental Protection, 14, 2022

4. **R., Katona**; A., Rivonkar; M., Robin; T., Suzuki-Muresan; A., Abdelouas; G., Bátor; T., Kovács: Study of chemical decontamination technology in the view of radioactive waste management; 9th Educational Symposium on Radiation And Health by Young Scientists (ESRAH 2022), 2022

*Poszter idegen nyelven*

1. **R., Katona**; A., Krojer; G., Bator; T., Kovács: Neutron activation analysis for determining the chlorine content of crude oil; 6th Educational Symposium on Radiation And Health by Young Scientists (ESRAH 2019), 2019.

2. **R., Katona**; A., Krojer; R., Locskai; T., Kovács: Evaluation of analytical methods to measure chloride content in crude oil; 7th Educational Symposium on Radiation And Health by Young Scientists (ESRAH 2020), 2020

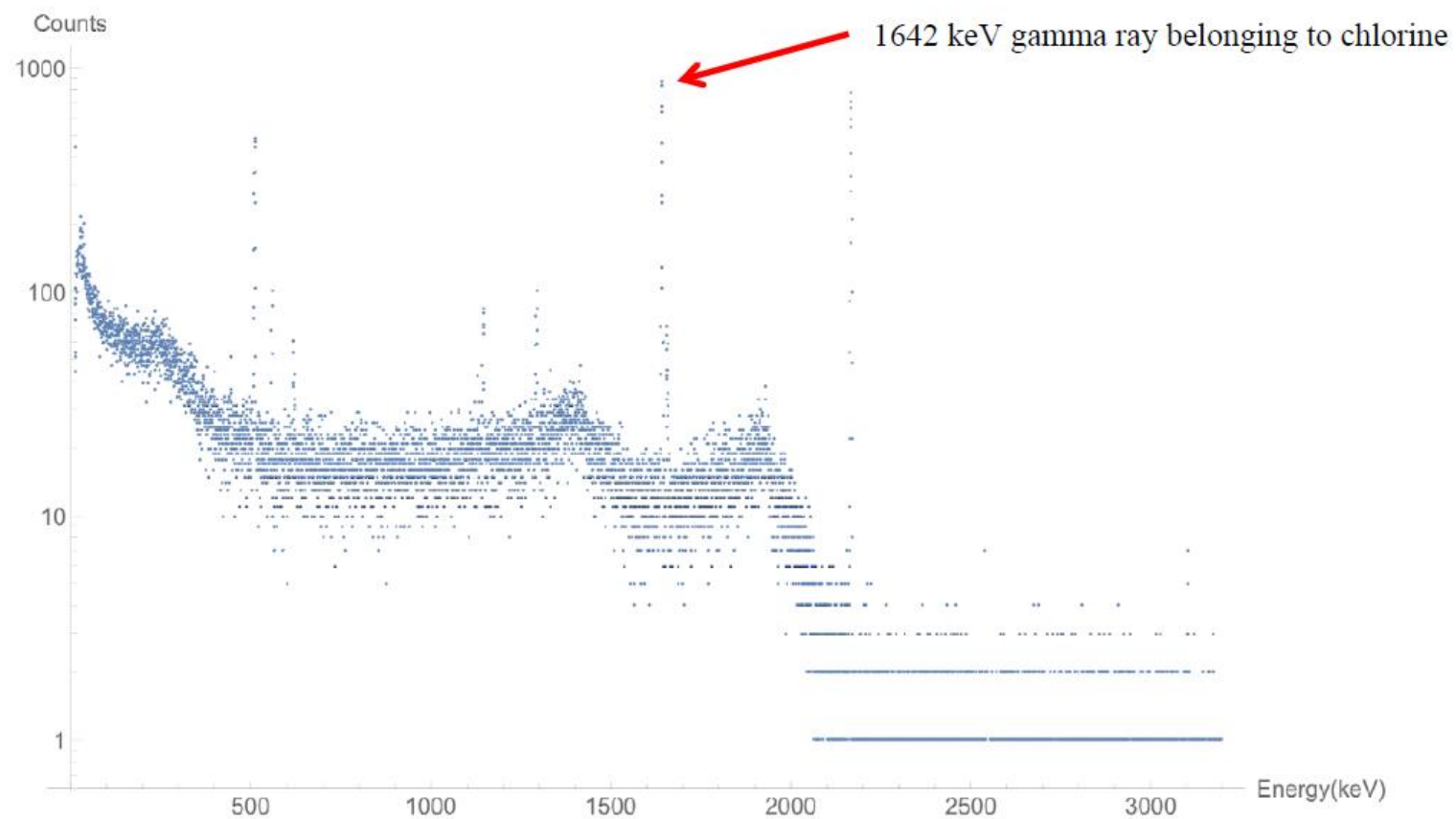
3. **R., Katona**; R., Locskai; A., Krójer; A., Csordás; T., Kovács: <sup>14</sup>C Analysis of organic acids in hydrocarbon mixture, EUROCORR Conference, 2020

4. A., Rivonkar; T., Suzuki-Muresan; A., Abdelouas; M., Mokili; **R., Katona**; T., Kovács: Study of existing chemical decontamination methods of radioactive metals with a view on their optimization, International Conference on Radioactive Waste Management: Solutions for Sustainable Future, 199, 2021

5. D-B., Tran; T., Vu; D-Q., Tran; T-T., Nguyen; **R., Katona**; T., Kovács; M., Hegedűs; V-H., Duong: Application of machine learning method for prediction of radon release from copper ore mining at Sin Quyen deposit, Lao Cai, Vietnam. VIII. Terrestrial Radioisotopes in Environment. International Conference on Environmental Protection, 59, 2022

## 10 Mellékletek

1. melléklet.  $^{36}\text{Cl}$  izotópot tartalmazó oldat gamma-spektruma



## 2. melléklet. Folyadékszintillációs mérés programja

Assay Definition - C:\Packard\TriCarb\Assays\CPM\_C14.lsa

Count Conditions | Count Corrections | Report Definition | Report Output | Special Files | Worklist | Assay Details

Nuclide Group

Name: 14C      Count Mode: Normal      Quench Indicator: tSIE  
External Std Terminator: 1 minute

Pre-count Delay (min): 0.00      Assay Count Cycles: 1      Number of Vials per Sample: 1  
Count Time (min): 200.00      Repeat Sample Count: 3       Calculate %Reference

keV Energy Regions

|   | Lower Limit | Upper Limit |
|---|-------------|-------------|
| A | 0.0         | 156.0       |
| B | 4.0         | 156.0       |
| C | 0.0         | 0.0         |

Background CPM Subtraction

Subtract Background

Manual

|   |      |
|---|------|
| A | 0.00 |
| B | 0.00 |
| C | 0.00 |

Low CPM Threshold

Stop Counting

|   |   |
|---|---|
| A | 0 |
| B | 0 |
| C | 0 |

2 Sigma Percent Threshold

Stop Counting

Regions:  Any Region  All Regions

|   |      |
|---|------|
| A | 0.00 |
| B | 0.00 |
| C | 0.00 |

OK      Apply      Undo      Save As...      Help

Count Conditions | **Count Corrections** | Report Definition | Report Output | Special Files | Worklist | Assay Details

**Special Conditions**

Static Controller

Luminescence Correction

Coincidence Time (nsec):

Delay Before Burst (nsec):

Enable PAC

Strength:

Auxiliary Spectrum:

---

**Half-life Correction**

Apply Half-life Correction

Nuclide Group:

|   | Lower Limit                      | Upper Limit                        | Half-life                            | Units   | Reference Date | Reference Time |
|---|----------------------------------|------------------------------------|--------------------------------------|---------|----------------|----------------|
| A | <input type="text" value="0.0"/> | <input type="text" value="156.0"/> | <input type="text" value="5728.49"/> | Years   | Start of Assay | Start of Assay |
| B | <input type="text" value="4.0"/> | <input type="text" value="156.0"/> | <input type="text" value="0.00"/>    | Minutes | Start of Assay | Start of Assay |
| C | <input type="text" value="0.0"/> | <input type="text" value="0.0"/>   | <input type="text" value="0.00"/>    | Minutes | Start of Assay | Start of Assay |

OK | Apply | Undo | Save As... | Help

### 3. melléklet. Számítások részletezése

*Inkompatibilitás számítása:*

SBN A kőolaj: 77.6

SBN C kőolaj: 64

IN: 44.6

Ha A kőolaj arány 0 % és C kőolaj arány 100 %/, akkor SBN(mix):

$$\frac{(0 \cdot 77.6 + 100 \cdot 44.6)}{0 + 100} = 64$$

Változó keverési arányban az eredmények:

| A<br>kőolaj | C<br>kőolaj | SBN<br>(mix) | IN<br>(max) |
|-------------|-------------|--------------|-------------|
| 0           | 100         | 64           | 44.6        |
| 10          | 90          | 65.36        | 44.6        |
| 20          | 80          | 66.72        | 44.6        |
| 30          | 70          | 68.08        | 44.6        |
| 40          | 60          | 69.44        | 44.6        |
| 50          | 50          | 70.8         | 44.6        |
| 60          | 40          | 72.16        | 44.6        |
| 70          | 30          | 73.52        | 44.6        |
| 80          | 20          | 74.88        | 44.6        |
| 90          | 10          | 76.24        | 44.6        |
| 100         | 0           | 77.6         | 44.6        |

*Lerakódási hajlam számítása:*

A szűrő tömege a vizsgálat előtt ( $m_1$ ): 15.2683 g

A szűrő tömege a vizsgálat után ( $m_2$ ): 15.5898 g

A lerakódási hajlam:

$$1000 \cdot \frac{100 (15.5898 - 15.2683)}{25} = 1286$$

*Relatív sztenderd szórás számítása (%RSD):*

ASTM D3230 módszerrel mért koncentráció: 21.2 mg/kg

ASTM D4929 módszerrel mért koncentráció: 2.6 mg/kg

Szabványos módszerrel mért össz.klór koncentráció:  $21.1 + 2.6 \text{ mg/kg} = 23.8 \text{ mg/kg} \pm 3.42 \text{ mg/kg}$

%RSD számítása:

$$100 \cdot \frac{3.42}{23.8} = 14.37$$

*Sztenderd oldat napi aktivitásának számítása:*

$^{14}\text{C}$  sztenderd oldat aktivitása: 130400 cpm

$^{14}\text{C}$  felezési idő: 2091450 nap

Gyártási idő: 2020.07.13.

Mérés ideje: 2021.11.25

A gyártás és a mérés közt eltelt idő: 500 nap

$$\lambda = \frac{\ln 2}{2091450}$$

$$130378 \cdot e^{-\lambda \cdot 500} = 130378$$

*Hatékonyság (EF) számítás:*

Sztenderd aktivitása a mérés idején: 130378 cpm

Sztenderd oldat mért aktivitása: 125 600cpm

$$\frac{125\,775}{130378} \cdot 100 = 96.5 \%$$

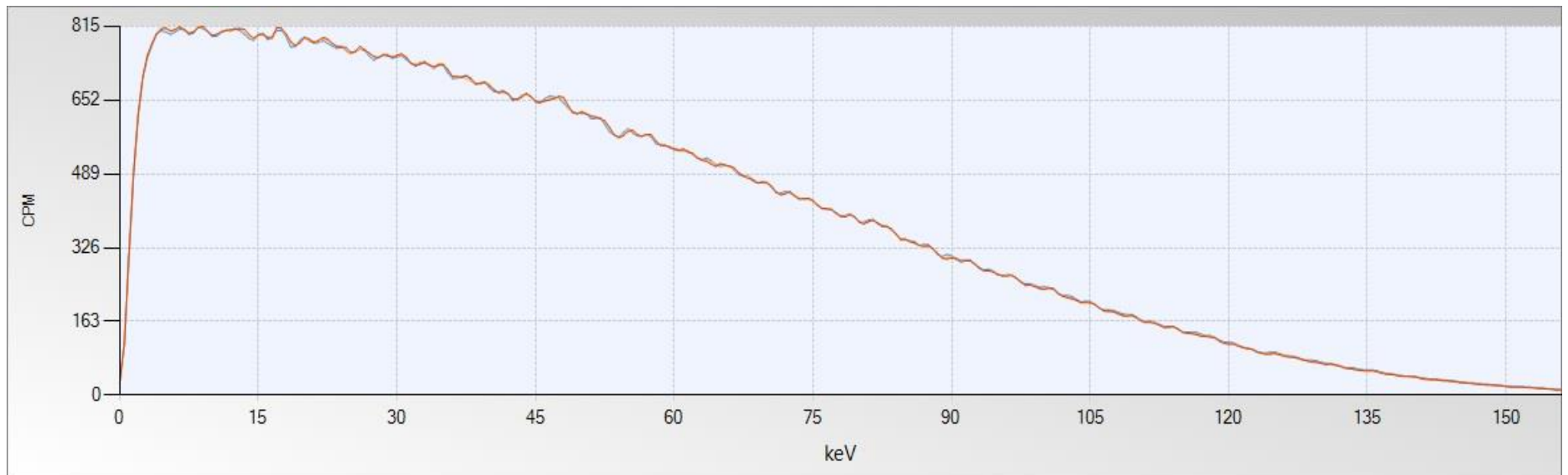
*Felületi aktivitás (I) számítás:*

Korróziós termék aktivitása: 34.7 cpm

Vizsgálati elegy aktivitása: 22.6 cpm

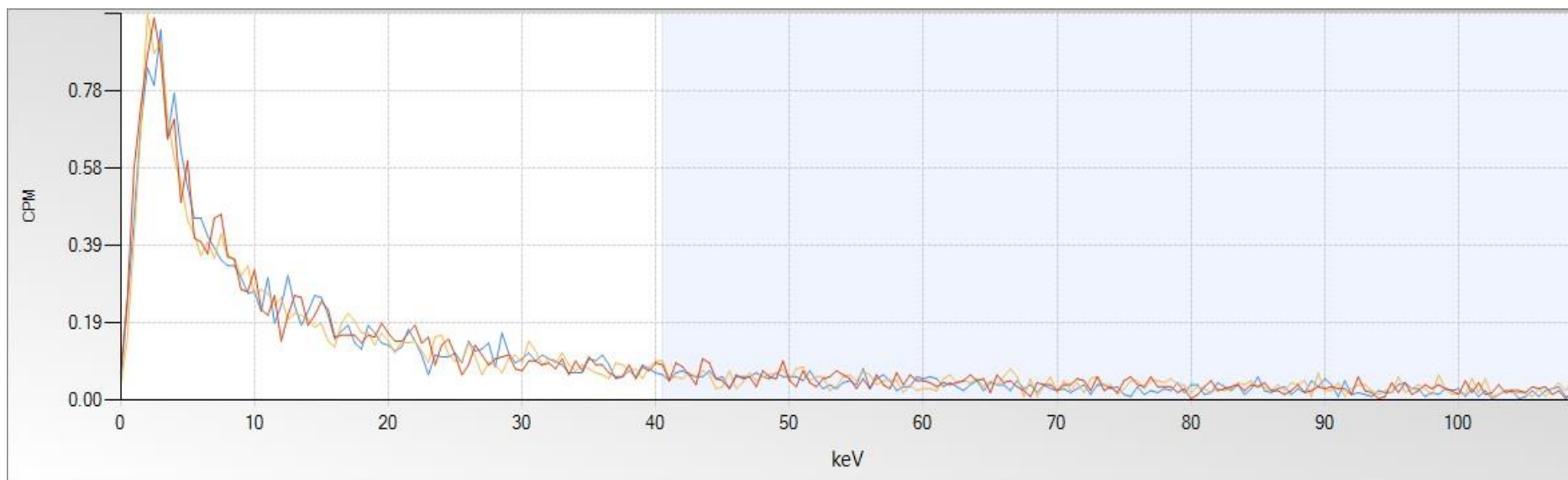
$$\frac{22.6}{34.7} = 0.6$$

**4. melléklet.** Folyadékszintillációs mérés technikával végzett vizsgálat mérési spektrumai

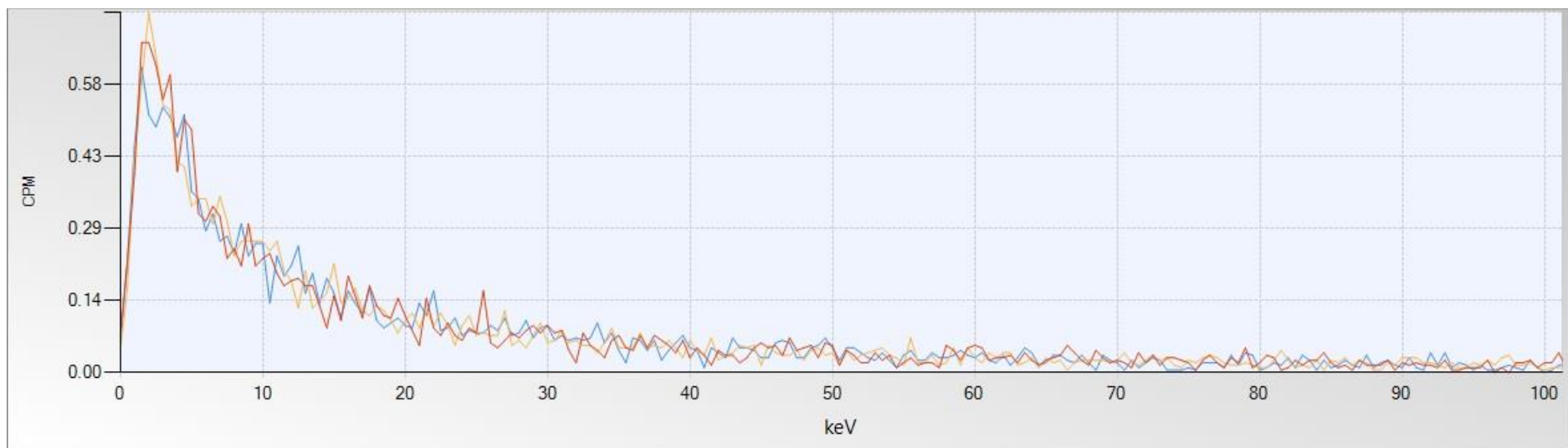


Sztenderd oldat

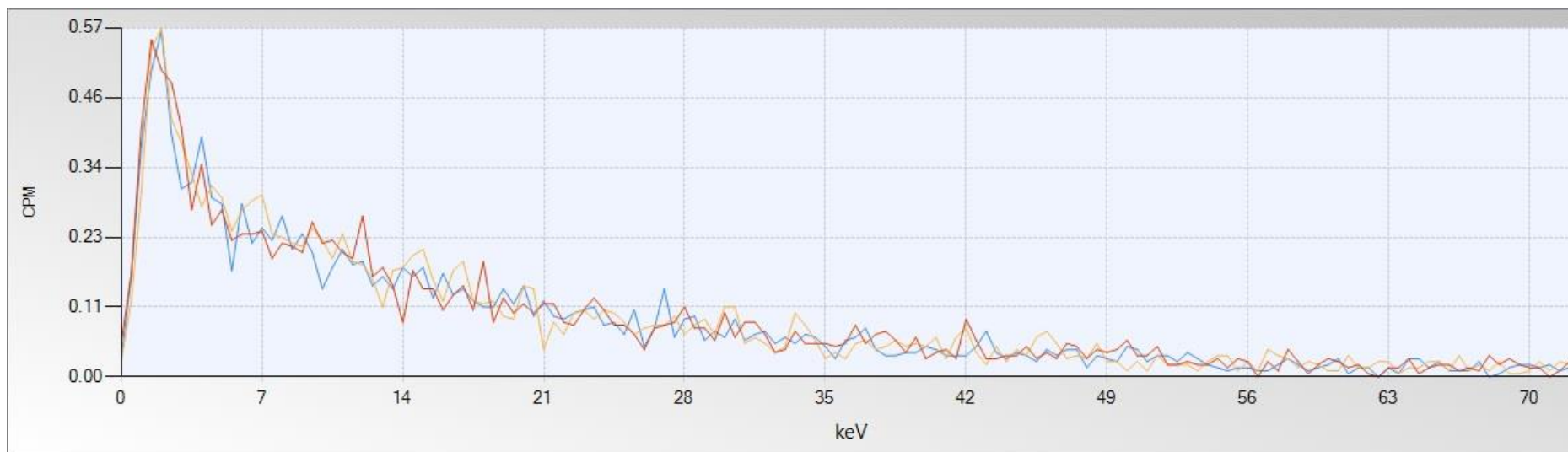




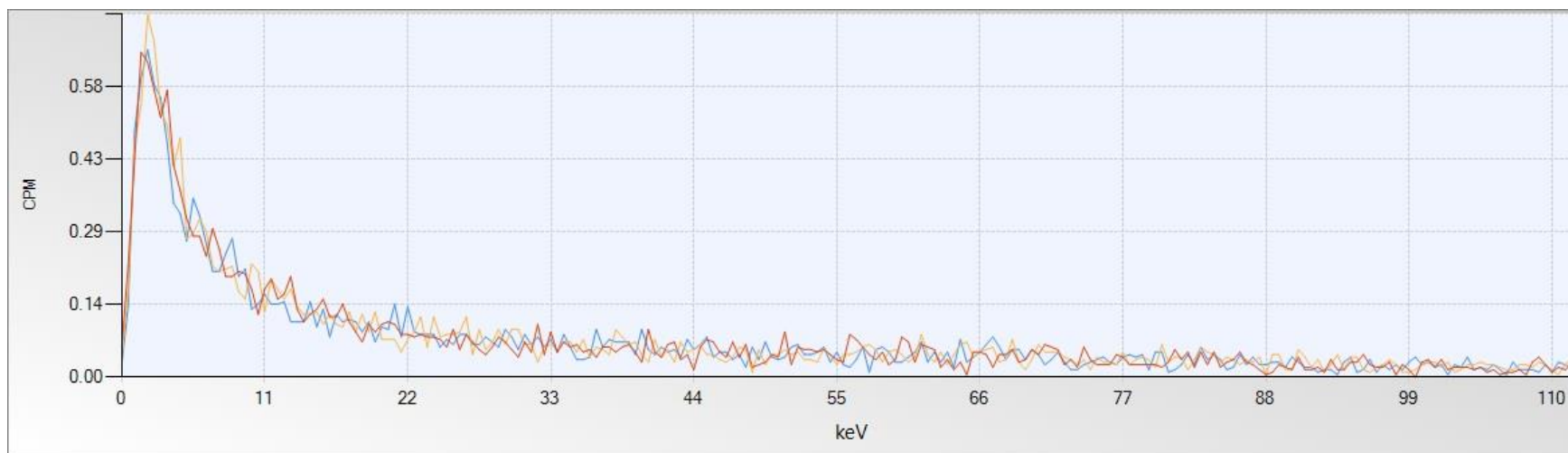
$^{14}\text{C}$  izotópot nem tartalmazó közeg (háttér)



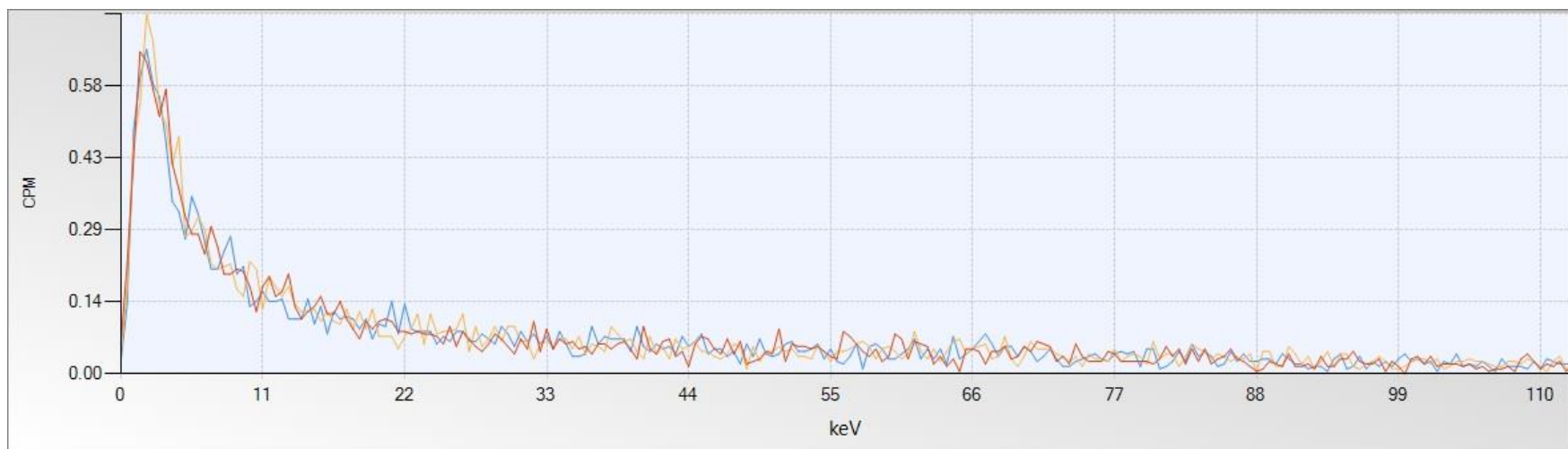
0 ppm korróziós inhibitor tartalom



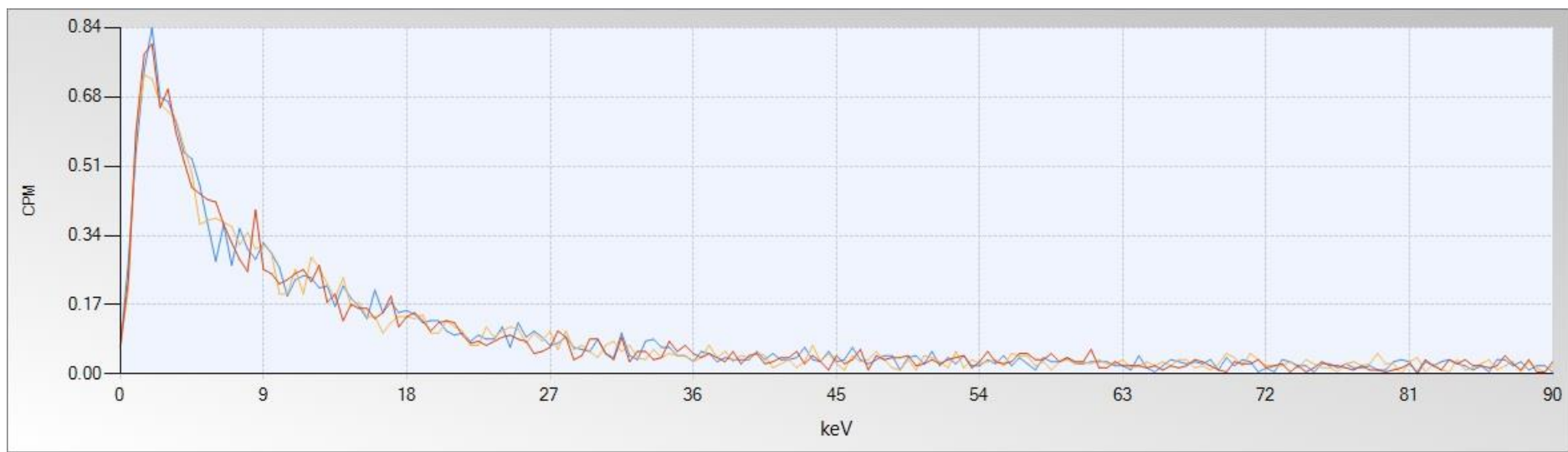
0 ppm korróziós inhibitor tartalom/2



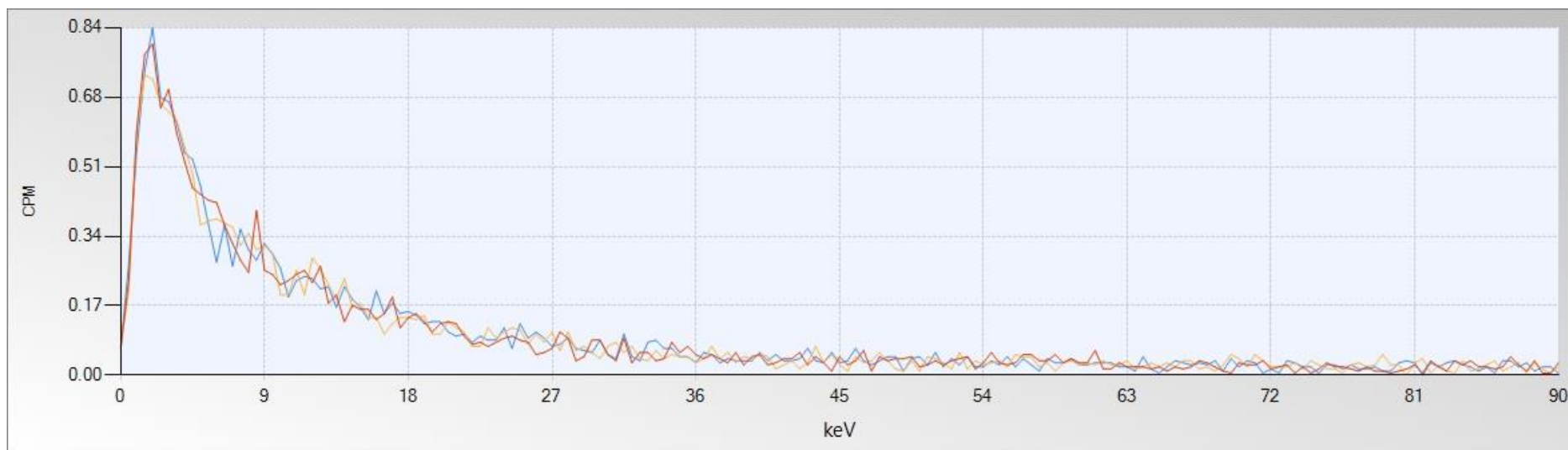
20 ppm korróziós inhibitor tartalom



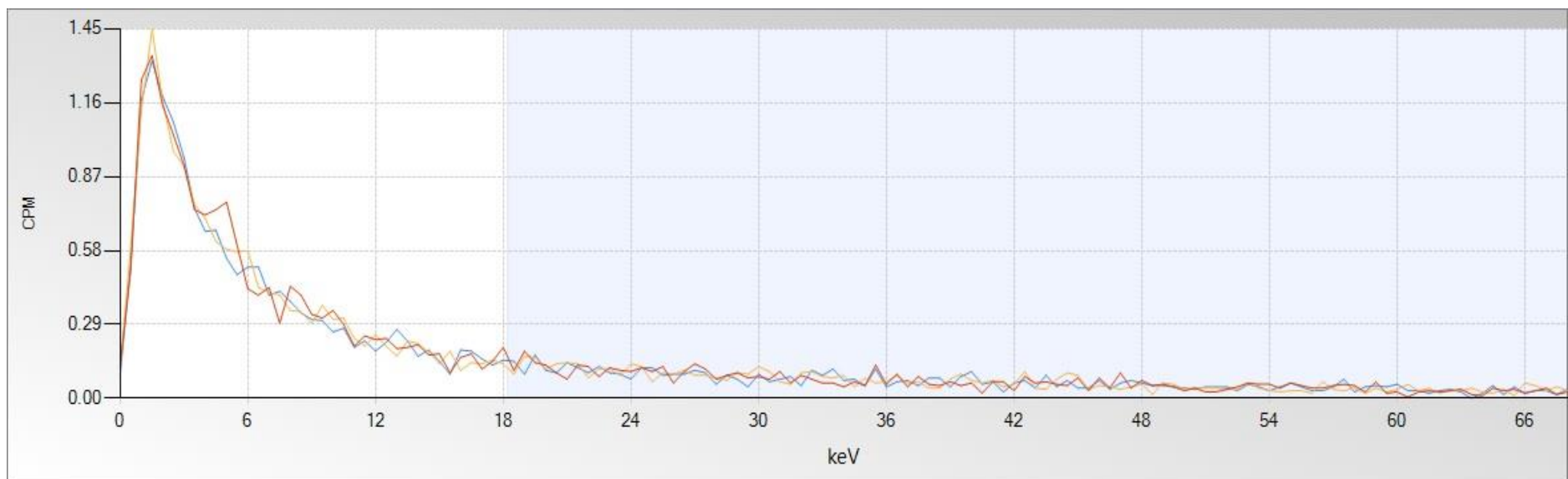
20 ppm korróziós inhibitor tartalom/2



50 ppm korróziós inhibitor tartalom

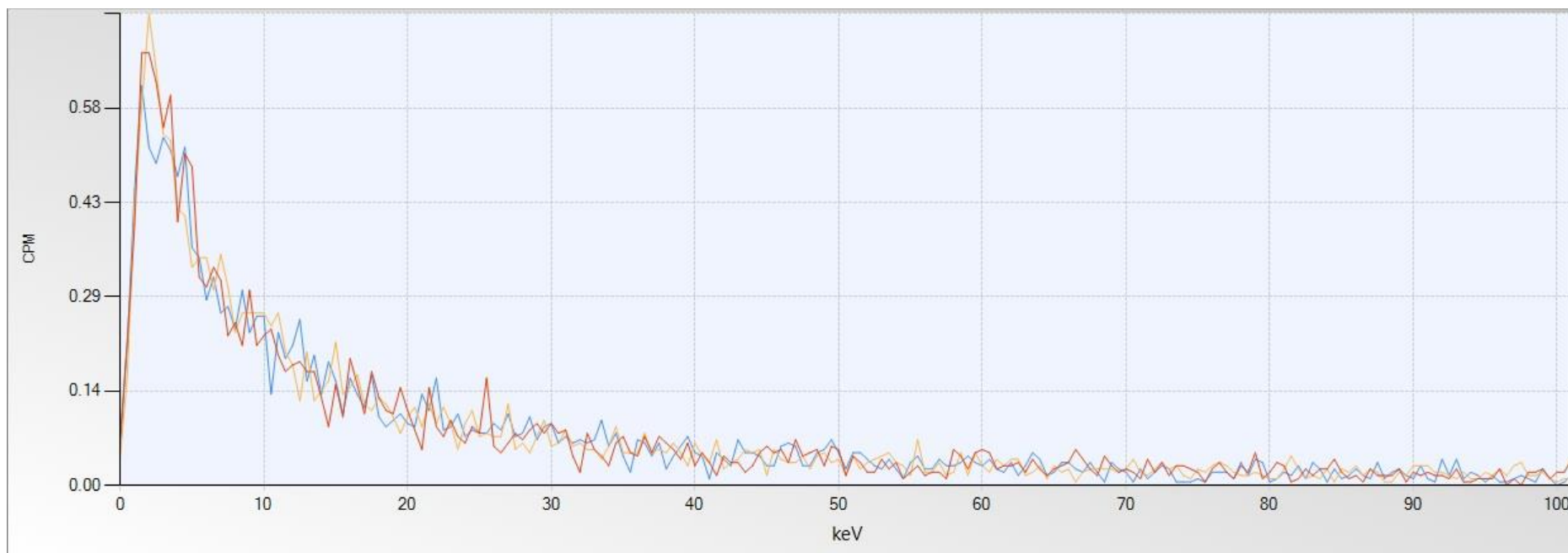


50 ppm korróziós inhibitor tartalom/2



100 ppm korróziós inhibitor tartalom





100 ppm korróziós inhibitor tartalom/2

## 11 Köszönetnyilvánítás

Ez úton szeretnék köszönetet mondani témavezetőmnek, Dr. Kovács Tibornak, aki szakmai, emberi tanácsaival türelmesen irányított az elmúlt években, valamint a Radiokémiai és Radioökológiai Intézeti Tanszék minden dolgozójának a légkörért, amiben a munkámat végezhettem.

Köszönettel tartozom Krójer Antalnak és a RozsdaLovag Kft. munkatársainak a számtalan lehetőségért, melyek nélkül most ez a dolgozat nem készült volna el. A Társaság elkötelezettsége és munkája példaként szolgált számomra a képzés során.

Köszönöm továbbá a MOL Nyrt. Dunai Finomító korróziós szakmérnökeinek, a DS Fejlesztés Analitika és a Minőségellenőrzés csapatának az együttműködést. Laboratóriumi háttérük és szaktudásuk biztosította a dolgozat megfelelő minőségben való megjelenését.

Végül köszönöm szüleimnek, az egész családomnak és a barátaimnak, hogy támaszt nyújtottak minden téren akkor, és amikor szükségem volt rá.