



**DOKTORI (PhD) ÉRTEKEZÉS**

**KŐOLAJIPARI CÉLOKRA ELŐÁLLÍTOTT  
TENZIDKOMPOZÍCIÓK VIZSGÁLATA**

**Készült a Pannon Egyetem Vegyészmérnöki- és Anyagtudományok Doktori  
Iskola keretében**

DOI: 10.18136/PE.2025.971

**KÉSZÍTETTE:**

**HARTYÁNYI MÁTÉ**

OKLEVELES VEGYÉSZMÉRNÖK

**TÉMAVEZETŐ:**

**DR. NAGY ROLAND**

TUDOMÁNYOS FŐMUNKATÁRS

**PANNON EGYETEM**

**MÉRNÖKI KAR**

**BIO-, KÖRNYEZET- ÉS VEGYÉSZMÉRNÖKI KUTATÓ-FEJLESZTŐ KÖZPONT**

**MOL- ÁSVÁNYOLAJ ÉS SZÉNTECHNOLÓGIAI INTÉZETI TANSZÉK**

**VESZPRÉM**

**2025**

# KÖOLAJIPARI CÉLOKRA ELŐÁLLÍTOTT TENZIDKOMPOZÍCIÓK VIZSGÁLATA

Az értekezés doktori (PhD) fokozat elnyerése érdekében készült a Pannon Egyetem  
Vegyésszmérnöki- és Anyagtudományok Doktori Iskolája keretében

BIO-, KÖRNYEZET- ÉS VEGYÉSSZMÉRNÖKI TUDOMÁNYOK tudományágban

Írta: HARTYÁNYI MÁTÉ

Témavezető: DR. NAGY ROLAND

Elfogadásra javaslom: igen / nem.

.....  
témavezető

Az értekezés bírálatra bocsátható.

.....  
TDHT elnök

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

A bíráló Bizottság tagjai:

elnök:.....

bírálok:.....

tagok:.....

Veszprém, 2025.

.....  
Bíráló Bizottság elnök

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

Veszprém, 2025.

.....  
EDHT elnök

# Tartalomjegyzék

|       |   |    |
|-------|---|----|
| 1     | Bevezetés .....   | 1  |
| 2     | Szakirodalmi áttekintés .....   | 3  |
| 2.1   | Kőolajtermelés szükségessége.....   | 3  |
| 2.2   | Kőolajtelepek leművelési módszerei .....  | 8  |
| 2.3   | Egy tenzid-polimeres elárasztási projekt bemutatása.....                            | 11 |
| 2.4   | Tenzid-polimeres pilot projektek 2018-2025 .....                                    | 12 |
| 2.5   | cEOR során alkalmazott tenzidek.....  | 15 |
| 2.5.2 | Tenzidek típusai.....   | 16 |
| 2.5.3 | Anionos tenzidek .....  | 16 |
| 2.5.4 | Kationos tenzidek .....   | 17 |
| 2.5.5 | Nemionos tenzidek .....   | 17 |
| 2.5.6 | Zwitterionios tenzidek .....  | 17 |
| 2.5.7 | Gemini tenzidek.....  | 17 |
| 2.6   | Koszolvensek szerepe az EOR-ban .....   | 18 |
| 2.7   | cEOR során alkalmazott folyási tulajdonságot módosító polimerek.....                | 19 |
| 2.7.1 | Természetes folyásmódosító polimerek.....   | 19 |
| 2.7.2 | Szintetikus folyásmódosító polimerek.....   | 19 |
| 2.8   | Vizsgálatok a tenzides-polimeres elárasztás segédanyagainak fejlesztése során<br>21 |    |
| 2.8.1 | Tenzidek jellemzésére alkalmas tulajdonságok .....                                  | 23 |
| 2.8.2 | Tenzidek alkalmazhatóságának vizsgálata .....                                       | 25 |
| 2.8.3 | Tenzidek hatékonyságának vizsgálata .....   | 26 |
| 2.9   | Szakirodalmi áttekintés összefoglalása .....  | 29 |
| 3     | Felhasznált anyagok.....  | 31 |
| 3.1   | Szintetikus rétegvizek.....   | 31 |
| 3.2   | Kőolajok jellemzői .....  | 32 |
| 3.3   | Alkalmazott porított kőzet tulajdonságai.....                                       | 33 |

|       |   |    |
|-------|---|----|
| 3.4   | A folyási tulajdonságot módosító polimerek.....                             | 34 |
| 3.5   | Vizsgálatokhoz felhasznált kereskedelmi forgalomban kapható tenzidek .....  | 36 |
| 3.5.1 | Előállított tenzidkompozíciók.....  | 38 |
| 3.5.2 | Felhasznált koszolvenszek és tulajdonságaik .....                           | 39 |
| 4     | Alkalmazott módszerek .....   | 40 |
| 4.1   | Vizes oldat készítés .....  | 40 |
| 4.1.1 | Szintetikus/modell rétegvíz készítése .....                                 | 40 |
| 4.1.2 | Polimerek vizes oldatának készítése.....                                    | 40 |
| 4.1.3 | Tenzidek / tenzidkompozíciók vizes oldatának készítése.....                 | 40 |
| 4.2   | Rétegvízben való oldhatóság vizsgálata .....                                | 41 |
| 4.2.1 | Turbiditás vizsgálata .....   | 42 |
| 4.3   | Vízszám vizsgálata .....  | 43 |
| 4.4   | Emulgeáló hatás vizsgálata.....   | 44 |
| 4.5   | Olajkimosó hatás vizsgálata .....   | 45 |
| 4.6   | Határfelületi feszültség vizsgálata .....                                   | 47 |
| 4.7   | Reológiai vizsgálatok .....   | 48 |
| 5     | Módszerfejlesztés.....  | 49 |
| 5.1   | Tenzidek emulgeáló hatásának vizsgálata ADEM-berendezéssel.....             | 49 |
| 5.2   | Olajkimosó hatás vizsgálata üvegapillárisban .....                          | 59 |
| 5.3   | Vízszám érték meghatározása .....   | 67 |
| 6     | Tenzidkompozíció fejlesztés mérési adatai és eredményei.....                | 73 |
| 6.1   | Tenzidkompozíciók vízdoldhatóságának vizsgálata nagy sótartalmú rétegvízben | 73 |
| 6.2   | Oxo-alkohol típusú vegyületek koszolvensként való alkalmazásának vizsgálata | 83 |
| 6.2.1 | 2-butoxietanol hatásának vizsgálata .....                                   | 84 |
| 6.2.2 | 2-fenoxietanol alkalmazásának vizsgálata.....                               | 86 |
| 6.3   | Tenzid-polimer oldatok viszkozitásának vizsgálata .....                     | 91 |

|     |   |     |
|-----|---|-----|
| 6.4 | Kölcsönhatás vizsgálatok .....            | 96  |
| 7   | Az eredmények ipari alkalmazhatósága..... | 99  |
| 8   | Összefoglalás .....                       | 101 |
| 9   | Új tudományos eredmények.....             | 103 |
| 10  | New Scientific Results .....              | 107 |
| 11  | Irodalomjegyzék.....                      | 111 |
|     | Köszönetnyilvánítás .....                 | 124 |

# KŐOLAJIPARI CÉLOKRA ELŐÁLLÍTOTT TENZIDKOMPOZÍCIÓK VIZSGÁLATA

HARTYÁNYI MÁTÉ

PANNON EGYETEM  
MOL ÁSVÁNYOLAJ- ÉS SZÉNTÉCHNOLÓGIAI INTÉZETI TANSZÉK

## KIVONAT

A szerző a harmadlagos kőolaj-kitermelésben alkalmazott tenzidkompozíciók vizsgálatával foglalkozott kutatómunkája során. A dolgozatban tekintettel volt a tenzidkompozíciók fejlesztésének folyamata során felmerülő jelenségekre. Munkája során az ipari relevanciával rendelkező tudományos problémák megoldását tűzte ki célul.

A tenzidek és tenzidkompozíciók fejlesztése és szelekciója során alkalmazott olajkimosó hatás- és emulgeáló hatás vizsgálat, valamint vízszám-meghatározás módszerét felülvizsgálta és továbbfejlesztette. Ezáltal javította a módszerek megbízhatóságát és csökkentette a vizsgálatához alkalmazott szerves oldószerek okozta egészségügyi kockázatokat.

Tanulmányozta a tenzidkompozíció fejlesztés és szelekció során fellépő, a tenzidek között kialakuló kölcsönhatásokat nagy sótartalmú rétegvízben. A jelenség kimutatására kőolajjal szembeni határfelületi feszültséget határozott meg és az oldatok turbiditását is mérte. A kísérleti munkájában megvizsgálta az oxo-alkohol típusú koszolvenszek tenzidkompozícióban történő alkalmazásának hatását a szelekciós folyamat során vizsgált hatásjellemzőkre, mind a tenzidkompozíciót önmagában, mind pedig folyási tulajdonságot módosító polimer alkalmazásával együtt vizsgálva. Munkájában egy korábban sikeresen alkalmazott tenzidkompozíciót továbbfejlesztett és reológiai vizsgálatokkal igazolta az új komponens hozzáadása révén létrejövő kölcsönhatásokat, mind az eredeti tenzid alkotókkal, mind pedig a folyási tulajdonságot módosító polimerekkel.

**Kulcsszavak:** kémiai harmadlagos kőolaj-kitermelés, tenzidkompozíciók, tenzid szelekció, módszerfejlesztés

# STUDY ON SURFACTANT BLEND PRODUCED FOR PETROLEUM INDUSTRY PURPOSES

MÁTÉ HARTYÁNYI

UNIVERSITY OF PANNONIA  
DEPARTMENT OF MOL HYDROCARBON AND COAL PROCESSING

## ABSTRACT

The author studied surfactant compositions for enhanced oil recovery, focusing on challenges encountered during their development with industrial relevance. Key testing methods—such as oil displacement, emulsification, and water number determination—were revised to improve reliability and reduce health risks from organic solvents. The research examined surfactant interactions in high-salinity formation water by measuring interfacial tension and turbidity. The effect of oxo-alcohol-type cosolvents on performance was analyzed in both surfactant-only and surfactant-polymer systems. The previously successful composition was further improved, and new component interactions were verified through rheological testing.

**Keywords:** chemical enhanced oil recovery, surfactant mixtures, surfactant selection, method development

# TEST DELLE COMPOSIZIONI DI TENSIOATTIVI FABBRICATI PER SCOPI DELL'INDUSTRIA PETROLIFERA

MÁTÉ HARTYÁNYI

UNIVERSITÀ DELLA PANNONIA  
MOL DIPARTIMENTO DI ISTITUTO DI TECNOLOGIA DEL PETROLIO  
E DEL CARBONE

## ASTRATTO

L'autore ha studiato le composizioni tensioattive per il recupero avanzato del petrolio, concentrandosi sulle sfide incontrate durante lo sviluppo, con rilevanza industriale. I metodi di prova principali – come lo spiazzamento dell'olio, l'emulsificazione e la determinazione del numero d'acqua – sono stati rivisti per migliorarne l'affidabilità e ridurre i rischi per la salute derivanti dai solventi organici. La ricerca ha esaminato le interazioni tra tensioattivi in acque di formazione ad alta salinità, misurando la tensione interfacciale e la torbidità. È stato analizzato l'effetto dei cosolventi di tipo alcol osso sulle prestazioni, sia nei sistemi solo tensioattivo sia in combinazione con polimeri. La composizione precedentemente efficace è stata ulteriormente migliorata, e le interazioni con i nuovi componenti sono state verificate attraverso test reologici.

**Parole chiave:** estrazione chimica terziaria del petrolio greggio, composizioni dei tensioattivi, selezione dei tensioattivi, sviluppo del metodo

## Rövidítésjegyzék

**ASP** - Alkáli-tenzid-polimer besajtolás

**ATBS** - Akrilamid-terc-butil szulfonát

**CAC** - Kritikus aggregációs koncentráció

**Cc** - A HLD-érték tenzidre jellemző tapasztalati állandója

**cEOR** - Kémiai harmadlagos kőolaj kitermelés (Chemical Enhanced Oil Recovery)

**CMC** - Kritikus micellaképződési koncentráció

**Coco-DEA** - Kókuszszírsav-dietanol-amin

**$d_4^{25}$**  – Relatív sűrűség 25 °C hőmérsékleten 4 °C hőmérsékletű vízhez viszonyítva

**DV<sup>25</sup>** – Dinamikai viszkozitás 25 °C hőmérsékleten

**EBP** - Végforrpont

**EOR** - Harmadlagos kőolaj kitermelés (Enhanced Oil Recovery)

**f(S)** - A HLD-érték sótartalom függő tényezőjét leíró függvény

**g(EACN)** - A HLD-érték olajos fázis ekvivalens n-alkán szénlánc hosszúságától függő tényezőjét leíró függvény

**h(A)** - A HLD-érték alkoholoktól és koszolvenszektől függő tényezőjét leíró függvény

**HAPAM** - Hidrofób asszociációval rendelkező poliakrilamid

**HDI** - Emberiség fejlettségi mutató (Human Development Index)

**HLB** - Hidrofil-lipofil egyensúly

**HLD** - Hidrofil-lipofil megoszlás

**HPAM** - Hidrolizált poliakrilamid

**IBP** - Kezdeti forrpont

**IFT** - Határfelületi feszültség (interfacial tension)

**i(T)** - A HLD-érték hőmérséklettől függő tényezőjét leíró függvény

**KO** - Kőolaj

**KV<sup>25</sup>** – Kinematikai viszkozitás 25 °C hőmérsékleten

**M** – Relatív mobilitás

**N<sub>c</sub>** - Kapilláris szám

**O/V** - Olaj a vízben típusú emulzió

**OOIP** - Eredeti olaj készlet (Original oil In Place)

**PAM** – Poliakrilamid

**p<sub>c</sub>** – Kapilláris nyomás

**r** - Pórus méret

**RV** - Rétegvíz

**SLES** - Nátrium-lauril-éter-szulfát

**TDS** - Teljes oldott sótartalom

**TK** - Tenzidkompozíció

**V/O** - Víz az olajban típusú emulzió

**δ** - Vizes és olajos fázisok közötti határfelületi feszültség

**μ** - Kiszorító fázis viszkozitása

**v** - Áramlási sebesség a pórusban

**θ** - Fázisok relatív nedvesítő képessége

# 1 Bevezetés

Napjainkban egyre nagyobb hangsúlyt fektetnek a megújuló és megújítható energiaforrások kutatására és azon cél elérésére, hogy a fosszilis energiahordozók felhasználásának arányát csökkentsék. Azonban a kőolaj, mint energia és alapanyag forrás feltehetően az elkövetkező években továbbra is jelentős szereppel bír majd. Mivel a kőolaj véges energiaforrás és nyersanyag, ezért mennyiségének csökkenésével a kitermelés hatékonyságát növelő kutatások és módszerek előtérbe kerülnek, mint például a tenzides és tenzid-polimeres elárasztásos telep művelési technikák. Ezek alkalmazása szükségessé válik olyan egyre nehezedő réteg körülmények mellett is, mint például a nagy sótartalmú rétegvizek, vagy magas hőmérsékletű tárolók.

A tenzidek és tenzidkompozíciók alkalmazhatóságát nehezítik a folyamatosan szigorodó környezetvédelmi szabályozások, melyek a korábban eredményesen alkalmazható felületaktív anyagok helyett új környezetbarát és zöld alapanyagokból előállítható tenzidek fejlesztésének irányát teszik szükségessé, melyek alkalmazhatósági tartománya jellemzően szűkebb. A tenzidek választékának bővülésével és a szélsőséges tárolói körülmények miatt, korábban nem tapasztalt, új jelenségek és kihívások kerülnek napvilágra, ami a tenzidkompozíciók egyedi fejlesztését teszi szükségessé. Ezen új megoldások és kihívások a korábban alkalmazott fejlesztési folyamat és a mérési módszerek felülvizsgálatát is szükségessé teszik.

Magyarországon a harmadlagos kőolajkihozatalban alkalmazott tenzidek és tenzidkompozíciók fejlesztésében, vizsgálatában és alkalmazásában több mint 20 éves tapasztalat áll rendelkezésre. A MOL Nyrt. megbízásából a Pannon Egyetem, a Miskolci Egyetem és a Szegedi Tudományegyetem több, szabadalmaztatott, tenzidet és tenzidkompozíciót fejlesztett ki a tenzid-polimeres elárasztáshoz. Ezen tenzidkompozíciók felhasználásával sikeres tenzid-polimeres elárasztást hajtottak végre az algyői kőolajmezőben, illetve külföldön, több országban is egykutas és pilot kísérletek formájában.

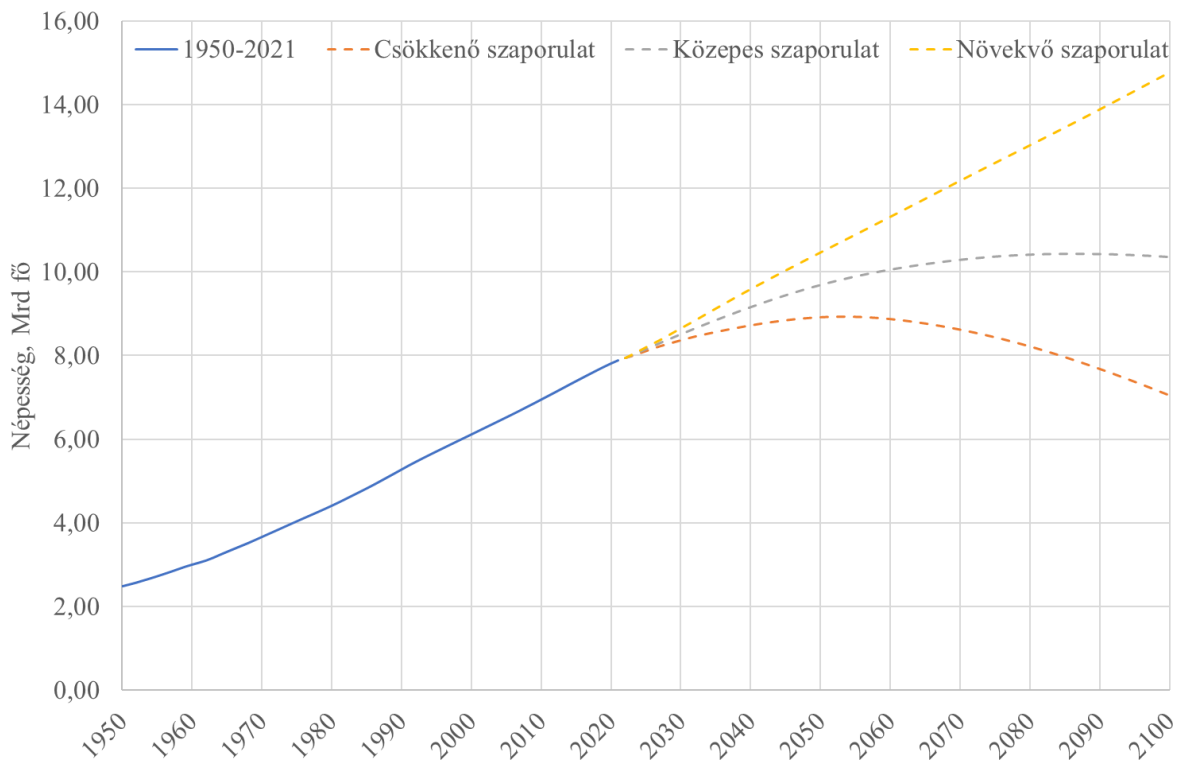
PhD cselekményem céljával a (tenzid-polimeres elárasztáshoz kapcsolódóan) tenzidek és tenzidkompozíciók fejlesztésében, valamint szelekciójában alkalmazott vizsgálati módszerek felülvizsgálatát és továbbfejlesztését tűztem ki. Azon vizsgálati módszerek esetén, ahol a fejlesztés szükséges, javítani kívánom a vizsgálatok megbízhatóságát és/vagy csökkenteni szeretném az egészségügyi- és biztonsági kockázatokat a vizsgálat kivitelezése során. Továbbá célom a tenzidkompozíciók fejlesztését elősegítő összefüggések feltárása, oly

módon, hogy vizsgálom a tenzidkompozíció összetételében történő módosítások befolyását a hatásvizsgálati jellemzőkre. Munkám ipari kapcsolódású, ezért az eredmények kiértékelése során a gyakorlati alkalmazhatóság lehetőségét is bemutatom.

## 2 Szakirodalmi áttekintés

### 2.1 Kőolajtermelés szükségessége

Az Egyesült Nemzetek Gazdasági és Szociális Osztálya (United Nations, Department of Economic and Social Affairs) 2022-ben közzétette előrejelzését a világ népesség növekedéséről. A jelentésükben több lehetőséget is felvázoltak, amelyek közül a csökkenő növekedési ütem mellett is 2053-ig a világ népességének növekedésére számítanak. A többi változat esetén azonban a 21. század végéig növekedés várható és a népesség az évszázad második felében 10 Mrd fő fölé emelkedhet [1]. Ugyanezen szervezet 2024-es frissített adatai alapján a világ népességének maximumát 2080-2090 közé teszik, 95%-os valószínűséggel a jelenlegi születési és halálozási adatok alapján [2]. A 2.1 ábra a világ népességének alakulását és előre jelzéseket mutat be 1950-2100 között.

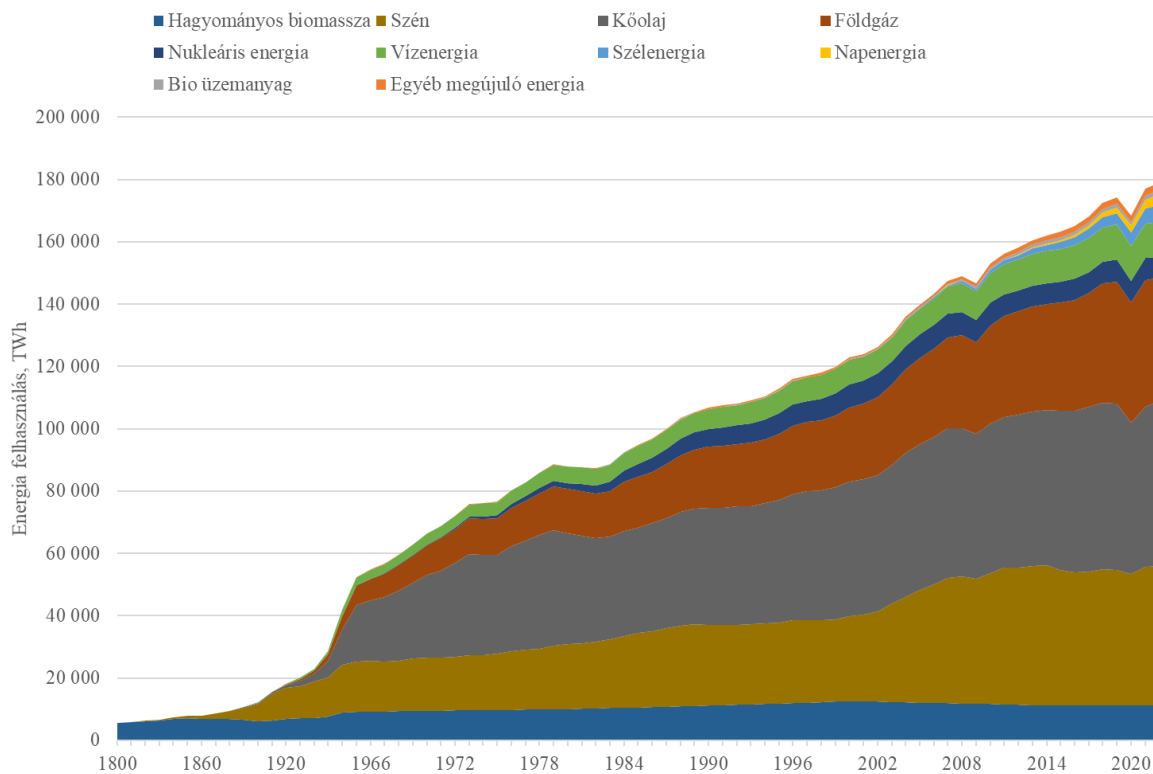


2.1. ábra A világ népessége 1950-2021-ig és várható változása 2022-2100 között az Egyesült Nemzetek, Gazdasági és Szociális Osztályának jelentése alapján [1]

A világ népességén túl, azonban a társadalmak fejlettsége is hatással van az energiafelhasználásra. A társadalmak fejlettségének, jólétének egyik jelzőszáma az emberiség fejlettségi mutató (Human Development Index, HDI). Az Egyesült Nemzetek Fejlesztési Programjában (United Nations Development Programme) közzétették a HDI változását 1990-2021 között és arról számoltak be, hogy a HDI növekvő tendenciát mutat [3]. Továbbá Martinez

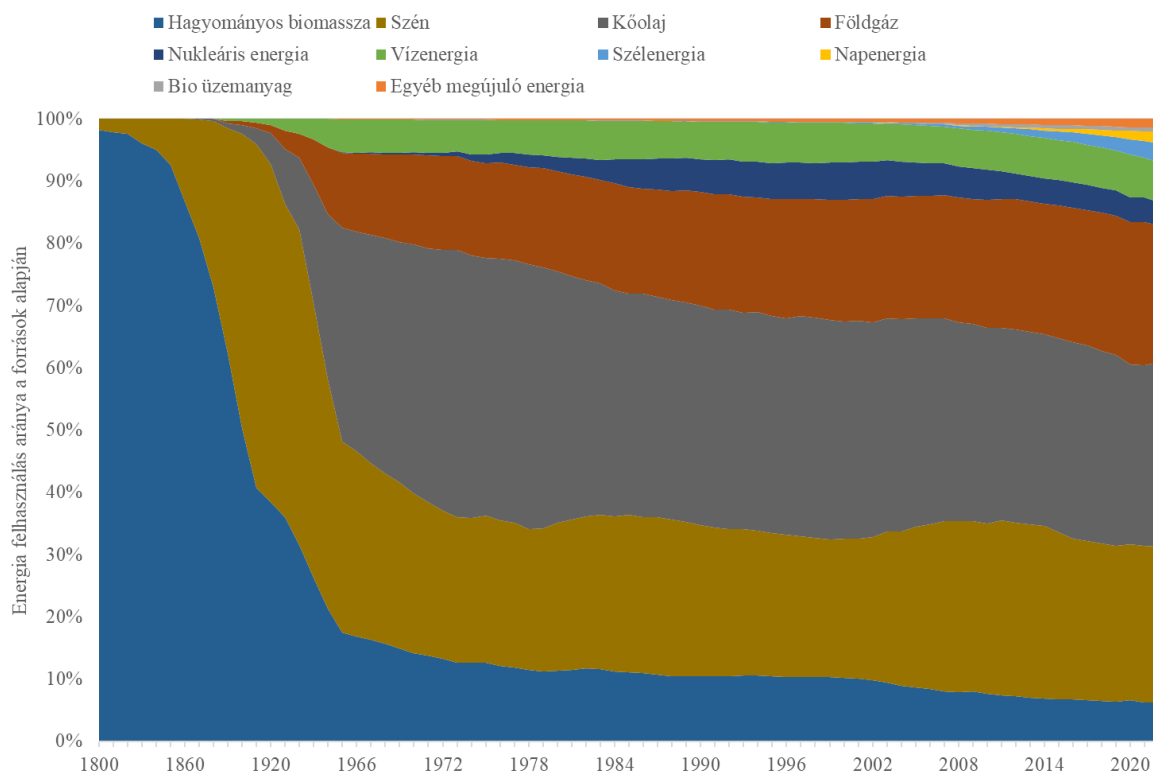
és Ebenhack (2008) arról számolnak, hogy a HDI növekedésével nő a társadalom fajlagos energiafelhasználása is [4].

Az Energy Institute által 2023-ban közzétett adatok szerint a világ éves energia felhasználása 179 000 TWh, ami továbbra is növekvő tendenciát mutat. A 2.2 ábra a világ éves energiafelhasználásának változását mutatja be 1800-2022 között különböző energiaforrásokra lebontva [5].



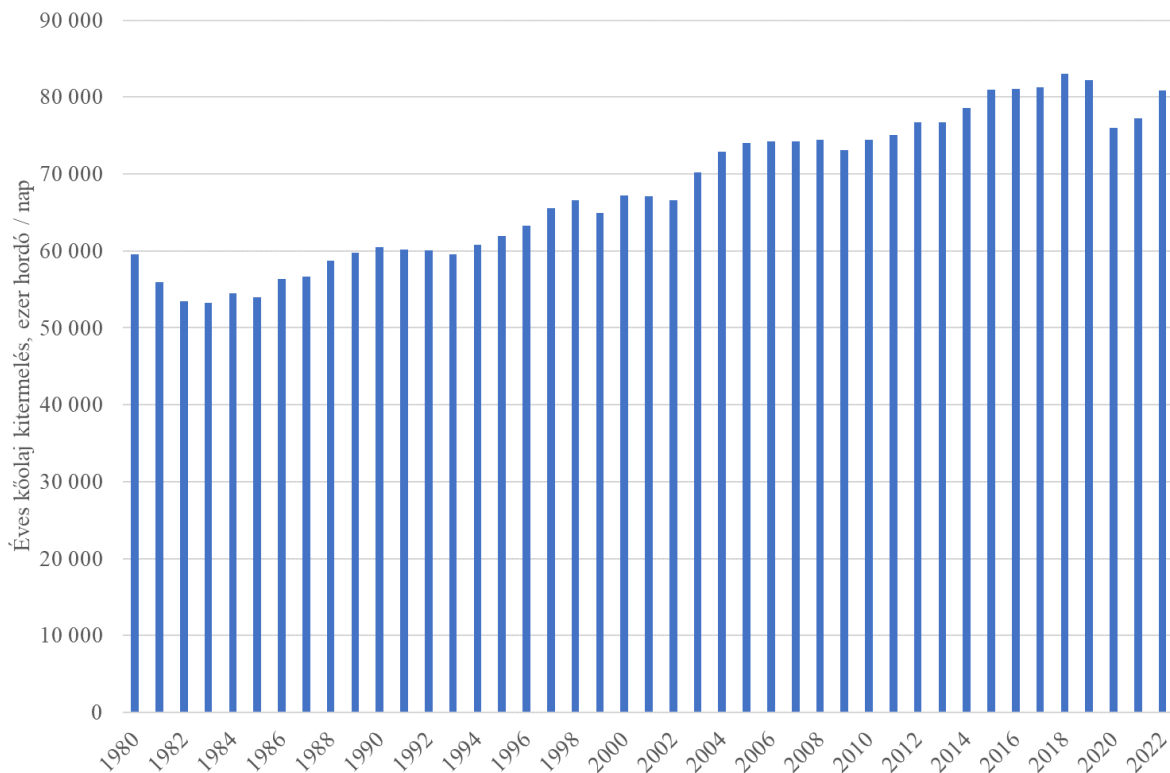
2.2. ábra A világ éves energiafelhasználása és forrás szerinti megoszlása 1800-2022 között [5]

A felhasznált energiaforrások arányát figyelembe véve megállapítható, hogy ugyan a kőolajból származó energia aránya a többi forráshoz képest az utóbbi 50 évben csökkent, azonban továbbra is ~30%-a ebből a forrásból származik. A felhasznált energiahordozó szerinti megoszlását 1800-2022 között mutatja be a 2.3 ábra [5].



2.3. ábra A felhasznált energia megoszlása a különböző energiaforrások alapján 1800-2022 között [5]

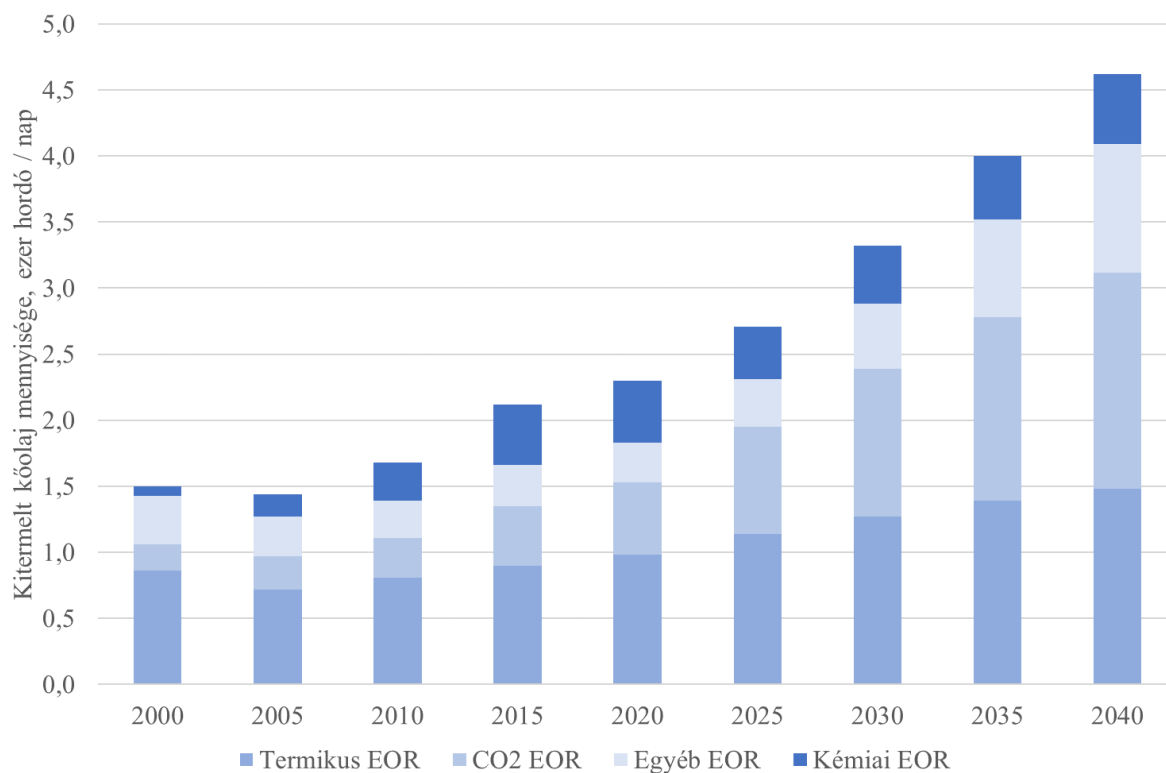
A 2.2 és a 2.3 ábrák adatai alapján következtethetünk arra, hogy az energiaigények a jelenlegi tendenciákat követve nőni fognak azonban arányaiban a kőolajból származó energia mennyisége csökkenni fog. Ez azonban nem jelenti az éves kőolaj kitermelés és felhasználás csökkenését is. A 2.4 ábra az éves kőolaj kitermelést mutatja be 1980-2022 között.



2.4. ábra Az éves kőolaj-kitermelés változása 1980-2022 között [6]

A U.S. Energy Information Administration adatai alapján (2.4 ábra) az éves kőolaj-kitermelés (és -felhasználás) növekvő tendenciát mutat, melyben időszakos visszaesések a világgazdasági események hatására láthatók, mint például a COVID-19 járvány idején [6].

Mint az közismert a kőolaj készleteink végesek, ezért nem csak az új lelőhelyek feltárásával, hanem a már meglévők minél hatékonyabb letermelésével is foglalkozni kell. A kitermelés határfokának növelése iránti igényeket jól reprezentálja, az International Energy Agency (2018) által közzétett előrejelzés, ami szerint 2040-re az EOR (Enhanced Oil Recovery, harmadlagos kőolaj kihozatal) projektek által termelt kőolaj mennyisége elérheti a 4,5 ezer hordó/nap mennyiséget. Ez a teljes olajkitermelés 4%-t teheti ki becsléseik szerint (2.5 ábra) [7].



2.5. ábra Az EOR projektek által termelt kőolaj mennyisége 2000-2040 között [6]

Ez a becslés alapján 2020 és 2040 között az EOR-projektek által termelt kőolaj mennyisége megduplázódik [7].

A népesség és a társadalmak fejlettségének növekedése miatt belátható, hogy a világ energiafelhasználása folyamatosan növekvő tendenciát mutat. Napjainkban egyre nagyobb hangsúlyt fektetnek a megújuló és megújítható energiaforrások kutatására, azonban ezek a tudomány jelenlegi állása alapján még nem helyettesíthetik az olyan fosszilis energiahordozókat, mint a kőolaj. A kőolaj készleteink végesek, ezért a jövőben az igények kielégítésére várhatóan a meglévő kőolajtárolók kizozatali hatásfokának növelésére lesz szükség.

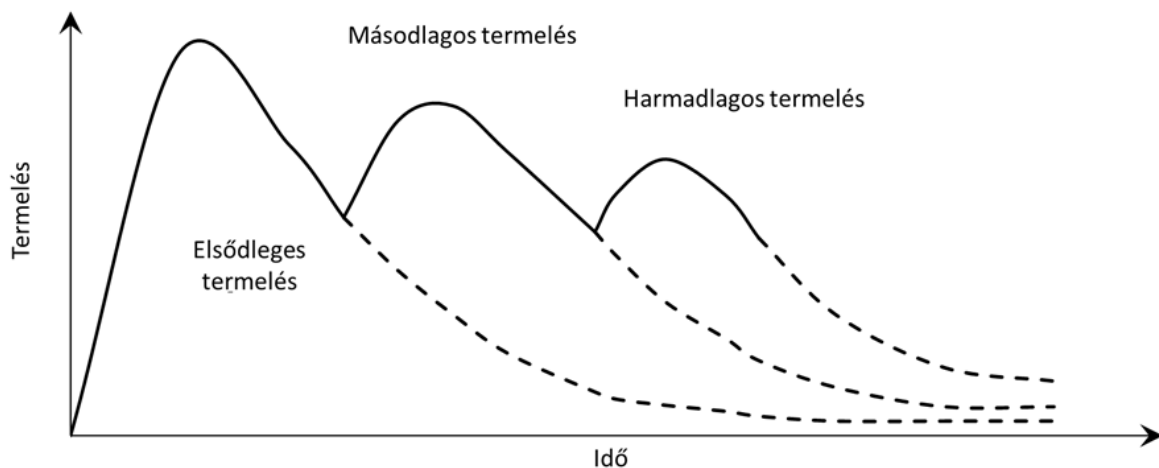
## 2.2 Kőolajtelepek leművelési módszerei

A kőolajtermelést a mező művelési módja szerint három nagy csoportba, elsődleges- másodlagos- és harmadlagos kitermelési módszerekre, szokás besorolni. Fontos megemlíteni, hogy az elnevezések történelmi eredetűek és nem feltétlenül jelentenek időbeli sorrendet a kőolajmezők termelésének élekciklusában. Az elsődleges és másodlagos termelési módszerekre gyűjtőnéven hagyományos (konvencionális) kitermelési módszereként, míg a harmadlagos módszerekre, enhanced oil recovery (EOR), növelt olajkihozatal elnevezéssel szoktak hivatkozni [8].

Az elsődleges leművelés esetén a kitermelni kívánt kőolaj a tárolóban uralkodó rétegnomás és a termelő kúttalp közti nyomásgradiens következtében halad a termelőkút irányába, majd jut a felszínre. A termelés előrehaladtával a kitermelt olajmennyiség csökken. Az eredeti olaj készlet (OOIP, Original oil In Place) kitermelhetősége ezen módszerrel sok tényezőtől függ, azonban általánosságban ~30%-ra becsülik a szakirodalmak [9-12].

Amikor a termelés elsődleges módszerrel gazdaságosan nem megvalósítható, akkor másodlagos leművelési módszerek alkalmazásával, mint például a víz vagy gázok besajtolásával a tárolóban kialakult nyomásgradiens fentartható és fokozható, mellyel többlet kőolajkihozatal érhető el. A harmadlagos művelési módokhoz képest ezen módszerek lényegesen olcsóbbak, azonban a kőolaj jelentős része továbbra is a tároló kőzetben marad. Ennek oka egyrészt, hogy a tárolókőzet inhomogenitása, ami miatt a besajtolt fluidum a nagyobb áteresztő képességű csatornákon halad a besajtoló kúttól a termelő kútig (makroszkopikus- vagy térfogati határfok). Másik oka pedig, hogy a kőolaj a kőzet mátrix szűk pórusaiban van csapdázódva (mikroszkopikus- vagy kapilláris határfok). A másodlagos kitermelési módszereknél is számos befolyásoló tényezőtől függ a leművelés határfoka. Legtöbb tároló esetén az elsődleges és másodlagos módszerekkel az OOIP több mint 50%-a visszamarad [13-15].

A harmadlagos, vagy más néven EOR, módszerekkel végzett projektek sikerét jelentősen befolyásolják különböző gazdasági tényezők és a kőolaj világgpiaci ára. Kezdetben az elsődleges és másodlagos módszerekkel végzett leművelés a legköltséghatékonyabb módszerek, azonban az idő előrehaladtával a kutak termelése csökken és a harmadlagos kitermelési módszerek gazdasági potenciálja nő. Az olajmező termelési sémáját az idő függvényében a különböző kitermelési szakaszokban a 2.6 ábra mutatja be [16].



2.6. ábra Az olajmező termelési sémája az idő függvényében a különböző kitermelési szakaszokban [16]

A harmadlagos kőolajkitermelés célja a porózus rezervoárban visszamaradt olaj további mobilizálása olyan módszerekkel, amelyek túlmutatnak a természetes nyomás kihasználásán és a víz-/gázbesajtoláson. Az EOR mechanizmusának értékelése során alapvető fogalom a kitermelési hatások, amely két fő összetevőre bontható: a mikroszkopikus (kapilláris) és a makroszkopikus (térfogati) kiszorítási hatásokra. A mikroszkopikus kiszorítási hatások azt mutatja meg, hogy a kiszorításhoz használt fluidum milyen hatékonysággal képes eltávolítani az olajat a pórusokból. A vizes besajtolás következtében diszpergált olajcseppek a kapilláris erők hatására képesek csapdázódni a pórusokban. Ezek a csapdázódott olajcseppek akkor mobilizálhatók, ha a kapilláris erők hatását sikerül csökkenteni. A kapilláris nyomás a következőképpen fejezhető ki:

$$p_c = \frac{2\delta \cos \theta}{r} \quad (1)$$

ahol  $p_c$  a kapilláris nyomás,  $\delta$  a vizes és olajos fázisok közötti határfelületi feszültség,  $\theta$  a fázisok relatív nedvesítő képessége és  $r$  a pórus mérete. A kapilláris erők olajcsapdázásban betöltött szerepét gyakran egy dimenzió nélküli szám, az ún. kapilláris szám ( $N_c$ ) segítségével írják le, amely a viszkozus és kapilláris erők arányát fejezi ki, ami a következőképp írható le:

$$N_c = \frac{\mu v}{\delta} \quad (2)$$

ahol  $\mu$  a kiszorító fázis viszkozitása, pedig  $v$  az áramlási sebesség a pórusban. A kémiai EOR-eljárások során a kapilláris szám 2-4 nagyságrendű növelése a cél [17-18].

A makroszkopikus hatások a kiszorító fázis térbeli lefedettségét írja le a rezervoárban, vagyis azt, hogy mennyire sikerül a kiszorító fluidumnak átáramolnia a teljes tárolóban. A

legfontosabb tényező a relatív mobilitás, amely az olaj és a kiszorító fázis viszkozitásának és permeabilitásának hányadosa.

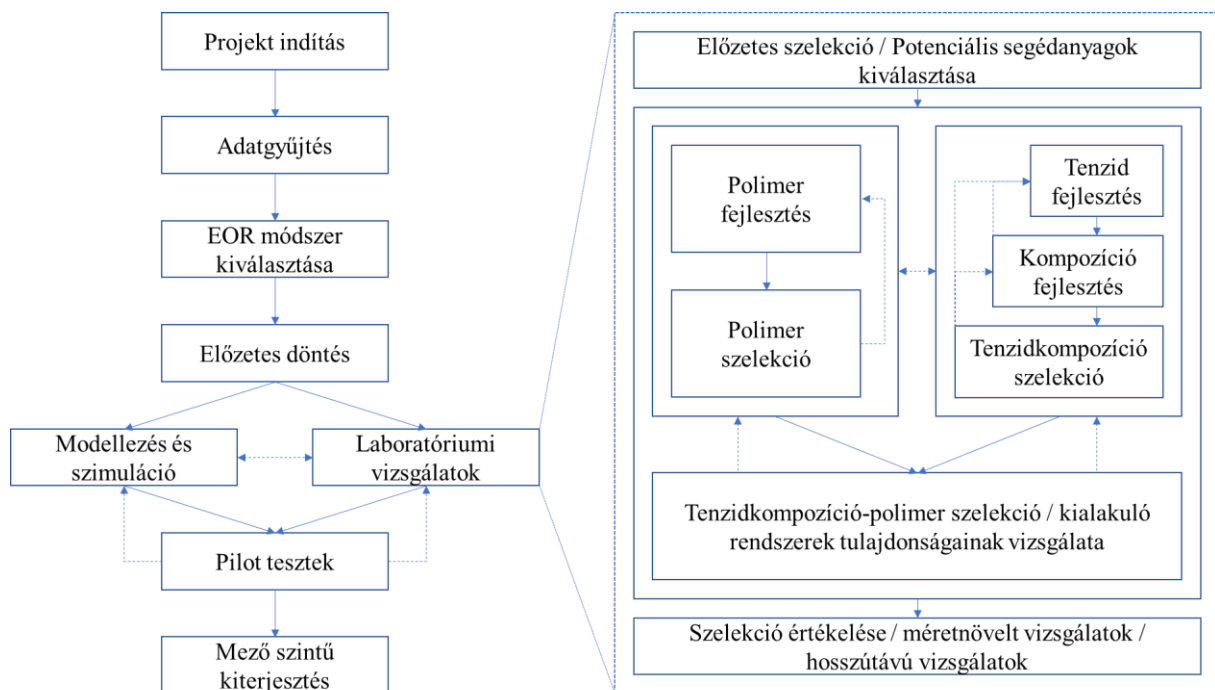
$$M = \frac{\mu_o k_v}{\mu_v k_o} \quad (3)$$

ahol  $\mu$  az olajos (o) és vizes (v) fázis viszkozitása,  $k$  pedig az effektív permeabilitás az egyes fázisok esetén. Kedvezőtlen relatív mobilitás ( $M > 1$ ) esetén a kiszorító fázis instabilan, „ujjszerűen” hatol előre, míg kedvező relatív mobilitás ( $M < 1$ ) esetén egyenletes áramlási front, dugószerű áramlás alakul ki [19-21].

Az idő előrehaladtával a kőolajmezők olajtermelése lecsökken. A termelés azonban fokozható, vagy szinten tartható harmadlagos módszerek alkalmazásával. A kémiai EOR (cEOR) során a különböző vegyi anyagok széles választéka használható, melyek közül a leggyakrabban alkalmazottak a tenzidek, polimerek, lúgok és nanorészecskék [22-24]. Dolgozatom a tenzid-polimeres elárasztás módszeréhez kapcsolódik, ezért a továbbiakban ezzel a területtel foglalkozom.

### 2.3 Egy tenzid-polimeres elárasztási projekt bemutatása

Az áttekintett szakirodalmak alapján összegyűjtöttem és összefoglaltam egy tenzid-polimeres projekt folyamatát a projekt indítástól a mező szintű kiterjesztésig. A harmadlagos kőolaj kitermelési módszerek alkalmazása összetett folyamat, amelyek minden egyes tárolóhoz egyedi megközelítést igényelnek és a kísérleti vizsgálatok különösen fontosak. A sikeres projekttervezésének első lépése a világos célok meghatározása, amelyek a cEOR technológia alkalmazásával kapcsolatos technikai és üzleti bizonytalanságok és kockázatok kezelését szolgálják. Ide tartozik a kitermelési hatékonyság értékelése, a tároló geológiájának vizsgálata, a termelési előrejelzések javítása, modellek kalibrálása, üzemeltetési problémák azonosítása, fejlesztési lehetőségek és stratégiák kidolgozása. A kémiai harmadlagos kőolaj kitermelési (cEOR) folyamatok számottevően függenek az olaj- és vegyszeráraktól, amelyek befolyásolják a kutatási és beruházási prioritásokat az adott ország gazdasága alapján. E kihívások ellenére kiterjedt laboratóriumi kutatások és telepi projektek igazolják a vegyi anyagok potenciálját a kőolaj kitermelés növelésében. A cEOR fejlődése révén egyre nagyobb kihívást jelentő kőolajtárolók esetén történő harmadlagos módszerek már megvalósíthatóvá váltak [25-26]. Egy EOR-projekt főbb pontjairól készített folyamatábrára látható a 2.7 ábrán.



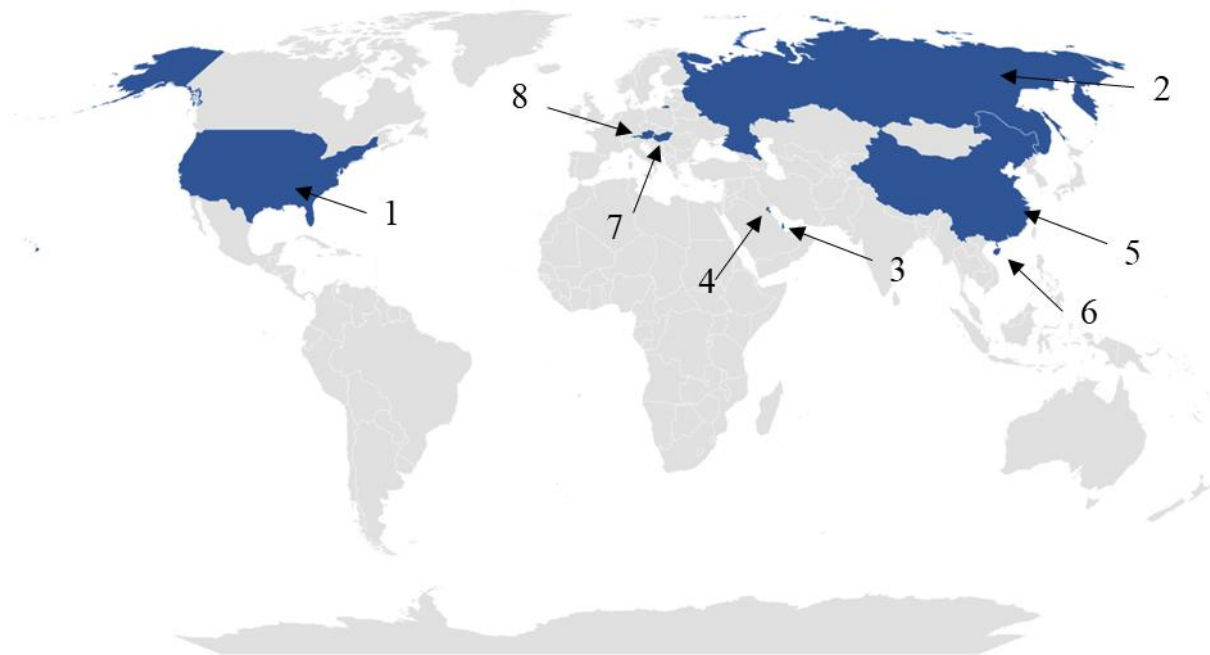
2.7. Egy tenzid-polimeres cEOR-projekt főbb lépéseinek egyszerűsített folyamatábrája

A 2.7 ábra alapján belátható, hogy egy tenzid-polimeres cEOR-projekt annak indításától a mező szintű kiterjesztésig időigényes és összetett folyamat. Ezen folyamat során számos vizsgálatra és döntéshozatalra van szükség. A laboratóriumi vizsgálatok eredményeinek

kiértékelése és az így nyert információk visszacsatolása által fejleszthetők a legeredményesebb tenzidkompozíció-polimer kombinációk, ami elengedhetetlen a technológiai és gazdasági szempontból is sikeres projekt kivitelezéséhez [27-29].

## 2.4 Tenzid-polimeres pilot projektek 2018-2025

2018-2025 között számos tenzides és tenzides-polimeres cEOR projektet hajtottak végre a világon, azonban ezek közül kevés lett publikálva. Ezen időszakban végrehajtott és publikált projekteket gyűjtöttem össze és mutatom be a 2.8 ábrán.



2.8. A 2018-2025 között publikált tenzides cEOR pilot projektek (1: USA; 2: Oroszország; 3: Katar; 4: Kuvait; 5: Kína; 6: Thaiföld; 7: Magyarország; 8: Ausztria) [133]

A Katari Al-Shaheen karbonátos kőolajmezőn a tenzidek közet nedvesítést befolyásoló tulajdonságát kihasználva hajtottak végre sikeres pilot tesztek [30-31].

Katiyar és munkatársai (2019) tenzidek habképző tulajdonságait felhasználva végeztek pilot kísérletet a texasi Woodbrine mezőn, míg Liang és munkatársai (2021) közet repesztéssel összekötött tenzides elárasztásos kísérletről számoltak be [32-33].

Oroszországban alacsony hőmérsékletű és nagy sótartalmú tároló nehéz kőolaj kihozatalának fokozásáról nemionos tenzidek felhasználásával számoltak be Varfolomeev és munkatársai (2020) [34].

A thaiföldi Sirikit olajmezőn sikertelen tenzid-polimeres besajtolási kísérletet hajtottak végre. Bár a laboratóriumi tesztek pozitív eredményeket mutattak, a kísérlet nem hozott jelentős

javulást az olajtermelésben, részben a magas tenzidadszorpció és üzemeltetési problémák miatt [35]. Ez is jól mutatja, hogy a megfelelő szelekciós folyamat kulcsfontosságú az eredményes projekt megvalósításhoz.

A világ első tenzid/polimer kísérletét anionos/kationos tenzid keverékek alkalmazásával a Sinopec elnevezésű magas hőmérsékletű tárolóban végezték, amelynek közete alacsony permeabilitású homokkő nagy agyagtartalommal. A kísérlet bemutatta az új technika kőolaj kitermelést növelő potenciálját és négy év alatt jelentős olajkitermelés-növekedést eredményezett [36].

A kuvaiti Umm Niqqa olajmezőn szintén kémiai EOR elárasztás révén kívánják fokozni a kőolajkitermelést. Ez a projekt jelenleg a tervezési és adatgyűjtési fázisban tart. Egy másik kuvaiti projekt esetén alkáli-tenzid-polimer (ASP) besajtolással sikerült növelni a kőolaj termelést a Sabriyah Mauddud tárolóban. Egy offshore malajziai tároló esetén alkáli-tenzid besajtolási kísérletet hajtottak végre sikeresen [37-38].

Az OMV Austria E&P GmbH által a Bécsi-medencében végrehajtott kísérletek a mesterséges kiemelő rendszerek fontosságát hangsúlyozzák a kémiai harmadlagos kőolaj kitermelés során is [39].

Magyarországi viszonylatban nem hagyhatjuk figyelmen kívül azt a 45 hónapig tartó sikeres kísérletet, amely igazolta a módszer hazai, 98 °C magas hőmérsékletű rétegben történő megvalósíthatóságát és hatékonyságát, megalapozva a jövőbeni projektek számára a hasonló tárolók olajkitermelésének fokozását. Ezt a projektet kiterjedt kutatási és fejlesztési erőfeszítések előzték meg, melynek eredménye egy tározóspecifikus tenzid-polimer keverék kifejlesztése lett az algói mezőre [40]. Ezen kísérlet sorozat bizonyította be és alapozta meg a magyarországi tenzidfejlesztés eredményességét és jövőjét.

A 2018-2025 közötti időszakban publikált cEOR projektek száma meglehetősen kevésnek tűnik ahhoz képest, hogy lényegesen több projektről van tudomásunk világszerte. Ennek feltételezhető oka egyrészt, hogy nem minden projekthez fűződik akadémiai érdekltség, ezért a kutatásban résztvevőknek nem érdeke a tudományos publikációkban való megjelenés, vagy a vállalati érdekek nem engedik a bizalmas információk megosztását. Másrészt a már publikált projektek évekkal ezelőtt indultak, így a jelenleg is zajló cEOR projektek eredményeinek kiértékelésére és közzétételére még várni kell. Ezen okból kifolyólag az ilyen közleményekben fellelhető kutatási tendenciák több éves lemaradásban követik az aktuális kihívásokat. Az aktuális kihívásokra a publikált laboratóriumi vizsgálatok során felhasznált

anyagokból és vizsgálati körülményekből következtethetünk. Az áttekintett szakirodalmi közlemények alapján a tenzidek és polimerek fejlesztési iránya a magas hőmérsékletű és/vagy sótaralmú tárolókban való alkalmazhatóság.

## **2.5 cEOR során alkalmazott tenzidek**

A felületaktív anyagok négy fő mechanizmuson keresztül befolyásolják az olajkitermelési folyamatot: a víz/olaj határfelületi feszültség csökkentése, a kőzet nedvesíthetőség megváltoztatása, habképzés és emulzióképzés [41].

### **2.5.1 Határfelületi feszültség csökkentés**

A határfelületi feszültség azt az energiaigényt fejezi ki, amely szükséges egy egységnyi új felület létrehozásához a két fázis határán. A szénhidrogének és a vizes oldatok érintkezésekor fellépő határfelületi feszültség szabja meg a kapilláriserők nagyságát, amelyek kulcsszerepet játszanak a szénhidrogének pórusos közegekben való csapdázódásához. Ezért a határfelületi feszültség csökkentése tenzidoldatok besajtolásával elősegíti a kőolaj kihozatal növelését [42-43].

### **2.5.2 Kőzet nedvesíthetőség módosítása**

A nedvesíthetőség azt a tulajdonságot írja le, hogy egy adott folyadék milyen mértékben képes megtapadni, illetve szétterülni egy szilárd felületen más, nem elegyedő folyadék(ok) jelenlétében. Ez a jelenség a szilárd felület és a folyadék közötti kölcsönhatások – például van der Waals-erők, elektrosztatikus kölcsönhatások, illetve felületi energiaviszonyok – eredményeként alakul ki, és alapvetően meghatározza a fázisok eloszlását porózus közegekben. A legnagyobb affinitással rendelkező folyadékot nedvesítő fázisnak nevezzük, amely jellemzően vékony filmként fedi a kőzet felületét. A homokkő általában víznedves, míg a karbonátos kőzetek gyakran olajnedves karakterűek, bár ezek nedvesíthetősége erősen függhet a felületi ásványtani összetételtől [44-48].

### **2.5.3 Habképzés**

A hab gázból és vizes tenzidoldatból áll, ahol a gáz buborékok formájában oszlik el és azokat vékony folyadékrétegek (lamellák) választják el egymástól. A habképzéshez különböző gázok, mint például levegő, nitrogén vagy szén-dioxid használhatók. Az irányítottan kialakított, a kitermelés szempontjából kedvező tulajdonságú hab az EOR-alkalmazásokban növelheti a kiszorító közeg viszkozitást, blokkolhatja a nagy permeabilitású rétegekben az áramlást, és javítja a makroszkopikus kiszorítási hatásfokot [49-51].

### **2.5.4 Emulgeálás**

Az emulgeálás, amely a harmadlagos kőolajkitermelés kulcsfontosságú mechanizmusa, főként lúgos és/vagy tenzides árasztás során következik be, amikor alacsony határfelületi feszültség (IFT) érték alakul ki és emulzió keletkezik jellemzően a kőzetpórusokon átáramló

folyadékok okozta nyírás hatására. Az emulgeálás két fő mechanizmus révén fokozza az olajkitermelés hatékonyságát. Ha sikerül kellően lecsökkenteni az IFT értéket, akkor kis viszkozitású emulzió jön létre és a kőolaj ezáltal mobilizálódik. Azonban, ha az IFT csökkenése nem drasztikus, akkor is keletkezhet emulzió, azonban ennek viszkozitása jóval nagyobb. Ebben az esetben a keletkező emulzió a nagyobb viszkozitása révén képes a makroszkopikus határfok növelésére és így a tenzidoldat a termelés alól kizárt területekre irányul és javítja a térfogati kitermelési határfokot [41; 52-56].

Az áttekintett szakirodalmi közlemények alapján tenzidek széles választékából lehet választani cEOR célokra, melyek különböző mechanizmusok alapján segíthetik elő a kőolaj kitermelés növelését. Mivel a tároló körülmények igen változatosak és számos megoldás létezik a kitermelési határfok növelésre, ezért legjobb határfokot a tenzidkompozíciók tároló orientált speciális fejlesztésével és tesztelésével lehet elérni. Tenzidek és a kihívások változatosságából adódóan egyértelmű trendek nem határozhatók meg a tenzid fejlesztésben, azonban a környezetvédelmi szabályozások szigorodása miatt feltehetően a megújuló forrásból származó „zöld” és biotenzidek fejlesztése a jövőben előtérbe kerül.

### **2.5.5 Tenzidek típusai**

A felületaktív anyagok hidrophil (apoláris) fejcsoportból és hidrophób láncból épülnek fel, melyeket négy fő típusba sorolhatunk a hidrophil fejcsoport elektromos töltése alapján: nemionos, anionos, kationos és zwitterionos. A hidrophób (apoláris) lánc, például rövid polimerláncból, polysziloxánláncból, hosszú szénhidrogén-láncból vagy fluorozott szénhidrogén-láncból állhat. A hidrophil, ionos fejcsoport tipikusan szulfát, szulfonát, karboxilát, vagy kvaterner ammóniumion lehet, míg a nemionos, poláris csoportok lehetnek hidroxil-csoportokat vagy éppen kiterjedtebb etilénoxid-láncok. Ezek a szerkezeti elemek határozzák meg a felületaktív anyagok amfifil tulajdonságait [41].

#### **2.5.5.1 Anionos tenzidek**

Az anionos felületaktív anyagokat széles körben alkalmazzák a kémiai harmadlagos olajkitermelési (cEOR) folyamatokban, különösen homokkő tárolók esetén. Az anionos felületaktív anyagok különböző osztályai közül a szulfonátok, szulfátok és karboxilátok kiemelkedő szerepet játszanak a cEOR-alkalmazásokban. Hatékonyságuk azonban jelentősen csökken magas sótartalmú és magas hőmérsékletű környezetben [57].

#### 2.5.5.2 *Kationos tenzidek*

A cEOR projektek többsége kezdetben homokkő tárolókra összpontosított, ezért a kationos felületaktív anyagok viszonylag kevés figyelmet kaptak korábban, aminek fő oka, hogy jelentős közetadszorpció léphet fel ezen típusú tárolók esetén az elektromos kölcsönhatások miatt. Ugyanakkor karbonátos képződményekben a kationos felületaktív anyagok ígéretes megoldást jelenthetnek a cEOR alkalmazásokban, mivel alacsonyabb az adszorpciójuk kalcit és más karbonátok esetében. Általában a kvaterner ammóniumsók a leggyakrabban alkalmazott kationos felületaktív anyagok ezen területen [57-58].

#### 2.5.5.3 *Nemionos tenzidek*

A nemionos felületaktív anyagok vízben töltésmentesek, és oldhatóságukat különböző tényezők, például a hidrogénkötések és a van der Waals-kölcsönhatások befolyásolják. Magas hőmérsékleten gyengülnek a hidrogénkötések, ami gyakran a felületaktív anyag rossz oldhatóságához vezet, vízben zavaros oldatot eredményezve. Ennek ellenére a nemionos felületaktív anyagok jó sótűrő képességgel rendelkeznek. Ugyanakkor a határfelületi feszültség (IFT) csökkentő képességük általában alacsonyabb, mint az ionos felületaktív anyagoké [59].

#### 2.5.5.4 *Zwitterionos tenzidek*

Az amfoter felületaktív anyagok kiváló hőmérséklet- és sótűrőségük miatt nagy figyelmet kaptak. Ezek a tulajdonságok, valamint rendkívül alacsony kritikus micellaképződési koncentrációjuk (CMC) alkalmassá teszik őket szélsőséges tárolói körülmények mellett történő alkalmazásra. Azonban ezek drágábbak a többi felületaktív anyaghoz viszonyítva [57; 60-61].

#### 2.5.5.5 *Gemini tenzidek*

A klasszikus ionos jellege alapján történő besoroláson túl érdemes megemlíteni a gemini tenzideket, amelyek gyakorlati alkalmazása viszonylag újnak mondható és ígéretes eredményeket mutat. A gemini tenzidek két azonos vagy különböző amfifil részből állnak, amelyek egy távtartó lánchoz kapcsolódnak (spacer). A hidrofil fejcsoport lehet anionos, nemionos, kationos és zwitterionos, míg a lipofil lánc rész esetén a tenzidekre jellemző módon megtalálhatóak a rövid és a hosszú szénlánc képviselők is. A távtartó lehet hidrofób (alifás/aromás) vagy hidrofil (poliéter), rövid (2–4 metilén csoport) vagy hosszú ( $\geq 5$  metilén csoport), merev (sztilbén) vagy rugalmas (polimetilén). Kedvező tulajdonságokkal rendelkeznek, mint például viszonylag kicsi CMC, kiváló vízoldhatóság és hatékony olaj/víz határfelületi feszültség csökkentés. cEOR alkalmazási szempontból kiemelkedően fontos tulajdonságuk, hogy alacsony koncentrációjú alkalmazás mellett is nagyon alacsony ( $<10^{-3}$  mN/m) határfelületi feszültség érték érhető el velük [62-63].

## 2.6 Koszolvensek szerepe az EOR-ban

Általánosan megfogalmazva a koszolvensek olyan amfifil tulajdonságú molekulák, amelyek képesek megoszlni a vizes-, az olajos- és az emulziós fázisok között [64]. Ez a megfogalmazás meglehetősen általános és tenzidekre is igaz. Jellemzően erre a célra különböző szénlánc hosszúságú alkoholokat szoktak használni. A régebbi (1970-1990) tanulmányokban számos esetben a koszolvenseket és a kotenzideket együttesen tárgyalták, melyekben utóbbiak közé sorolták a nemionos tenzideket is és szerepük az ionos tenzidek közvetlen való deszorpciójának és oldódásának elősegítése [65].

Az újabb tanulmányok már sokkal összetettebben írják le a koszolvensek szerepét:

- Habár csökkenthetik az emulgeáló képességet és növelhetik az IFT-értéket, de képesek javítani a tenzidek és tenzidkompozíciók vízben való oldhatóságát, amely sok esetben problémát tud okozni különösen polimerekkel való együttes alkalmazása esetén.
- Megelőzhetik a makroemulzió képződést és ezáltal csökkentik a mikroemulzió kialakulásához szükséges időt.
- Csökkenthetik a mikroemulziók viszkozitását és reológiai tulajdonságaikat kedvezőbb irányba változtathatják, aminek révén kis viszkozitású, Newtoni viselkedésű mikroemulziót hozhatnak létre.
- Szélesíthetik azt a tartományt, ami kedvez a Winsor III típusú emulzió képződésének és befolyásolhatják a tenzidek optimális működési tartományát a rétegvíz sótartalma szempontjából [65-66].

Ezen oldószerek azon kívül, hogy képesek hozzájárulni a tenzidek alkalmazhatósági tartományának szélesítéséhez és a kialakuló rendszerek tulajdonságainak javításához, gyártástechnológiai szempontból is fontosak lehetnek. A szilárd halmazállapotú tenzidek oldószereiként is használhatók, a nagy viszkozitású tenzidek és tenzidkompozíciók viszkozitása, valamint ezen anyagok dermedéspontja csökkenthető, ezáltal a gyártás és felhasználás során könnyebben kezelhető, szivattyúzható anyag hozható létre.

## 2.7 cEOR során alkalmazott folyási tulajdonságot módosító polimerek

A harmadlagos leművelésben alkalmazott folyási tulajdonságot módosító polimerek elsősorban a térfogati kiszorítási hatások növelésén keresztül fejtik ki hatásukat. A vizes elárasztáshoz képest jelentősen nagyobb viszkozitású polimer oldat csökkenti a relatív mobilitását a vizes és olajos fázisoknak és elősegíti a dugószerű áramlás kialakulását. Bár a vizes fázis viszkozitásának növelésével kedvezően hatnak a kapilláris számra (növelik) és ezáltal javítják a mikroszkopikus hatásfokot, azonban tenzidekkel való együttes alkalmazás esetén ezen hatásuk nem jelentős a tenzidekhez képest [19; 66-73].

A kémiai harmadlagos kőolaj kitermeléshez (cEOR) használt folyásmódosító polimereket széles körben tanulmányozták, beleértve mind a laboratóriumi vizsgálatokat, mind a gyakorlati alkalmazásokat. Ezeket a polimereket általában két nagy csoportba sorolják, természetes- és szintetikus polimerek [74].

### 2.7.1 Természetes folyásmódosító polimerek

A természetes folyásmódosító polimerek, ahogy nevük is sugallja, természetes forrásokból, például növényekből vagy biotermékekből származnak. Példák erre a xantángumi, guárgumi, welangumi, szkleroglukán, cellulóz, schizophyllan, lignin és a gombapoliszacharid. Nemionos jellegük miatt általában jó sötűró képességűek, azonban a biodegradációra való hajlamuk miatt kevésbé elterjedt az alkalmazásuk [74].

### 2.7.2 Szintetikus folyásmódosító polimerek

A szintetikus folyási tulajdonságokat módosító polimerek kutatása széles körben tanulmányozott. A mesterséges előállítás lehetővé teszi a polimerek kémiai szerkezetének tervezését és változatosságát. Ezeket a szintetikus polimerek legelterjedtebb változatai a poliakrilamidok (PAM), hidrolizált poliakrilamidok (HPAM) és hidrofób asszociációval rendelkező poliakrilamidok (HAPAM) [58].

#### *Poliakrilamid (PAM)*

A poliakrilamid (PAM) alkalmas lehet a vizes fázis viszkozitásának növelésére a cEOR alkalmazásokban, nagy molekulatömege miatt ( $>10^6$  g/mol). Hidrolizálatlan állapotában a PAM nemionos tulajdonságokat mutat, ami jelentős adszorpciót eredményez az ásványi felületeken, korlátozva ezzel közvetlen alkalmazhatóságát. Ezért ezeket a polimereket általában hidrolizált formájukban alkalmazzák, ami csökkenti az adszorpció problémákat, és javítja fizikai-kémiai tulajdonságaikat a felhasználás szempontjából [74].

### *Hidrolizált poliakrilamid (HPAM)*

A HPAM (hidrolizált poliakrilamid) a polimeres elárasztáshoz leggyakrabban használt folyásmódosító polimer a terepi alkalmazásokban, mivel képes ellenállni a besajtolás során fellépő nagy mechanikai nyírásnak és a biodegradációnak. Vízben való oldásakor a HPAM molekulái a polimerlánc mentén lévő elektrosztatikus töltések hatására megnyúlnak, ami növeli a polimer oldat viszkozitását. A HPAM oldatok viszkozitását számos tényező befolyásolja, például a polimer molekulatömege, koncentrációja, hidrolízisének mértéke, az oldat sótartalma, hőmérséklete és a nyírási sebesség. Ezen polimereknek kémiai szerkezetének változatossága hozzájárul a széles körű alkalmazhatósághoz és a tervezhetőséghez. Feltehetően ez lehet az egyik oka, hogy világszerte előszeretettel vizsgálják és alkalmazzák [75-76].

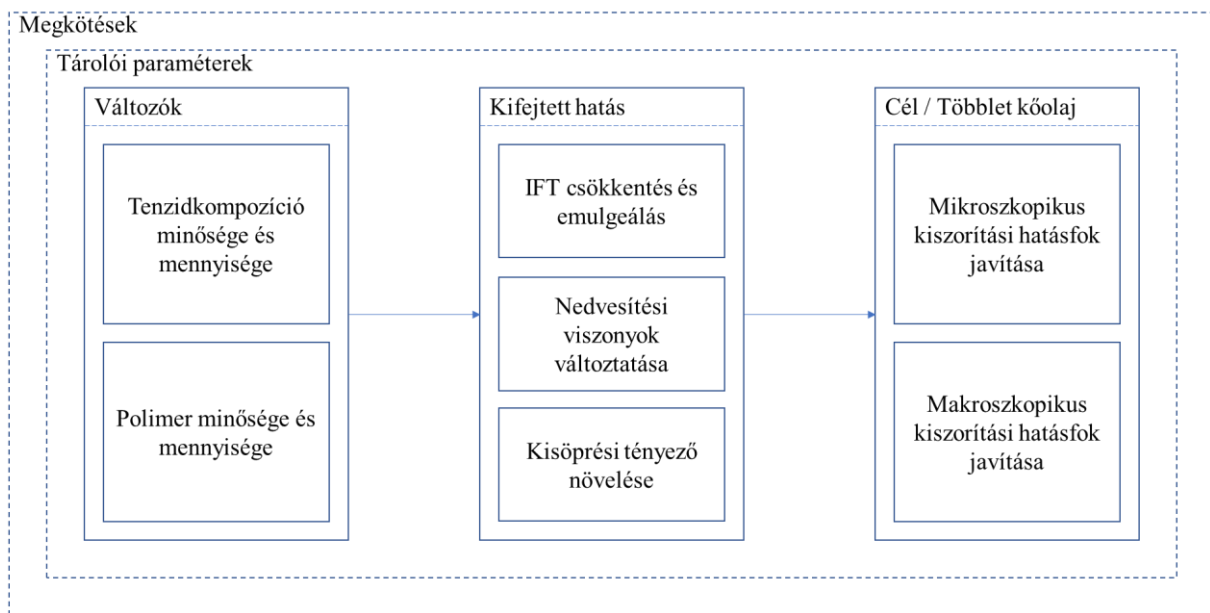
### *Hidrofobizált asszociációs poliakrilamidok (HAPAM)*

A hidrofób asszociációt mutató poliakrilamid (HAPAM) a PAM és HPAM továbbfejlesztett változata, amely esetén komonomerek beépítésével növelik a polimer hatékonyságát. Ezek a komonomerek növelik a molekulatömeget, és javítják a reológiai és stabilitási tulajdonságokat, különösen magas sótartalom és hőmérsékletű alkalmazás esetén. Hatékonyságuk a kritikus aggregációs koncentrációhoz (CAC) kötött, ahol a polimerláncok közötti kölcsönhatások jelentősen módosítják a reológiai tulajdonságokat. Ezen típusú polimerek esetén fokozottan vizsgálni kell a különböző környezeti tényezők és felhasznált segédanyagok hatását a polimer viselkedésére, gondos kísérlettervezést igényel a vizsgálatuk [77-78].

Az áttekintett szakirodalmi közlemények alapján a jelenleg a HPAM típusú polimerek a legelterjedtebben és széles körben alkalmazott, folyási tulajdonságokat módosító polimerek, ami többek között a relatíve alacsony árúknak köszönhető. A HAPAM típusú polimerek alkalmazhatósága szélsőségesebb körülmények mellett is lehetséges, azonban költségük nagyobb a HPAM típusúakhoz képest, ezért még kevésbé elterjedt az alkalmazásuk.

## 2.8 Vizsgálatok a tenzides-polimeres elárasztás segédanyagainak fejlesztése során

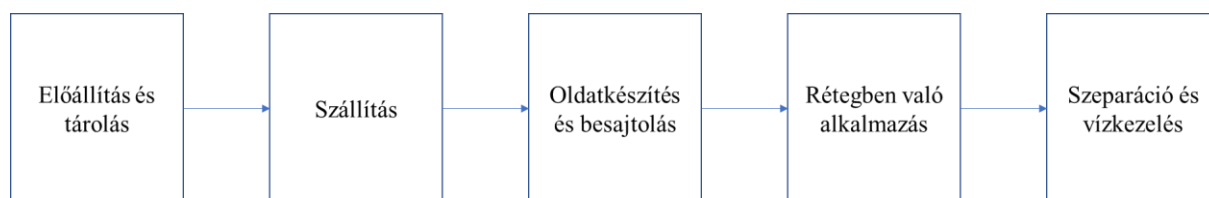
A tenzides-polimeres elárasztás során alkalmazott tenzideknek és polimereknek számos vizsgálati módja létezik. Az áttekintett szakirodalmi közlemények és gyakorlati tapasztalatok alapján csoportosítást készítettem, hogy átláthatóbbak legyenek a vizsgálatok. Ezen vizsgálatok bemutatásához elsőként ezen segédanyagok feladatát és működési környezetét foglaltam össze a 2.9 ábrán.



2.9. A cEOR során alkalmazott tenzidek és polimerek működési környezetének általános bemutatása

A tenzidek és polimerek alkalmazásának célja a kőolaj kihozatal növelése, amely a mikroszkopikus- és makroszkopikus kiszorítási hatásfokból, vagy más néven kapilláris- és térfogati hatásfokból tevődik össze. A leművelés hatásfokának növekedése a besajtott segédanyagok hatására valósul meg. Ezeket a hatásokat a 2.2, 2.5 és 2.7 alfejezetekben korábban már bemutattam. A kifejtett hatásokra és a kihozatal hatásfokára az alkalmazott tenzidek és polimerek (segédanyagok) minőségén és mennyiségén keresztül lehet befolyásunk. A felhasznált segédanyagok minőségét és mennyiségét pedig különböző megkötések korlátozzák. A tároló paraméterei alapvetően határozzák meg a használható segédanyagok alkalmazhatóságát. Ilyen például a tároló hőmérséklete és nyomása; a rétegvíz és kőolaj összetétele; a kőzet porozitása és összetétele; a tároló áteresztőképessége és számos egyéb paraméter. Továbbá egyéb megkötések is felmerülhetnek egy tenzides-polimeres elárasztás során, amelyek befolyásolhatják a kiválasztott segédanyagokat. Ilyenek lehetnek például a környezetvédelmi szabályozások; gazdasági érdekek; a segédanyagok és alapanyagainak rendelkezésre állása és költségei; gyártási, tárolási és szállítási korlátok, valamint egyéb projekt

specifikus követelmények. Ezek alapján a vizsgálatok két nagy csoportja határozható meg. Egy része a segédanyagok hatékonyságát vizsgálja, a másik pedig azok alkalmazhatóságát az adott tenzides-polimeres elárasztási projekt során. Ezen vizsgálatok modellezéséhez és elvégzéséhez azonban elengedhetetlen a rendszer és a felhasznált anyagok ismerete. A 2.10 ábrán a tenzidek és polimerek egyszerűsített életútját mutatom be.



2.10. Tenzidek életútjának egyszerűsített folyamatábrája tenzides elárasztás során

A tenzidek és polimerek előállításuktól a felhasználást követő vízkezelési eljárásokig különböző körülmények hatásainak vannak kitéve. A sikeres kiválasztás és felhasználás érdekében elengedhetetlen, hogy ezeket a körülményeket és a segédanyagok viselkedését az adott rendszerben megismerjük és megértsük. Ezek közül a legösszetettebb és ezáltal a legnehezebben megismerhető rendszer a kőolajtároló, ahol a tenzidek és polimerek rendeltetésüknek megfelelően kifejtik a hatásukat.

A fent bemutatottak alapján a tenzidek és polimerek vizsgálatára alkalmas módszereket, azok célja alapján három nagy csoportba soroltam. Egyes vizsgálatok esetén előfordulhat, hogy több célt is szolgálhatnak, így átfedések lehetnek az egyes csoportok között.

### **Tenzideket, polimereket és a kialakuló rendszereket leíró vizsgálatok:**

Ebbe a csoportba soroltam a tenzides-polimeres elárasztás során alkalmazott kémiai segédanyagok (tenzidek, polimerek) jellemzésére szolgáló vizsgálatokat. Továbbá a folyamat során jelen levő és kialakuló rendszerek és kölcsönhatások leírását, megértését elősegítő vizsgálatokat. Ezeket is tovább csoportosítottam:

*Segédanyagok jellemzésére szolgáló vizsgálatok*, melyek a felhasznált tenzid és polimerek leírására és jellemzésére szolgálnak. Jellemzően alapvető fizikai, kémiai és fizikai-kémiai tulajdonságokat határoznak meg, melyek függetlenek a felhasználásuktól. A tenzid és polimer fejlesztések és formulázások kiinduló adataként szolgálnak, illetve kiválóan alkalmazhatók termékminőség ellenőrzésre.

*Rendszerek jellemzésére szolgáló vizsgálatok*, a segédanyagok felhasználás közbeni viselkedését vizsgáló, illetve ezen anyagok felhasználásának hatására kialakult komplex rendszerek jellemzésére szolgáló vizsgálatok. A tenzidek és polimerek fejlesztése során ezen

visszacsatolások révén javítható a segédanyagok alkalmazhatósága és hatékonysága, illetve modellek állíthatók fel a vizsgálatok eredményei alapján, mellyel a felhasználás során várható viselkedés előre jelezhető.

#### **Alkalmazhatósági vizsgálatok:**

Ezen vizsgálatok alkalmasak lehetnek a segédanyagok szelektálására. A vizsgálatok alapján eldönthető, hogy az egyes tenzidek, polimerek és tenzid-polimer kombinációk alkalmazhatók-e az adott tároló (projekt) esetén.

#### ***Hatékonyság vizsgálatok:***

Ezen vizsgálatok eredménye alapján a tenzidek és polimerek, illetve azok kombinációjának használata esetén utal azok hatékonyságára. Szelekciós vizsgálatok során a vizsgált segédanyagok között rangsor állítható fel a kapott eredmények alapján.

#### **2.8.1 Tenzidek jellemzésére alkalmas tulajdonságok**

A tenzidek jellemzésére számos tulajdonság alkalmas lehet. Ezek közül a tenzidek formulázását elősegítő és leggyakrabban vizsgált tulajdonságokat mutatom be.

A *kritikus micellaképződési koncentráció (CMC)*, a tenzidek azon koncentrációját határozza meg, amely felett a tenzidek oldatukban micellákat alkotnak, ami az emulzió képzéshez szükséges. Ezt a tulajdonságot számos paraméter befolyásolhatja, mint például a hőmérséklet, nyomás, tenzidmolekulák szerkezete, az oldat sótartalma, ionösszetétele, pH-értéke és egyéb tényezők. Ezen tulajdonság meghatározására több, mint 30 módszer létezik, melyek két nagy csoportba sorolhatók. A közvetlen módszerek az oldat valamely tulajdonságának módosítására bekövetkező változásokat vizsgálják. A közvetett módszerek ezzel szemben az oldat tulajdonságainak változását vizsgálják a koncentráció változása (tenzid komponens hozzáadása) függvényében. A cEOR tekintetében leggyakrabban a határfelületi feszültség vizsgálat segítségével történik a CMC meghatározás [81-91].

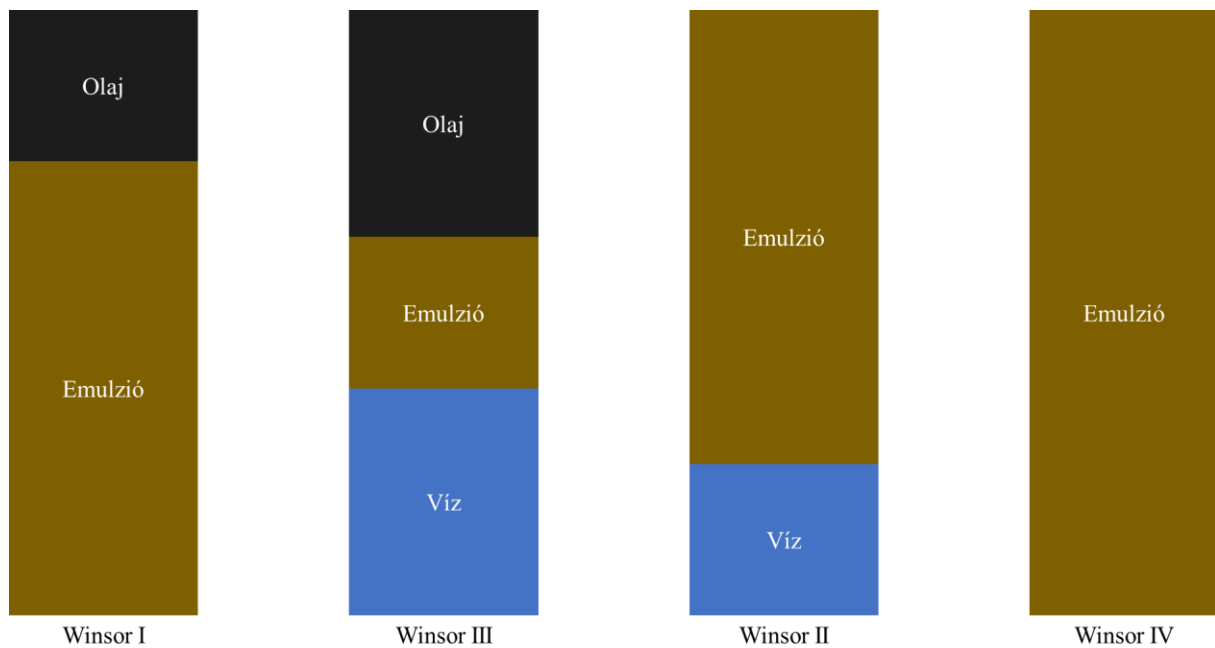
A *Krafft-hőmérséklet és Krafft-pont* az ionos tenzidek CMC értékével összefüggő tulajdonság. A Krafft hőmérséklet alatt a tenzidek nem képesek a micella képzésre és nem oldhatók. Ennek meghatározására a vezetőképesség mérése szolgál, és a vezetőképesség-hőmérséklet görbe törése jelenti a Krafft hőmérsékletet. A Krafft-pont az a hőmérséklet, ahol a tenzidek oldhatósága megegyezik a CMC-értékkel, ami az oldhatósági görbe és CMC görbe meghatározásával lehetséges [92-94].

A *felhősödési pont* a nemionos tenzidekre jellemző tulajdonság. A felhősödési pont felett a tenzidek oldata hirtelen zavarosodik és fázisszeeparáció jöhet létre. Ezen hőmérséklet felett létrejön egy tenzidben feldúsult fázis és egy vizes tömbfázis. A felhősödési pont széles tartományban változhat a tenzid típusától függően [95-98].

A *hidrofil-lipofil egyensúly* számértéke (HLB-szám) a tenzidek kettős tulajdonságának leírására szolgál. A HLB-érték utal arra, hogy a tenzid mennyire hidrofil és mennyire lipofil tulajdonságú. A modellt Griffin alkotta meg 1949-ben. Kezdetben a tenzideket egy 0-20 közötti skálán értékelték, ahol a 0 a teljesen lipofil a 20 pedig a hidrofil értéket jelentette. Később ezt a modellt továbbfejlesztették és kibővítették, így 20 feletti HLB érték is létezik. A cEOR alkalmazásban ezen tulajdonság segítség lehet a megfelelő tenzidek kiválasztásához, hogy a kívánt hatást lehessen elérni. Általánosságban elmondható, hogy az alacsony sótartalmú tárolókhoz alacsony HLB értékű tenzidek, míg a nagy sótartalmú tárolókhoz nagy HLB értékű tenzidek szükségesek. Mivel a HLB érték a tenzid molekulák funkciós csoportjait veszi számításba, ezért közvetlen vizsgálati módszer nem létezik, azonban a HLB értékkel összefüggésbe hozható tulajdonságok vizsgálhatók. Ilyen például a vízszám meghatározása [99-104].

A *szolubilizációs paraméter* kifejezhető a vizes és az olajos fázisra is. Ez a tulajdonság azt adja meg, hogy egységnyi mennyiségű (térfogatú) tenzid mennyi olajat vagy vizet képes mikroemulziós fázisba vinni. Optimális esetben a vízre és az olajra kifejezett szolubilizációs paraméter megegyezik és a legalacsonyabb IFT-érték itt figyelhető meg [105-109].

A tenzidekkel létrehozott *mikroemulziós rendszereket* elsőként Winsor (1948) osztályozta három kategóriába. A Winsor I típusú emulzió esetén olaj a vízben (O/V) emulzió mellett olaj fázis, Winsor II típusú emulzió esetén víz az olajban emulzió (V/O) mellett pedig vizes fázis van jelen. A Winsor III típusú emulzió esetén pedig az emulziós fázis mellett vizes és olajos fázis is megfigyelhető. Később ezeket a típusokat kibővítették a Winsor IV típusú emulzióval, ami a Winsor III típusú emulzió kiterjesztett típusa. Ebben az esetben a tenzid koncentrációja kellően nagy, hogy a teljes vizes és olajos fázist emulgeálja. A harmadlagos kőolaj kitermelés során a Winsor III típusú emulzió preferált [110-111]. A Winsor típusú emulziók sematikus ábrázolását a 2.11 ábrán mutatom be.



2.11. Mikroemulziók Winsor féle besorolásának sematikus szemléltetése

A mikroemulziós rendszerek számszerűsítésére a *Winsor féle R-arány* használható. Ez megadja a tenzidek affinitásának arányát az olajos és a vizes fázishoz. Ha az R értéke egy, akkor a Winsor III típusú emulzió képződése a kedvezményezett. Ha ennél kisebb akkor a Winsor I, ha pedig nagyobb akkor Winsor II típusú emulzió alakul ki [112-115].

A korábban bemutatott HLB-rendszer hátránya, hogy nem számol a felhasználási körülményekkel csak a molekula szerkezetével. Illetve a Winsor féle R-aránnyal összefüggő paraméterek nehezen becsülhetők. Ezen korlátok feloldására alkották meg a *hidrofil-lipofil megoszlás (HLD)* rendszerét. Ez az érték figyelembe veszi a sótartalmat, az olajos fázis összetételét, az alkalmazott tenzid és alkohol minőségét és koncentrációját, valamint az alkalmazási hőmérsékletet és a következő képpen lehet leírni:

$$HLD = f(S) - g(EACN) - h(A) - i(T) + Cc \quad (4)$$

ahol  $f(S)$  a sótartalom függés,  $g(EACN)$  az olajos fázis ekvivalens n-alkán szénlánc hosszúságától függő tag,  $h(A)$  az alkoholok és koszolvenszek hatását fejezi ki,  $i(T)$  a hőmérséklettől függő tag és  $Cc$  a tenzidre jellemző tapasztalati állandó. A Winsor III típusú emulzió keletkezése szempontjából optimális körülmények mellett a HLD érték nullával egyenlő [74; 114; 116-124].

### 2.8.2 Tenzidek alkalmazhatóságának vizsgálata

A tenzidek alkalmazhatóságának egyik kulcsfontosságú kritériuma a vízben való oldhatóság, melyet úgy lehet összefoglalni, hogy a tenzideknek oldódniuk kell a tároló vízben

az alkalmazási hőmérsékleten és a felhasználás során se történjen kiválás vagy csapadék képződés. Ezért a legtöbb, a tenzidek szelekciójával foglalkozó közlemény egyik első vizsgált paramétere és kritériuma az oldhatóság. Ez ugyan szükséges feltétel azonban nem elégséges, mivel a tenzideknek a felhasználás során végig meg kell őrizniük előnyös tulajdonságaikat anélkül, hogy hátrányosakat fejtenének ki. Ezek vizsgálata jellemzően rövid-, közepes- és hosszú távú, tárolói környezetben (hőmérséklet, rétegvíz összetétel stb.) való tárolással történik. A tárolás időtartama 24 órától akár hónapokig is tarthat, mely során a tenzidek nem vállalhatnak ki és nem képezhetnek csapadékot. A tárolás előtt és után végzett hatékonyság vizsgálatok és a tenzidek jellemzésére szolgáló vizsgálatok összehasonlításával értékelhetők az esetlegesen bekövetkezett változások [124-136].

A tenzidek alkalmazhatóságának másik fontos kritériuma a különféle kompatibilitások. Ez igaz a fent bemutatott kőolajtárolóra (rétegvízzel való kompatibilitás, vagy oldhatóság és hőmérséklettel való kompatibilitás, vagy termikus stabilitás) és az elárasztás során alkalmazott egyéb segédanyagokra is, mint például a folyási tulajdonságokat módosító polimerek. Ilyen esetben a segédanyagokkal nem történhet kicsapódás és fázisszeparáció, illetve a hatékonyságuk sem csökkenhet [55; 127-128]. Ideális esetben ezen segédanyagok és a tenzidek között szinergikus kölcsönhatások is létrejöhetnek.

A tenzides elárasztás során gazdasági szempontból elengedhetetlen a tenzidveszteség minimalizálása, ami három fő okra vezethető vissza. Okozhatja a tenzidek kicsapódása, fázis csapdázódás és adszorpció. Ezek közül a tenzidek kicsapódása a megfelelő tenzid megválasztásával, míg a csapdázódás a megfelelő kúthálózat tervezésével megelőzhető. A tenzidek adszorpciója azonban elkerülhetetlen jelenség, amit minimalizálni kell. Megengedett mértékére nincs határozott érték, mivel számos, főleg gazdasági, szemponttól függ, azonban általánosan elfogadott, hogy az 1 mg tenzid/ g közet alatti értékre kell törekedni. A tenzidek adszorpciója a közeten széles körben kutatott jelenség, melyet a közet, az alkalmazott tenzidek a rétegvíz összetétele és a hőmérséklet jelentősen befolyásol. Az adszorpció mértéke a megfelelő tenzid kiválasztásával, kotenzidek és koszolvensek alkalmazásával csökkenthető [54-55; 129-132].

### **2.8.3 Tenzidek hatékonyságának vizsgálata**

A hatékonyság vizsgálatok célja, hogy a lehető legeredményesebb tenzidek legyenek kiválasztva. Ezen vizsgálatok a valós körülmények bizonyos szintű egyszerűsítésével történnek. Az emulgeáló hatás, határfelületi feszültség és nedvesítési szög vizsgálatokkal meghatározható, hogy a kiválasztott tenzidek milyen mértékben fejtik ki hatásukat az egyes

elvárt paraméterekre. A kiszorítási vizsgálatok, spontán beszívódási vizsgálatok és az olajkimosó hatás vizsgálatok a tenzidek által kifejtett együttes hatásokat vizsgálják.

A laboratóriumi vizsgálatok közül a *kiszorítási vizsgálatok* közelítik meg leginkább a tárolói körülményeket és ezáltal a valós viszonyokat. Mivel ezek a vizsgálatok meglehetősen időigényesek és költségesek, valamint a rendelkezésre álló közetmagok száma korlátozott, ezért ezeket a tesztek jellemzően valamilyen tenzid kiválasztási (szelekciós) folyamat előzi meg [117; 133-135].

A *spontán beszívódás* egy másik vizsgálati módszer, amely jelentős kiterjedésű közet mátrixot használ fel. A vizsgálat során a kiszorításhoz használt folyadék a kapilláris erők révén szívódik be a porózus közegbe. Abban az esetben, ha a tenzidek jelenléte kellő mértékben csökkenti a határfelületi feszültséget ( $10^{-2}$ - $10^{-3}$  mN/m), akkor kapilláris nyomás gyakorlatilag elhanyagolható mértékűre lecsökken. Ilyen esetekben a kőolaj spontán elmozdulása következik be a gravitációs erő vagy a felhajtóerő hatására [136-138].

Kothencz és munkatársai (2017) az *olajkimosó hatás* vizsgálatot, egy a vékonyréteg-kromatográfiához hasonló módszert, alkalmaztak a tenzidek kiválasztására. A kísérlethez vékony réteget hoztak létre egy üveglapon porított tároló közetanyagból kloroform segítségével, amelyre olajat cseppentettek, majd a lapot tenzidoldatba merítették, és figyelték az olajcsepp mozgását [139]. A fentebb bemutatott vizsgálatokhoz képest jelentősen kisebb a módszer közet és fluidum (olaj és tenzid oldat) igénye, ráadásul olcsóbb és gyorsabb vizsgálati eljárás is, azonban az eredmények megbízhatósága és információ tartalma elmarad azoktól. Ezért ezen vizsgálat nagy számú minták gyors és költséghatékony előszelekciójára alkalmas. Valamint a közetréteg kialakításához használt szerves oldószer alkalmazása egyes laboratóriumok egészség- és munkavédelmi szabályozásaiba ütközhet és aggályokat vet fel.

A peremszög ( $\theta$ ) a nedvesíthetőség kvantitatív jellemzésére szolgáló paraméter, amely megmutatja, hogy egy folyadékcsepp milyen mértékben terül szét egy szilárd felületen. A háromfázisú határfelületen kialakuló szög nagyságából következtethetünk a felület víz- vagy olajnedves jellegére. Ha a szög  $<60^\circ$ , a felszín víznedves; ha  $>120^\circ$ , akkor olajnedves. A  $60^\circ$  és  $120^\circ$  közötti szög esetén köztes olaj/víz nedvesíthetőség jellemző [138; 140].

A *határfelületi feszültség (IFT)* az egyik leggyakrabban alkalmazott, viszonylag gyors vizsgálati módszer, azonban a tároló közetének hatását nem veszi figyelembe. Ezen vizsgálatok a tenzidek kőolaj és rétegvíz közötti határfelületi feszültség csökkentő feladatára helyezi a hangsúlyt. A határfelületi feszültség érték számos egyéb tulajdonsággal is kapcsolatba hozható,

mint például a kritikus micellaképződési koncentráció, vagy a szolubilizációs paraméter [141-142].

Az *emulgeáló hatás* vagy emulgeáló kapacitás megadja, hogy az elárasztásra használt vizes fázis (tenzid vagy tenzid-polimer adott koncentrációjú oldata) egyenlő térfogatarányú kőolajjal mennyi emulziót képez. A szolubilizációs-paraméterrel ellentétben ez nem az alkalmazott tenzidre vonatkozik, hanem az elárasztás során alkalmazott hatódugóra, így figyelembe veszi az oldat koncentrációját és az alkalmazott segédanyagokat is [139; 143-144]. Mivel a módszer igen elterjedt és számos megvalósítása létezik, ezért az eltérő berendezésekkel/eszközökkel végzett vizsgálatok eredményeinek összehasonlításakor körültekintően kell eljárni. Az eltérések okának a vizsgálatok során alkalmazott különböző keverési (homogenizálási) módszereket feltételezem.

A szakirodalmi közleményeket tanulmányozva megállapítottam, hogy a harmadlagos kőolaj kitermelés során alkalmazott tenzidkompozíciók alkalmazhatóságáról, viselkedéséről és hatékonyságáról a legpontosabb információkat a kiszorítási vizsgálatok alapján lehet meghatározni. Ezen vizsgálatok azonban hosszadalmasak és költségesek, ezért ezeket csak a legjobb tenzidkompozíciók esetén alkalmazzák, amelyek kiválasztásához előzetes vizsgálatok szükségesek. Ezen elővizsgálatok során azonban a valós körülmények egyes komponenseit, körülményeit egyszerűsítik, vagy elhagyják. A tenzidkompozíciók illetve a tároló komplexitása miatt, valamint a ténylegesen és potenciálisan kialakulható rendszerek és kölcsönhatások sokszínűsége miatt számos vizsgálati módszert alkottak meg azok megismerésére. Ezen vizsgálatok más-más jelenségre, anyag vagy tulajdonság meghatározására összpontosítanak, melyek változatossága miatt időnként a vizsgálati módszerek fejlesztésére és bővítésére van szükség. Mivel ezen vizsgálatok az egyszerűsítések miatt a valós tárolóban kialakuló teljes rendszer egy részét jellemzik csak, ezért a végső döntések meghozatalához az eredmények együttes értékelése szükséges.

## 2.9 Szakirodalmi áttekintés összefoglalása

Napjainkban egyre nagyobb figyelmet kapnak a gazdaság minden területén a megújuló és megújítható energiaforrások, azonban feltehetően a jövőben a kőolajnak továbbra is jelentős szerepe lesz a világ energiaellátásában. A közeljövőben ugyan a kőolaj alapú energia részaránya csökkenni fog a világ energiafelhasználásában, ugyanakkor valószínűsíthető az is, hogy a felhasznált kőolajmennyiség nőni fog. Mivel a kőolajtárolók művelhetősége véges ezért a kőolaj mennyiségének növeléséhez újabb kőolajtelepek felkutatása, vagy a meglévő telepek letermelésének hatásfoknövelésére van szükség. A kitermelés növelésére számos művelési mód létezik, mint például a tenzides és tenzid polimeres elárasztás.

A tenzid és tenzid-polimer elárasztásos művelés során a kitermelés hatásfokára és a művelet sikerességére legnagyobb ráhatással a megfelelő segédanyagok kiválasztása van. A potenciálisan alkalmazható kémiai segédanyagok palettája széles és folyamatosan bővül. A megfelelő tenzidek és polimerek kombinációjának megtalálását tovább nehezíti, hogy a kőolajtárolókban uralkodó körülmények (sótartalom, hőmérséklet, közet, kőolaj stb.) változatosak és a „könnyen” letermelhető telepek száma csökken, ezért a jelenlegi kutatások jelentős része az egyre szigorodó körülmények melletti fejlesztésekre irányul. Ezek közül is jelenleg a legnagyobb kihívást a magas sótartalmú rétegvizek és/vagy a magas réteghőmérséklet jelenti. Éppen ezért az egyre nehezedő körülmények miatt ezen összetett rendszerek megismerése elengedhetetlen a megfelelő tenzidkompozíció és polimer kiválasztásához.

A szakirodalmi kutatásom során megállapítottam, hogy a tenzidek és polimerek hatékonyságának értékelésére a legpontosabb módszer a teleporientált kiszorítási vizsgálat. Azonban ezen módszer költséges és időigényes, ezért számos egyéb vizsgálatot alkalmaznak világszerte. Ezen vizsgálatok a tenzidek és polimerek várható viselkedésére gyűjtenek információkat bizonyos egyszerűsítő feltételek mellett. Éppen ezért az eredmények értékelését összetetten kell vizsgálni, önmagukban nem alkalmasak végső döntés meghozatalára viszont a fejlesztés és a szelekció során kulcsszerepet játszanak. Továbbá a kőolajtárolók körülményeinek változatossága és az alkalmazható segédanyagok széles választéka miatt a módszerek fejlesztése is szükséges feladat.

A szakirodalmi közlemények értékelése alapján, arra a következtetésre jutottam, hogy a korábban használt tenzidkompozíciók és polimerek az egyre szigorodó körülmények mellett nem alkalmazhatók, ezért a tenzidkompozíciók és a polimerek egyedi, telep orientált

fejlesztésére van szükség. A kitermelés során alkalmazott kémiai segédanyagok fejlesztését nehezíti, hogy nem csak a tároló (kőzet, kőolaj, rétegvíz stb.) és a segédanyagok között, hanem a felhasznált tenzidek, oldószerek és polimerek között is lényeges kölcsönhatások alakulhatnak ki, melyek szerencsés esetben kedvezőek, azonban negatív hatásúak is lehetnek. Éppen ezért a tenzidek, tenzidkompozíciók és polimerek külön-külön történő fejlesztése vélhetően nem a legjobb megoldás. Az eredményes tenzides-polimeres elárasztási projekthez ezen segédanyagok fejlesztése során azok együttes vizsgálatára és kiválasztására van szükség. Az így kapott eredmények visszacsatolása révén valósítható meg az eredményes tenzid, tenzidkompozíció és polimer fejlesztés.

PhD tevékenységem során célom a tenzidkompozíciók vizsgálati módszereinek felülvizsgálata és továbbfejlesztése volt. A szakirodalmi kutatás során az emulgeáló hatás vizsgálat, az olajkimosó hatás vizsgálat és a vízsám meghatározás módszereiben láttam fejlesztési lehetőségeket. Munkám során ezen meglévő módszerek továbbfejlesztését tűztem ki célul. Továbbá a tenzidkompozíció fejlesztés során a formulázás hatásait vizsgálom olyan esetekben, ahol tenzid-tenzid, tenzid-oldószer és tenzid-polimer kölcsönhatás jön létre.

Szakirodalmi kutatás lezárásának dátuma: 2025.01.12.

### 3 Felhasznált anyagok

A vizsgálataimhoz felhasznált rétegvizeket, kőolajokat, tenzideket és tenzidkompozíciókat, valamint a kőolajmezőből származó kőzetmagokból készített pirított kőzet mintákat és azok kőzetfizikai és ásványos összetételét ebben a fejezetben mutatom be.

#### 3.1 Szintetikus rétegvizek

A vizsgálataimhoz különböző sótartalmú és összetételű szintetikus, vagy modell rétegvizeket használtam fel. Ezen szintetikus rétegvizeket valós kőolajtermelő technológiákból származó rétegvizek ionösszetétel vizsgálata alapján meghatározott sók felhasználásával állítottam elő. A modell rétegvizek előállításának folyamatát később a 4.1.1 alfejezetben mutatom be. A munkám során felhasznált rétegvizek előállításához felhasznált só összetételeket, a rétegvizek teljes sótartalmát (TDS) és a rétegvizek jelöléseit a 3.1. táblázatban foglaltam össze.

3.1. táblázat A vizsgálatokhoz felhasznált szintetikus, vagy modell rétegvizek só összetétele, teljes sótartalma (TDS) és jelölésük

| Rétegvíz jele                   | RV-(1)            | RV-(6) | RV-(14) | RV-(125) | RV-(245) |
|---------------------------------|-------------------|--------|---------|----------|----------|
| Felhasznált só jele             | Koncentráció, g/l |        |         |          |          |
| NaCl                            | -                 | 0,50   | 12,71   | 91,68    | 205,81   |
| NaHCO <sub>3</sub>              | 0,16              | 2,60   | 0,46    | 0,39     | -        |
| CH <sub>3</sub> COONa           | -                 | 2,60   | -       | -        | -        |
| CaCl <sub>2</sub>               | -                 | 0,20   | 0,95    | 21,70    | 26,23    |
| MgCl <sub>2</sub>               | 0,03              | -      | 0,14    | 11,27    | 11,22    |
| Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 0,61              | -      | -       | 0,44     | 2,1      |
| CaSO <sub>4</sub>               | 0,16              | -      | -       | -        | -        |
| MgSO <sub>4</sub>               | 0,04              | -      | -       | -        | -        |
| TDS                             | 1,00              | 5,90   | 14,26   | 125,48   | 245,36   |

A modell rétegvizek jelölésénél a zárójelben feltüntetett szám a rétegvíz teljes sótartalmára utal a későbbi könnyebb átláthatóság és értékelés érdekében.

### 3.2 Kőolajok jellemzői

A vizsgálataim elvégzéséhez termelő kőolajmezőkből származó kőolajokat használtam fel. Ezen kőolajok főbb tulajdonságait és azok jelöléseit a 3.2. táblázatban foglaltam össze.

3.2. táblázat A vizsgálatokhoz felhasznált kőolajok főbb tulajdonságai és jelölésük

|  | <b>Kőolaj 1</b> | <b>Kőolaj 2</b> | <b>Kőolaj 3</b> |
|--|-----------------|-----------------|-----------------|
| <b>Kőolaj jele</b>   | KO-1            | KO-2            | KO-3            |
| <b>KV<sup>25</sup>, mm<sup>2</sup>/s<br/>[ASTM D7042]</b>            | 6,73            | 16,1            | 38,5            |
| <b>DV<sup>25</sup>, mPas<br/>[ASTM D7042]</b>                        | 5,54            | 14,0            | 34,6            |
| <b>d<sub>4</sub><sup>25</sup>, g/cm<sup>3</sup><br/>[ASTM D4052]</b> | 0,8242          | 0,8691          | 0,8972          |
| <b>Desztillációs<br/>jellemzők<br/>[ASTM D86-23ae1]</b>              |                 |                 |                 |
| <b>IBP, °C</b>   | 117,8           | 42,3            | 75,1            |
| <b>EBP, °C</b>   | 262,5 (60 %)    | 261,1 (50 %)    | 320,8 (40 %)    |
| <b>Savszám, mg<sub>(KOH)</sub>/g<br/>[DIN 51558;<br/>GOSZT 5985]</b> | 0,62            | 0,61            | 1,20            |

A felhasznált kőolajok tulajdonságait tekintve jelentős különbségek tapasztalhatók. A dinamikai viszkozitásuk 25 °C hőmérsékleten 5,54-34,6 mPas között, míg sűrűségük 0,8242-0,8972 g/cm<sup>3</sup> között változott. A desztillációs jellemzőiket tekintve legkisebb kezdeti forrponjtja (IBP) a KO-2 jelű kőolajnak volt, míg legnagyobb a KO-1 jelűnek. A kőolajok savszáma 0,61-1,2 mg<sub>(KOH)</sub>/g között változott.

### 3.3 Alkalmazott porított kőzet tulajdonságai

Az elvégzett kísérleteim során az olajkimosó hatás vizsgálatához porított kőzetmagra volt szükségem, ami algyői kőolajmezőről származott. Minden esetben azonos kőzetanyagot használtam. A kőzetmag és az abból készült porított kőzet látható a 3.1 ábrán. Ennek főbb tulajdonságait a 3.3. táblázatban foglaltam össze.



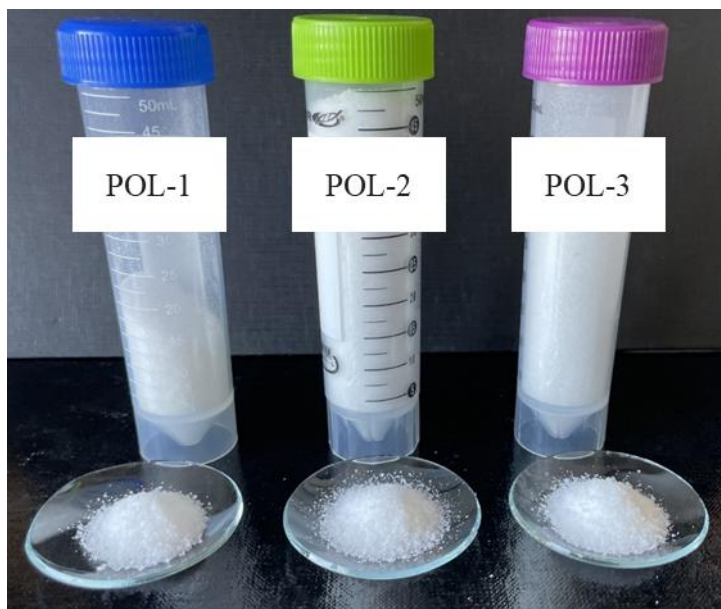
3.1. Kőzetmag és az abból készült porított kőzet

3.3. táblázat Vizsgálatokhoz felhasznált kőzetmag és az abból készült porított kőzetanyag főbb tulajdonságai

| Tulajdonság                                      | Érték                                     |
|--|---|
| <i>Kőzetmag</i>                                  |   |
| <b>Összetétel</b>                                | m/m%                                      |
| kvarc  | 41,4                                      |
| plagioklász                                      | 12,5                                      |
| K-földpát  | 1,4                                       |
| kalcit   | 4,8                                       |
| dolomit  | 9,7                                       |
| 10 Å-ös rétegszilikát (muszkovit, illit, biotit) | 17,4                                      |
| kaolinit   | 2,0                                       |
| klorit   | 4,5                                       |
| duzzadó komponens                                | 6,2                                       |
| pirit  | 0,1                                       |
| <b>Porozitás</b>                                 | 0,2919                                    |
| <b>Olaj permeabilitás</b>                        | 600,3 mD                                  |
| <i>Porított kőzet</i>                            |   |
| <b>Szita frakció</b>                             | 125 $\mu\text{m}$ < d < 250 $\mu\text{m}$ |

### 3.4 A folyási tulajdonságot módosító polimerek

A kísérleti munkám során három különböző folyási tulajdonságot módosító polimert használtam fel a vizsgálataim elvégzéséhez. Ezek mindegyike az SNF cég által gyártott termék és por formájú (kemény gél) kiszerezésben állt rendelkezésemre. A polimerekről készült felvétel látható a 3.2 ábrán.



3.2. A vizsgálatokhoz felhasznált folyási tulajdonságot módosító polimerek külleme

A vizsgálatokhoz felhasznált folyási tulajdonságot módosító polimerek főbb tulajdonságait és későbbi jelölésüket a 3.4. táblázatban foglaltam össze.

3.4. táblázat A vizsgálatokhoz felhasznált polimerek főbb tulajdonságai és jelölésük

| Polimer jelölése                                      | POL-1  | POL-2           | POL-3                   |
|---|--|-----------------|-------------------------|
| Gyártói jelölés                                       | Flopaam AN125VLM                                     | Flopaam AN125SH | Flopaam AN125VHM        |
| Kémiai vegyület                                       | Akrilamid – Akrilamid-terc-butil szulfonát kopolimer |                 |                         |
| Molekulatömeg (gyártó által megadott)                 | Nagyon kicsi (Very low)                              | Nagy (High)     | Nagyon nagy (Very high) |
| Átlagos molekulatömeg ( $M_w$ , szakirodalmi becslés) | ~1,5-3 MDa   | ~ 7-10 MDa      | >10 MDa                 |
| Anionos jelleg (gyártói)                              | Közepes  |                 |                         |
| Szulfonáltság aránya (becslés), n/n%                  | 25%  |                 |                         |

A vizsgálatokhoz használt polimerek tulajdonságairól a gyártó kevés és általános információkat közölt csak. Korábbi gyártói ismeretterjesztő kiadványok és szakirodalmi kutatások alapján azonban becsült értékeket sikerült rendelni a gyártó által közölt jelzőkhöz az anionos jellegre és az átlagos molekulatömegre vonatkozóan. A gyártó ezen termékcsaládján esetén az anionos jellegre „kicsi, közepes és nagy” elnevezéseket használja a termékspecifikáció során. Akrilamid és akrilamid-terc-butil szulfonát (ATBS) kopolimerek esetén az ionicitás (anionos jelleg) a molekulában található szulfonát csoportokból származik, tehát az ATBS arányából a molekulában. A gyártó által forgalmazott ezen termékcsaládban három különböző ATBS arányt alkalmaz a polimerek esetén, 13 n/n%, 25 n/n% és 32 n/n%. Ezek alapján következtetni lehet arra, hogy a „közepes” ionos jellegű polimer ATBS aránya, tehát szulfonáltsági foka 25 n/n%. A molekulatömeggel kapcsolatban szintén hasonló bizonytalan megfogalmazásokat ad meg a gyártó a termékei adatlapján „nagyon kicsi-nagyon nagy” tartományban. Bár pontos tartományokat nem lehet meghatározni ezen megfogalmazásokra (a molekulatömeg eloszlás miatt sem), de nagyságrendileg becsült tartományok meghatározhatók a gyártó által kiadott ismeretterjesztő anyagok alapján.

### **3.5 Vizsgálatokhoz felhasznált kereskedelmi forgalomban kapható tenzidek**

Vizsgálataimhoz számos, a kőolajkitermelésben alkalmazott tenzidet használtam fel. Ezeket a felületaktív anyagokat és azok fontosabb jellemzőit a 3.5. táblázatban foglaltam össze.

3.5. táblázat A vizsgálataim során felhasznált tenzidek és azok fontosabb tulajdonságaik

| Tenzidek gyártói jele   | Gyártó       | Ionos jelleg | Hatóanyag típusa                                     | Aktív hatóanyag tartalom (m/m%) | HLB-érték |
|-------------------------|--------------|--------------|--|---------------------------------|-----------|
| <b>Genagen CAB 818</b>  | Clariant     | Amfoter      | Alkil-amidopropil-betain                             | 29-32                           | 14        |
| <b>Disponil ALS 33</b>  | BASF         | Anionos      | Zsíralkohol szulfát ammónium só (C <sub>8-14</sub> ) | 35                              | n.a.      |
| <b>Disponil AES 48</b>  | BASF         | Anionos      | Nonil-fenil-éter-szulfát NH <sub>4</sub> sója        | 68-71                           | 12-13     |
| <b>Disponil AES 60</b>  | BASF         | Anionos      | Nonil-fenil-éter-szulfát NH <sub>4</sub> sója        | 58-62                           | 12-13     |
| <b>Disponil FES 993</b> | BASF         | Anionos      | Zsíralkohol éterszulfát Na só (12 EO)                | 33-35                           | 13-14     |
| <b>Hostapur SAS 60</b>  | Clariant     | Anionos      | Nátrium (C <sub>14-16</sub> ) olefin-szulfonát       | 60                              | 12        |
| <b>KOMAD-711</b>        | MOL-LUB Kft. | Anionos      | Poliéteramin és szulfonsav reakció elegye            | 60                              | 10-12     |
| <b>SLES</b>             | Enaspol      | Anionos      | Nátrium-lauréter-szulfát                             | 70                              | 40        |
| <b>Lutensit A-EP</b>    | BASF         | Anionos      | Zsíralkohol alkoxilát foszforsav észter              | 100                             | 13-15     |
| <b>Coco-DEA</b>         | Enaspol      | Nemionos     | Kókuszszírsav-dietanolamid                           | 100                             | 11-14     |
| <b>Genapol OA 040</b>   | Clariant     | Nemionos     | Oktilfenol-etoxilát                                  | 100                             | 12-13     |
| <b>KOMAD-704</b>        | MOL-LUB Kft. | Nemionos     | Zsírsav- alkilén- glikol észter                      | 90                              | 10-12     |
| <b>KOMAD-710</b>        | MOL-LUB Kft. | Nemionos     | Zsírsav és dietanol amin reakció elegye              | 100                             | 8-9       |
| <b>KOMAD-710m</b>       | MOL-LUB Kft. | Nemionos     | Növényi olaj és dietanol amin reakció elegye         | 100                             | 8-9       |
| <b>Lutensol GD 70</b>   | BASF         | Nemionos     | C <sub>10-12</sub> Alkil poliglükozid                | 70                              | 14        |
| <b>Lutensol ON 110</b>  | BASF         | Nemionos     | C <sub>10</sub> Oxoalkohol EO (11)                   | 100                             | 15        |
| <b>Lutensol XA 50</b>   | BASF         | Nemionos     | Zsíralkohol-epoxilát (C <sub>9-11</sub> )            | 100                             | 16-17     |
| <b>Lutensol XL 100</b>  | BASF         | Nemionos     | C <sub>10</sub> Guerbet alkohol alkoxilát EO (10)    | 100                             | 15-16     |
| <b>Lutensol XP 50</b>   | BASF         | Nemionos     | C <sub>10</sub> Guerbet alkohol etoxilát EO (5)      | 100                             | 14-15     |
| <b>Lutensol XP 89</b>   | BASF         | Nemionos     | C <sub>10</sub> Guerbet alkohol etoxilát EO (8)      | 85                              | 14        |

A vizsgálataim során felhasznált tenzidek között ionos jellegüket tekintve anionos, nemionos és amfoter típusú tenzideket alkalmaztam. Ezek hatóanyag tartalma 30-100% között, míg HLB-értékük 11-40 között változott.

### 3.5.1 Előállított tenzidkompozíciók

Munkám egy részében tenzidkompozíciókat alkottam és azok tulajdonságait vizsgáltam meg. A kísérleteim során felhasznált tenzidkompozíciók, korábbi elővizsgálatok alapján lettek megalkotva és kiválasztva. Azok összetételeit a 3.6. táblázatban foglaltam össze. A tenzidkompozíciók megalkotásának elvét azok vizsgálatánál mutatom be.

3.6. táblázat Vizsgálatok során felhasznált tenzidkompozíciók összetételei és jelölésük

| Típus                         | Nemionos tenzid                             |              |               | Anionos tenzid |      |               | Koszolvens<br>2-<br>butoxi-etanol |
|-------------------------------|---|--------------|---------------|----------------|------|---------------|-----------------------------------|
|                               | Felhasznált<br>tenzid jele                  | Coco-<br>DEA | KOMAD-<br>710 | KOMAD-<br>710m | SLES | KOMAD-<br>711 |                                   |
| Tenzid-<br>kompozíció<br>jele | Tenzidek aránya a tenzidkompozícióban, m/m% |              |               |                |      |               |                                   |
| TK-1                          | 25  | -            | -             | 75             | -    | -             | -                                 |
| TK-2                          | 50  | -            | -             | 50             | -    | -             | -                                 |
| TK-3                          | 75  | -            | -             | 25             | -    | -             | -                                 |
| TK-4                          | -   | 30           | -             | -              | 70   | -             | -                                 |
| TK-5                          | -   | -            | 30            | -              | 70   | -             | -                                 |
| TK-6                          | -   | 22,5         | -             | 25             | 52,5 | -             | -                                 |
| TK-7                          | -   | 30           | -             | 20             | 50   | -             | -                                 |
| TK-8                          | -   | 30           | -             | 22             | 48   | -             | -                                 |
| TK-9                          | -   | 30           | -             | 24             | 46   | -             | -                                 |
| TK-10                         | -   | 30           | -             | 26             | 44   | -             | -                                 |
| TK-11                         | -   | 30           | -             | 28             | 42   | -             | -                                 |
| TK-12                         | -   | 30           | -             | 17,5           | 30   | 17,5          | 5                                 |
| TK-13                         | -   | 30           | -             | 18,5           | 30   | 16,5          | 5                                 |
| TK-14                         | -   | 30           | -             | 12,5           | 30   | 12,5          | 15                                |
| TK-15                         | -   | 30           | -             | 15             | 30   | 15            | 10                                |
| TK-16                         | -   | 30           | -             | 20             | 30   | 15            | 5                                 |
| TK-17                         | -   | 30           | -             | 17             | 30   | 18            | 5                                 |
| TK-18                         | -   | 30           | -             | 19,5           | 30   | 15,5          | 5                                 |
| TK-19                         | -   | 30           | -             | 13,75          | 30   | 13,75         | 12,5                              |
| TK-20                         | -   | 30           | -             | 16,25          | 30   | 16,25         | 7,5                               |

Az egyes vizsgálati sorozatok bemutatásánál a releváns tenzidkompozíciók összetételeit ismételten be fogom mutatni a könnyebb átláthatóság érdekében.

### 3.5.2 Felhasznált oldószerek és tulajdonságai

Munkám során két oldószert használtam oldószersként. Ezek a 2-butoxi-étanol és a 2-fenoxi-étanol volt. Ezen alkoholok fontosabb tulajdonságait a 3.7. táblázatban foglaltam össze.

3.7. táblázat 2-butoxi-étanol és 2-fenoxi-étanol fontosabb tulajdonságai

|   | <b>2-butoxi-étanol</b>                        | <b>2-fenoxi-étanol</b>                        |
|---|---|---|
| <b>Gyártó</b>   | Chemos GmbH & Co.                             | Carl Roth GmbH & Co.                          |
| <b>Moláris tömeg, g/mol</b>   | 118,2   | 138,2   |
| <b>Molekula összegképlet</b>  | C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> | C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> |
| <b>CAS szám</b>   | 112-34-5                                      | 122-99-6                                      |
| <b>Dinamikai viszkozitás (20 °C), mPas [ASTM D7042]</b>               | 6,49  | 41,0  |
| <b>Kinematikai viszkozitás (20 °C), mm<sup>2</sup>/s [ASTM D7042]</b> | 6,80  | 36,9  |
| <b>Sűrűség (20 °C), g/cm<sup>3</sup> [ASTM D4052]</b>                 | 0,955   | 1,11  |
| <b>Lobbanáspont, °C (Pensky-Martens) [ISO 2719:2016]</b>              | 67  | 126   |

A 2-butoxi-étanolt és a 2-fenoxi-étanolt tenzidkompozíciókban alkalmazva vizsgáltam. A 2-fenoxi-étanol nagyobb lobbanáspontja a 2-butoxi-étanolhoz viszonyítva gyártástechnológiai és felhasználási szempontból kedvezőbb, mivel robbanás- és tűzvédelmi szabályozások miatt szélesebb hőmérsékleti tartományban alkalmazható.

Ebben a fejezetben összefoglaltam és bemutattam a munkám során felhasznált anyagokat és azok tulajdonságait. A további fejezetekben az egyes vizsgálatokhoz felhasznált anyagokat és az adott vizsgálat szempontjából fontosabb tulajdonságokat ismételtelen összefoglalom.

## 4 Alkalmazott módszerek

A munkám során alkalmazott vizsgálati módszereket és az oldatok készítésének módját ebben a fejezetben mutatom be.

### 4.1 Vizes oldat készítés

Munkám során a tenzideket, tenzidkompozíciókat és a polimereket legtöbb esetben (réteg)vizes oldataikban vizsgáltam. Ezen oldatok elkészítését minden esetben azonos sorrendben végeztem el. Elsőkén a szintetikus rétegvizeket állítottam elő, majd a polimereket ebben oldottam fel. Végül a tenzideket / tenzidkompozíciókat a polimerek rétegvizes oldataiban oldottam. Azon vizsgálatok esetén, amikor tenzidet / tenzidkompozíciót vagy polimert nem tartalmazott a vizsgált oldat, akkor azon lépéseket kihagytam.

#### 4.1.1 Szintetikus/modell rétegvíz készítése

A vizsgálatokhoz alkalmazott szintetikus rétegvizek előállításához felhasznált sókat a 3.1 alfejezetben mutattam be. Az oldatkészítéshez minden esetben technikai tisztaságú, kristályvíz mentes sókat használtam. Ezeket a sókat külön-külön oldottam fel desztillált vízben és az így készült sóoldatokat kevertem össze. A sóoldatok összekeverésekor elsőként az egyértékű kationokat tartalmazó sókat kevertem, majd azt követően adtam hozzá a kétértékű kationokat tartalmazó sóoldatokat. A keveréseket zárható üveg edényben mágneses keverő segítségével végeztem és a szintetikus rétegvíz elkészülte után 4 órán belül felhasználtam.

#### 4.1.2 Polimerek vizes oldatának készítése

A polimerek rétegvizes oldatainak elkészítéséhez a 4.1.1 alfejezet alapján elkészített rétegvízben oldottam fel a polimereket, oly módon, hogy a rétegvizet a szükséges rétegvíz mennyiségénél 10%-kal nagyobb névleges térfogatú edénybe töltöttem (levegő párna minimalizálása), majd ezt a rétegvizet 5 percen keresztül  $N_2$  segítségével átszellőztettem. A szellőztetést követően a polimert hozzáadtam a rétegvízhez és az edény lezárása után mágneses keverővel 8 órán keresztül kevertettem. A keverést követően a polimer oldatot további 16 órán keresztül szobahőmérsékleten pihentettem. Az így elkészített polimer oldatokat 4 órán belül felhasználtam.

#### 4.1.3 Tenzidek / tenzidkompozíciók vizes oldatának készítése

A tenzidek és tenzidkompozíciók oldatait minden esetben közvetlen a felhasználás előtt készítettem el. Elsőként a szükséges felületaktív anyag mennyiséget mértem be egy zárható üvegedénybe és a szükséges rétegvíz (polimer oldat) mennyiséget ehhez mértem hozzá. Ezt

követően az oldatot 15 percig mágneses keverővel kevertetem. Az így elkészült tenzidet / tenzidkompozíciót tartalmazó oldatot azonnal felhasználtam.

## 4.2 Rétegvízben való oldhatóság vizsgálata

Szelekciójuk során a tenzidek és tenzidkompozíciók, valamint a folyási tulajdonságokat módosító polimerekkel alkotott elegyeinek a rétegvízben való oldhatóság vizsgálata az első lépés. A módszer rövid összefoglalása a 4.1. táblázatban látható.

4.1. táblázat A rétegvízben való oldhatóság vizsgálati módszerének táblázatos összefoglalása

| Vizsgálat neve                   | Rétegvízben való oldhatóság vizsgálata                                      |
|----------------------------------|---|
| Alkalmazott készülék / eszköz    | Üvegeszközök  |
| Meghatározott paraméter          | Oldhatóság rétegvízben  |
| Meghatározás módja               | Vizuális  |
| Vizsgálat anyagok                | Tenzidek, polimerek és azok elegyei alkotta kompozíciók rétegvizes oldataik |
| <b>Rétegvíz</b>                  | igen  |
| <b>Kőolaj</b>                    | nem   |
| <b>Tenzid / tenzidkompozíció</b> | igen  |
| <b>Polimer</b>                   | igen  |
| <b>Kőzet</b>                     | nem   |

Az elkészített oldatok vizuális vizsgálata során egyértelmű oldódási problémát jelentett, ha a folyadékban kicsapódás, kiülepedő, vagy felúszó fázis volt látható. Az opálos és transzparens küllemű oldatokat a vizuális vizsgálat eredményei alapján további vizsgálatokra alkalmasnak ítélttem.

#### 4.2.1 Turbiditás vizsgálata

A tenzid / tenzidkompozíciók és azok folyási tulajdonságot módosító polimerekkel alkotott elegyei oldatának turbiditását is vizsgáltam. A módszer rövid összefoglalása a 4.2. táblázatban látható.

4.2. táblázat A turbiditás vizsgálatának módszerének táblázatos összefoglalása

| Vizsgálat neve                | Turbiditás vizsgálata   |
|-------------------------------|---|
| Alkalmazott készülék / eszköz | WTW TURB <sup>®</sup> 430 IR  |
| Meghatározott paraméter       | Oldhatóság rétegvízben  |
| Meghatározás módja            | Készülék által standard oldatokhoz viszonyítva                              |
| Ismételhetőség                | ± 0,5%  |
| Vizsgálat anyagok             | Tenzidek, polimerek és azok elegyei alkotta kompozíciók rétegvizes oldataik |
| Rétegvíz                      | igen  |
| Kőolaj                        | nem   |
| Tenzid / tenzidkompozíció     | igen  |
| Polimer                       | igen  |
| Kőzet                         | nem   |

Ezen vizsgálattal számszerűsíthető különbséget lehet tenni a vizuálisan opálosnak minősített oldatok között. A vizsgálatot WTW TURB<sup>®</sup> 430 IR típusú készülékkel végeztem, ami 0,02-1100 NTU közötti tartományban 2 % pontossággal képes meghatározni az oldatok turbiditását ± 0,5 % ismételhetőséggel.

### 4.3 Vízsám vizsgálata

A vízsám meghatározása a tenzidek HLB-értékével hozható kapcsolatba. A módszert Greenwald és munkatársai (1956) fejlesztették ki, ami egy titrimetriás módszer volt, amelyben az 1,4-dioxán és benzol elegyét vízzel titrálják. Ezt a módszert Nagy és munkatársai (2015) továbbfejlesztették és a benzolt ciklohexánra cserélték. A módszer rövid táblázatos összefoglalása a 4.3. táblázatban látható.

4.3. táblázat A vízsám meghatározásának táblázatos összefoglalása

| Vizsgálat neve                | Vízsám meghatározása  |
|-------------------------------|---|
| Alkalmazott készülék / eszköz | Üvegeszközök / AvaSpec-DUAL spektrofotométer                    |
| Meghatározott paraméter       | Tenzid / tenzidkompozíció hidrofil/lipofil jellegét leíró érték |
| Meghatározás módja            | Végpont jelzés műszeresen / fogyás vizuálisan                   |
| Ismételhetőség                | ± 10%   |
| Vizsgálat anyagok             | Tenzidek / tenzidkompozíciók                                    |
| Rétegvíz                      | nem   |
| Kőolaj                        | nem   |
| Tenzid / tenzidkompozíció     | igen  |
| Polimer                       | nem   |
| Kőzet                         | nem   |

A vizsgálathoz 1,00 g tenzidet / tenzidkompozíciót 30 cm<sup>3</sup> 96/4 térfogat arányú 1,4-dioxán/ciklohexán elegyben oldottam fel. Az így elkészített oldatot desztillált vízzel titráltam. A titrálás végpontját az oldat maradó zavarossága jelzi, aminek pontos nyomon követéséhez AvaSpec-DUAL spektrofotométert használtam. A vizsgálat során az oldat 640 nm hullámhosszon mért transzmittanciájának csökkenése jelezte a titrálás végpontjának elérését. A vizsgálatokhoz analitikai minőségű vegyszereket használtam és a vizsgálatokat 20 °C hőmérsékleten végeztem [145-146].

#### 4.4 Emulgeáló hatás vizsgálata

A vizsgálat azon alapul, hogy a vizsgálandó kőolaj és a tenzidet / tenzidkompozíciót tartalmazó rétegvizes oldat meghatározott 1:1 térfogat arányú mennyiségét összemérjük, a fázisokat homogenizáljuk, majd mérjük a kialakult fázisok mennyiségét. A vizsgálathoz a következő eszközöket alkalmazzuk:

- 25 ml-es ml beosztású rázóhenger,
- termosztát, vagy szárítószekrény.

Az emulgeáló hatás vizsgálat során az 10 cm<sup>3</sup> tenzidet / tenzidkompozíciót tartalmazó rétegvizes oldatot és az 10 cm<sup>3</sup> kőolajat egymás után bemérjük a mérőhengerbe. Szobahőmérsékleten 30 teljes ciklusú fordítással homogenizáljuk, majd a vizsgálati hőmérsékleten (kőolaj tárolótól függően, de maximum 80 °C) 1 óra ülepedési idő elteltével az emulziós fázis mennyiségét leolvassuk. A módszer rövid táblázatos összefoglalása a 4.4. táblázatban látható.

4.4. táblázat Az emulgeáló hatás meghatározásának táblázatos összefoglalása

| Vizsgálat neve                | Emulgeáló hatás   |
|-------------------------------|---|
| Alkalmazott készülék / eszköz | Üvegeszközök  |
| Meghatározott paraméter       | Tenzidek / tenzidkompozíciók (polimerek) emulzió képző képességének képességük        |
| Meghatározás módja            | Vizuális  |
| Ismételhetőség                | ±10%.   |
| Vizsgálat anyagok             | Tenzidek, polimerek és azok elegyei alkotta kompozíciók rétegvizes oldataik kőolajjal |
| Rétegvíz                      | igen  |
| Kőolaj                        | igen  |
| Tenzid / tenzidkompozíció     | igen  |
| Polimer                       | igen  |
| Kőzet                         | nem   |

Az emulgeáló hatás vizsgálat eredménye az emulziós fázis aránya a teljes térfogatra vonatkoztatva térfogat %-ban [123; 146]. A vizsgálatok ismételhetősége az alkalmazott fluidumoktól és segédanyagoktól jelentősen függ, ± 2-10%.

## 4.5 Olajkimosó hatás vizsgálata

A mérés végrehajtása során a vizsgálandó kőolaj meghatározott mennyiségét az előzetesen elkészített porított kőzet rétegre cseppentjük, majd a felületaktív anyagot tartalmazó rétegvízben futtatjuk. A kőolajfolt felső szélének a cseppentés középpontjától mért elmozdulását mm egységben határozzuk meg. A vizsgálathoz szükséges eszközök és vegyszerek:

- 25x170 mm méretű üveglap,
- 180 mm magas, 42-44 mm átmérőjű henger alakú vizsgálócső,
- réteggépző anyag: porított kőzetmag,
- kloroform,

A vizsgálati eljárás előkészítéseként először a vékonyréteget állítjuk elő. A réteg készítése során először az üveglapot csapvízzel, majd n-heptánnal megtisztítjuk. Ezután alkoholos vattával áttöröljük és megszáritjuk. A tiszta, száraz üveglapot az előzőleg 4-5 percig erőteljesen összerázott, porított kőzetmagot tartalmazó kloroformos szuszpenzióba mártjuk (100 g kőzethez 60-65 cm<sup>3</sup> kloroformot adunk), és 20 percig hagyjuk száradni a réteget. Ezután az üveglap aljától 2 cm-re felcseppentünk 4 µl kőolajat. A módszer rövid táblázatos összefoglalása a 4.5. táblázatban látható.

4.5. táblázat Az olajkimosó hatás meghatározásának táblázatos összefoglalása

| Vizsgálat neve                | Olajkimosó hatás   |
|-------------------------------|--|
| Alkalmazott készülék / eszköz | Üvegeszközök   |
| Meghatározott paraméter       | Tenzidek / tenzidkompozíciók (polimerek) rétegvizes oldatainak olajkimosó képessége                      |
| Meghatározás módja            | Vizuális   |
| Ismételhetőség                | ± 10%  |
| Vizsgálat anyagok             | Tenzidek, polimerek és azok elegyei alkotta kompozíciók rétegvizes oldataik, kőzetrétegre felvitt kőolaj |
| Rétegvíz                      | igen   |
| Kőolaj                        | igen   |
| Tenzid / tenzidkompozíció     | igen   |
| Polimer                       | igen   |
| Kőzet                         | igen   |

A tenzidet tartalmazó rétegvizes oldatból  $15 \text{ cm}^3$ -t a henger alakú vizsgálócsőbe bemérünk, az üveglapot behelyezzük, majd a kémcsövet alufóliával lezárjuk. A vizsgálati hőmérsékletnek megfelelő hőmérsékletű (tároló hőmérséklete, de minimum  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  és maximum  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ ) szárítószekrénybe helyezzük és 3 órás temperálást követően a lemezt kivesszük a kémcsőből és megmérjük a cseppentés helye és az olajfolt széle közötti távolságot. Az olajkimosó hatást kőolajfolt felső szélének a cseppentés középpontjától mért elmozdulását mm egységben határozzuk meg. A mért elmozdulásokat mm mértékegységekben adjuk meg, és a párhuzamos mérések közötti különbségek nem haladhatják meg az átlagértékre vonatkoztatott  $\pm 10,0\%$ -ot [123; 147].

## 4.6 Határfelületi feszültség vizsgálata

A határfelületi feszültség vizsgálatokat Krüss Spinning Drop Tensiometer segítségével végeztem. A vizsgálat elve azon alapszik, hogy a vizsgáló küvetában (kapilláris üvegcsőben) a jelen levő vizes fázisban egy olajcseppet vizsgálunk. A küvetta (kapilláris cső) hosszanti tengelye körüli forgatásának hatására a vizsgált olajcsepp deformációt szenved, ami kapcsolatba hozható az olajos és a vizes fázis közti határfelületi feszültséggel. Az olajos és vizes fázisok dinamikai viszkozitásának és sűrűségének, valamint a készülék paramétereinek ismeretében a mérőeszköz képes a határfelületi feszültség meghatározására a Young-Laplace egyenlet segítségével. A módszer rövid táblázatos összefoglalása a 4.6. táblázatban látható.

4.6. táblázat A határfelületi feszültség meghatározásának táblázatos összefoglalása

| Vizsgálat neve                | Határfelületi feszültség vizsgálata  |
|-------------------------------|--|
| Alkalmazott készülék / eszköz | Krüss Spinning Drop Tensiometer  |
| Meghatározott paraméter       | Tenzidek, polimerek és azok elegyei alkotta kompozíciók rétegvizes oldataik kőolajjal szembeni határfelületi feszültsége |
| Meghatározás módja            | Műszer által   |
| Ismételhetőség                | $\pm 5\%$  |
| Vizsgálat anyagok             | Tenzidek, polimerek és azok elegyei alkotta kompozíciók rétegvizes oldataik és kőolaj                                    |
| Rétegvíz                      | igen   |
| Kőolaj                        | igen   |
| Tenzid / tenzidkompozíció     | igen   |
| Polimer                       | igen   |
| Kőzet                         | nem  |

A határfelületi feszültség értékek meghatározását minden esetben az egyensúly beállta után határoztam meg, tehát, amikor 3 egymást 3 percenként követő mérés eredményei között az eltérés kisebb volt, mint 0,5 %. Az egyensúlyi állapot beállta után (időbeli változás nem történt) további 300 mérést végeztem 1 másodperces eltérésekkel és a vizsgálat eredményének ezek számtani átlagát tekintettem. A párhuzamos mérések közötti különbségek nem haladhatják meg az átlagértékre vonatkoztatott  $\pm 5,0\%$ -ot [146].

## 4.7 Reológiai vizsgálatok

A méréseket egy Anton Paar Physica MCR 301 reométerrel végeztem a MOL Nyrt szolnoki laboratóriumában. A módszer rövid táblázatos összefoglalása a 4.7. táblázatban látható.

4.7. táblázat A reológiai tulajdonságok meghatározásának táblázatos összefoglalása

| Vizsgálat neve                | Reológiai vizsgálatok   |
|-------------------------------|---|
| Alkalmazott készülék / eszköz | Anton Paar Physica MCR 301  |
| Meghatározott paraméter       | Viszkozitás a nyírás függvényében   |
| Meghatározás módja            | Műszer által  |
| Ismételhetőség                | $\pm 0,2\%$   |
| Vizsgálat anyagok             | Tenzidek, polimerek és azok elegyei alkotta kompozíciók rétegvizes oldataik |
| Rétegvíz                      | igen  |
| Kőolaj                        | nem   |
| Tenzid / tenzidkompozíció     | igen  |
| Polimer                       | igen  |
| Kőzet                         | nem   |

Rotációs technikával az elegyek viszkozitásgörbéit határoztam meg, növekvő nyírási sebesség mellett, 1-1000 1/s nyírási sebesség tartományban. A mérésekhez a nagy érzékenységet biztosító, double gap kialakítású, DG-42 mérőfejet alkalmaztam, a mérési hőmérséklet 25°C volt.

## 5 Módszerfejlesztés

Munkám egyik céljaként kitűztem, hogy a tenzidek és tenzidkompozíciók fejlesztése és szelekciója során alkalmazott vizsgálati módszereket tanulmányozom és szükség esetén tovább fejlesztem, hatékonyságukat növelem. A felülvizsgálat során három vizsgálati módszer esetén találtam szükségesnek a módszerek továbbfejlesztést. Ezek közül az első a tenzidek emulgeáló hatásának vizsgálata, amely módszer esetén a hatásvizsgálat megbízhatóságát javítottam és tanulmányoztam a keverés intenzitásának befolyásoló hatását a vizsgálatok eredményeire (5.1 alfejezet). A második módszer az olajkimosó hatás vizsgálat, mely esetén az eljárást szerves oldószer nélkül valósítottam meg és csökkentettem az előkészített közetréteg sérülékenységét (5.2 alfejezet). A harmadik módszer pedig a tenzidek vízszámának meghatározása, ahol a meglévő szerves oldószer elegyet cseréltem le kémiai biztonsági, környezeti és humánbiológiai szempontból kedvezőbb oldószer elegyre. Ezt az 5.3 alfejezetben mutatom be.

### 5.1 Tenzidek emulgeáló hatásának vizsgálata ADEM-berendezéssel

Az emulgeáló hatás meghatározása kivitelezésében hasonló szolubilizációs vizsgálatokhoz, amelyek az egész világon az egyik legelterjedtebb vizsgálati módszerek közé tartoznak a kémiai kőolajkihozatot növelő eljárások (cEOR) laboratóriumi munkái között. Ezen hatásvizsgálat elvégzésére több módszer is létezik, amelyek a vizsgálat kivitelezésében térnek el. Magyarországon ezen vizsgálatokat az angol szakirodalomból „tube test” vagy „bottle test” néven ismert módszerrel végzik. Ezen módszerek lényege, hogy a kőolajat és a tenzidet tartalmazó rétegvizet rázóhengerben kézi összerázással, vagy forgatással homogenizálják (diszpergálják) és adott ülepedési időt követően meghatározzák az egyes fázisok mennyiségét. Ezen módszert a 4.4 alfejezetben részletesen bemutattam. Mivel ezen módszer nem szabványosított és nem egységes a vizsgálatra használt berendezések geometriája, ezért a tapasztalatok azt mutatják, hogy a vizsgálatok eredményei között jelentős szórás tapasztalható (RSD%= 10%). Munkám során az ismételhetség javítását tűztem ki célul a vizsgálati módszer felülvizsgálásával. Korábbi tapasztalatok alapján e probléma fő okait a keverés intenzitásának és idejének változásában láttam, ezért megvizsgáltam különböző tenzidek emulgeáló hatását a keverési idő, valamint a keverési sebesség függvényében [143; 148].

Kutatásom során nem találtam olyan berendezést, amely kőolaj-rétegvíz emulziók standardizált előállítására és a tenzidek emulgeáló hatásának vizsgálatára alkalmas. Ezért az emulgeáló hatás vizsgálat módszerének javításához egy GreenLab gyártmányú, ADEM típusú automata demulgeáló berendezést használtam, ami a finomított kőolaj termékek és a

tejtermékek vízelválásának szabványosított vizsgálatára alkalmas. Ezen berendezés hőmérséklete és a keverő lapátok fordulatszáma szabályozható és ezáltal egyenletes keverést biztosít. A vizsgálatához használt berendezés az 5.1 ábrán látható.



5.1. ábra Az emulgeáló hatás vizsgálat módszerfejlesztéséhez alkalmazott automata emulgeáló berendezés [143]

A vizsgálatához a mintatartó hengerbe 40 ml KO-1 jelű kőolajat és 40 ml tenzidet tartalmazó RV-(6) jelű rétegvizet töltöttem. Ezen mintákat a készülékbe helyeztem és a vizsgálati hőmérsékletre (80 °C) fűtöttem. Ezen hőmérséklet elérése után további 10 percig temperáltam a mintákat a keverés előtt. A keverést ezt követően végezte el a berendezés automata módon az előre meghatározott keverési sebességgel és keverési idővel. Vizsgálataim során ezt 500-1500 fordulat/perc, valamint 5 és 600 másodperc között változtattam. Az emulziós fázis mennyiségének meghatározását a keverés végét követően 1 óra elteltével végeztem el. A hagyományos és új módszer összehasonlítását az 5.1 táblázatban foglaltam össze.

5.1. táblázat Az emulgeáló hatás vizsgálat hagyományos (eredeti) és automata (továbbfejlesztett) vizsgálati módszerének összehasonlítása [144; 153]

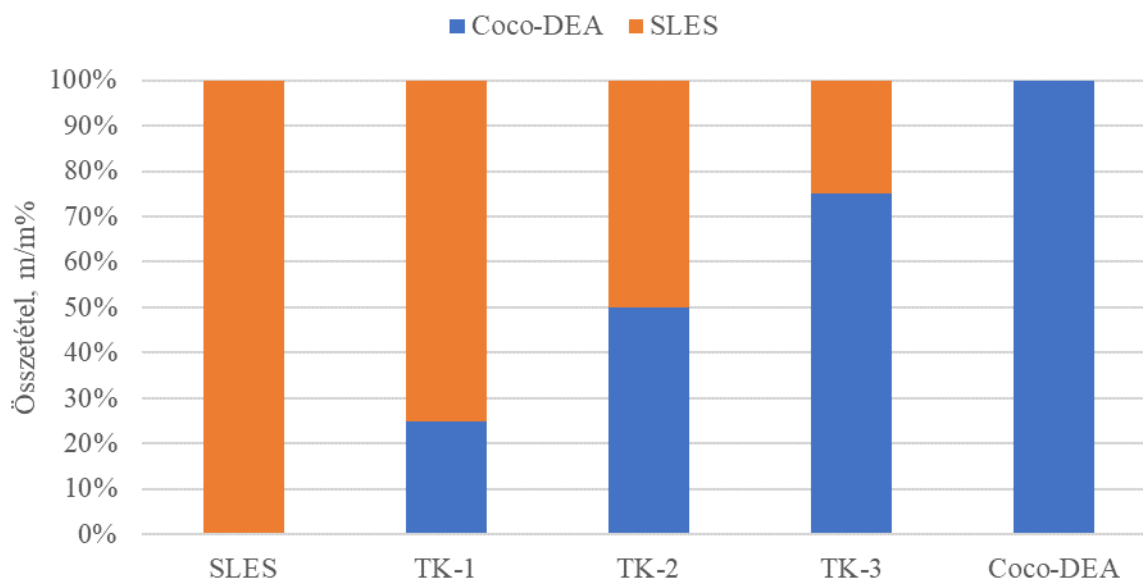
| <b>Összehasonlítási szempont</b>       | <b>Hagyományos módszer</b>                     | <b>Automata módszer</b>  |
|--|--|--|
| <b>Berendezés igény</b>                | Rázóhenger és szárítószekrény                  | Emulgeáló berendezés   |
| <b>Mintaigény összesen</b>             | 25 ml  | 80 ml  |
| <b>Temperálás</b>                      | Szárítószekrényben homogenizálás után          | Vízfürdőben homogenizálás előtt                                |
| <b>Diszpergálás módja</b>              | Kézzel   | Szabályozott módon lapátkeverővel                              |
| <b>Eredmények kiértékelése</b>         | Szemrevételezéssel                             | Fénykép alapján, automata módon vagy operátori felülbírálattal |
| <b>Maximális vizsgálat egyidejűleg</b> | Szárítószekrény és munkaerő kapacitásától függ | 6 minta/készülék   |
| <b>Ismételhetőség (szakirodalmi)</b>   | 10%  | 5%   |

Az egyes tenzidek esetén adott keverési idő és keverési sebesség párossal 3-3 ismétlést végeztem. A vizsgálatok elvégzéséhez SLES és Coco-DEA jelű tenzideket, valamint ezek elegyeit használtam fel 15 g/l koncentrációban hatóanyagra vonatkoztatva minden esetben. A tenzidek és tenzidkompozíciók jelöléseit az 5.2. táblázatban foglaltam össze.

5.2. táblázat Az emulgeáló hatás vizsgálat módszerének továbbfejlesztése során felhasznált tenzidek és tenzidkompozíciók összetételei és jelölései

| <b>Tenzid / tenzidkompozíció jelölése</b> | <b>Coco-DEA aránya, m/m%</b> | <b>SLES aránya, m/m%</b> |
|---|------------------------------|--------------------------|
| <b>Coco-DEA</b>                           | 100                          | 0                        |
| <b>SLES</b>                               | 0                            | 100                      |
| <b>TK-1</b>                               | 25                           | 75                       |
| <b>TK-2</b>                               | 50                           | 50                       |
| <b>TK-3</b>                               | 75                           | 25                       |

Az 5.2. táblázat adatait grafikus módon az 5.2 ábrán mutatom be.



5.2. Az emulgeáló hatás vizsgálat módszerének továbbfejlesztése során felhasznált tenzidok és tenzidkompozíciók összetételei és jelölései

Az azonos keverési sebességgel és keverési idővel végzett vizsgálatok eredményeinek átlagát az Coco-DEA jelű tenzid esetén az 5.3 táblázatban foglaltam össze.

5.3. táblázat Automata módszerrel végzett emulgeáló hatás vizsgálat eredményei különböző keverési sebesség és keverési idő esetén Coco-DEA jelű tenziddel, 15 g/l koncentrációban (h.a.), 80 °C hőmérsékleten vizsgálva 1 óra ülepedési időt követően, RV-(6) jelű rétegvizet és KO-1 kőolajat alkalmazva

| Keverési sebesség, fordulat/perc | 500                         | 750 | 1000 | 1250 | 1500 |
|----------------------------------|-----------------------------|-----|------|------|------|
| Keverési idő, s                  | Emulziós fázis aránya, V/V% |     |      |      |      |
| 5                                | 0                           | 0   | 0    | 5    | 70   |
| 15                               | 0                           | 0   | 90   | 95   | 98   |
| 30                               | 1                           | 83  | 96   | 96   | 99   |
| 60                               | 84                          | 98  | 98   | 98   | 99   |
| 180                              | 96                          | 98  | 98   | 98   | 99   |
| 300                              | 95                          | 98  | 98   | 98   | 100  |
| 600                              | 96                          | 98  | 98   | 98   | 100  |

Az emulgeáló hatás vizsgálat eredményei a lehető legszélesebb tartományban változtak a keverés sebességének és idejének változtatásával. A Coco-DEA jelű tenzid esetén az emulziós fázis mennyisége 0-100 V/V% között változott. Öt keverési idő/sebesség kombináció esetén nem határoztam meg emulziós fázist, illetve két esetben <5 V/V% volt az emulziós fázis aránya. A többi esetben ennek aránya nagyobb, mint 70 V/V% volt. A SLES jelű tenziddel végzett vizsgálatok eredményeit az 5.4 táblázatban foglaltam össze.

5.4. táblázat Automata módszerrel végzett emulgeáló hatás vizsgálat eredményei különböző keverési sebesség és keverési idő esetén SLES jelű tenziddel, 15 g/l koncentrációban (h.a.), 80 °C hőmérsékleten vizsgálva 1 óra ülepedési időt követően, RV-(6) jelű rétegvizet és KO-1 kőolajat alkalmazva

| <b>Keverési sebesség,<br/>fordulat/perc</b> | <b>500</b>                  | <b>750</b> | <b>1000</b> | <b>1250</b> | <b>1500</b> |
|---|-----------------------------|------------|-------------|-------------|-------------|
| <b>Keverési idő, s</b>                      | Emulziós fázis aránya, V/V% |            |             |             |             |
| <b>5</b>                                    | 0                           | 0          | 0           | 53          | 53          |
| <b>15</b>                                   | 0                           | 0          | 0           | 53          | 54          |
| <b>30</b>                                   | 0                           | 0          | 0           | 55          | 56          |
| <b>60</b>                                   | 0                           | 0          | 0           | 55          | 58          |
| <b>180</b>                                  | 0                           | 0          | 53          | 58          | 59          |
| <b>300</b>                                  | 0                           | 0          | 54          | 59          | 59          |
| <b>600</b>                                  | 0                           | 0          | 56          | 59          | 59          |

A SLES jelű tenzid esetén 500 és 750 fordulat/perc sebességgel történő keverés esetén, illetve 1000 fordulat/perc sebességű és 60 s vagy annál rövidebb idejű keverés esetén emulziós fázist nem határoztam meg az egy órás ülepedési időt követően. Nagyobb sebességű és vagy hosszabb idejű keverés esetén 53-59 V/V% arányú emulziós fázist határoztam meg a vizsgálatok során. A TK-1 jelű tenzidkompozícióval végzett vizsgálatok eredményeit az 5.5 táblázatban foglaltam össze.

5.5. táblázat Automata módszerrel végzett emulgeáló hatás vizsgálat eredményei különböző keverési sebesség és keverési idő esetén TK-1 jelű tenzidkompozícióval, 15 g/l koncentrációban (h.a.), 80 °C hőmérsékleten vizsgálva 1 óra ülepedési időt követően, RV-(6) jelű rétegvizet és KO-1 kőolajat alkalmazva

| <b>Keverési sebesség,<br/>fordulat/perc</b> | <b>500</b>                  | <b>750</b> | <b>1000</b> | <b>1250</b> | <b>1500</b> |
|---|-----------------------------|------------|-------------|-------------|-------------|
| <b>Keverési idő, s</b>                      | Emulziós fázis aránya, V/V% |            |             |             |             |
| <b>5</b>                                    | 0                           | 0          | 0           | 53          | 55          |
| <b>15</b>                                   | 0                           | 0          | 53          | 54          | 55          |
| <b>30</b>                                   | 0                           | 53         | 54          | 54          | 56          |
| <b>60</b>                                   | 0                           | 54         | 55          | 56          | 58          |
| <b>180</b>                                  | 0                           | 53         | 55          | 58          | 58          |
| <b>300</b>                                  | 0                           | 55         | 55          | 58          | 59          |
| <b>600</b>                                  | 0                           | 55         | 56          | 58          | 59          |

A TK-1 jelű tenzidkompozíció esetén 500 fordulat/perc sebességű keverés esetén nem határoztam meg emulziós fázist. 750 fordulat/perc esetén legalább 30 s keverési idő, míg 1000 fordulat/perc esetén legalább 15 s keverési időre volt szükség, hogy az egy órás ülepedési idő után emulziós fázis legyen meghatározható. Az emulziós fázis mennyisége 53-59 V/V% között változott. A TK-2 jelű tenzidkompozícióval végzett emulgeáló hatás vizsgálatok eredményeit az 5.6 táblázatban foglaltam össze.

5.6. táblázat Automata módszerrel végzett emulgeáló hatás vizsgálat eredményei különböző keverési sebesség és keverési idő esetén TK-2 jelű tenzidkompozícióval, 15 g/l koncentrációban (h.a.), 80 °C hőmérsékleten vizsgálva 1 óra ülepedési időt követően, RV-(6) jelű rétegvizet és KO-1 kőolajat alkalmazva

| <b>Keverési sebesség, fordulat/perc</b> | <b>500</b>                  | <b>750</b> | <b>1000</b> | <b>1250</b> | <b>1500</b> |
|---|-----------------------------|------------|-------------|-------------|-------------|
| <b>Keverési idő, s</b>                  | Emulziós fázis aránya, V/V% |            |             |             |             |
| <b>5</b>                                | 0                           | 0          | 51          | 54          | 60          |
| <b>15</b>                               | 0                           | 0          | 54          | 58          | 61          |
| <b>30</b>                               | 0                           | 53         | 54          | 59          | 66          |
| <b>60</b>                               | 0                           | 54         | 55          | 66          | 68          |
| <b>180</b>                              | 0                           | 54         | 56          | 66          | 68          |
| <b>300</b>                              | 0                           | 54         | 58          | 66          | 68          |
| <b>600</b>                              | 53                          | 55         | 64          | 68          | 69          |

A TK-2 jelű tenzidkompozícióval, 500 fordulat/perc keverést alkalmazva csak 600 s idejű keverés esetén, 750 fordulat/perc sebesség esetén pedig 30 s vagy annál hosszabb idejű keverést alkalmazva határoztam meg emulziós fázist. A többi esetben az emulziós fázis aránya 51-69 V/V% között változott a keverési idő és keverési sebesség függvényében. A TK-3 jelű tenzidkompozíció esetén mért emulgeáló hatás vizsgálatok eredményeit az 5.7 táblázatban foglaltam össze.

5.7. táblázat Automata módszerrel végzett emulgeáló hatás vizsgálat eredményei különböző keverési sebesség és keverési idő esetén TK-3 jelű tenzidkompozícióval, 15 g/l koncentrációban (h.a.), 80 °C hőmérsékleten vizsgálva 1 óra ülepedési időt követően, RV-(6) jelű rétegvizet és KO-1 kőolajat alkalmazva

| <b>Keverési sebesség, fordulat/perc</b> | <b>500</b>                  | <b>750</b> | <b>1000</b> | <b>1250</b> | <b>1500</b> |
|---|-----------------------------|------------|-------------|-------------|-------------|
| <b>Keverési idő, s</b>                  | Emulziós fázis aránya, V/V% |            |             |             |             |
| <b>5</b>                                | 0                           | 0          | 51          | 55          | 60          |
| <b>15</b>                               | 0                           | 0          | 59          | 61          | 64          |
| <b>30</b>                               | 0                           | 53         | 63          | 63          | 68          |
| <b>60</b>                               | 0                           | 59         | 64          | 69          | 71          |
| <b>180</b>                              | 58                          | 60         | 65          | 69          | 71          |
| <b>300</b>                              | 56                          | 61         | 66          | 74          | 74          |
| <b>600</b>                              | 56                          | 64         | 66          | 75          | 76          |

A TK-3 jelű tenzidkompozíció esetén 500 fordulat/perc keverési sebességet alkalmazva legalább 180 s keverési időre, míg 750 fordulat/perc sebességű keverés esetén legalább 30 s keverési időre volt szükség, hogy az egy órás ülepedési időt követően emulziós fázis legyen meghatározható.

Az emulgeáló hatás vizsgálatok eredményei alapján megállapítottam, hogy a tenzidkompozíció összetételén túl a keverési idő és keverési sebesség növelésével az egy órás ülepedési időt követően megmaradó emulziós fázis aránya növelhető. Továbbá az egyes

tenzidkompozíciók esetén minimális keverési idő-keverési sebesség szükséges az egy óra után megmaradó emulziós fázis előállításához. Az egyes vizsgálatok esetén a párhuzamos mérések relatív szórását az 5.8-5.12 táblázatokban foglaltam össze. Ahol nem határoztam meg emulgeáló hatást, azon vizsgálatok esetén nem értelmeztem a relatív szórást.

5.8. táblázat Automata módszerrel végzett párhuzamos emulgeáló hatás vizsgálat eredményeinek relatív szórása különböző keverési sebesség és keverési idő esetén Coco-DEA jelű tenziddel, 15 g/l koncentrációban (h.a.), 80 °C hőmérsékleten vizsgálva 1 óra ülepedési időt követően, RV-(6) jelű rétegvizet és KO-1 kőolajat alkalmazva

| <b>Keverési sebesség, fordulat/perc</b> | <b>500</b>  | <b>750</b> | <b>1000</b> | <b>1250</b> | <b>1500</b> |
|---|-------------|------------|-------------|-------------|-------------|
| <b>Keverési idő, s</b>                  | <b>RSD%</b> |            |             |             |             |
| <b>5</b>                                | n.a.        | n.a.       | n.a.        | 40          | 7           |
| <b>15</b>                               | n.a.        | n.a.       | 9           | 8           | 4           |
| <b>30</b>                               | 100         | 10         | 7           | 4           | 2           |
| <b>60</b>                               | 10          | 4          | 4           | 3           | 1           |
| <b>180</b>                              | 8           | 4          | 4           | 3           | 1           |
| <b>300</b>                              | 8           | 4          | 4           | 2           | 1           |
| <b>600</b>                              | 6           | 4          | 3           | 2           | 0           |

Az Coco-DEA jelű tenzid esetén a párhuzamos mérések relatív szórását két esetben nagyra ítéltam meg (500 fordulat/perc keverési sebesség 30 s keverési idővel (RSD%=100%) és 1250 fordulat/perc 5 s keverési idővel (RSD%=40%)). Ezen vizsgálatoknál az emulziós fázisok aránya kevesebb volt, mint 10 V/V%. A nagy relatív szórás miatt, ezen körülmények mellett ezt a módszert nem találtam megbízhatóan alkalmazhatónak. A többi keverési paraméter esetén a relatív szórás 0-10 % között változott. A SLES jelű tenziddel végzett vizsgálatok relatív szórásait az 5.9 táblázatban foglaltam össze.

5.9. táblázat Automata módszerrel végzett párhuzamos emulgeáló hatás vizsgálat eredményeinek relatív szórása különböző keverési sebesség és keverési idő esetén SLES jelű tenziddel, 15 g/l koncentrációban (h.a.), 80 °C hőmérsékleten vizsgálva 1 óra ülepedési időt követően, RV-(6) jelű rétegvizet és KO-1 kőolajat alkalmazva

| <b>Keverési sebesség, fordulat/perc</b> | <b>500</b>  | <b>750</b> | <b>1000</b> | <b>1250</b> | <b>1500</b> |
|---|-------------|------------|-------------|-------------|-------------|
| <b>Keverési idő, s</b>                  | <b>RSD%</b> |            |             |             |             |
| <b>5</b>                                | n.a.        | n.a.       | n.a.        | 8           | 8           |
| <b>15</b>                               | n.a.        | n.a.       | n.a.        | 8           | 8           |
| <b>30</b>                               | n.a.        | n.a.       | n.a.        | 7           | 6           |
| <b>60</b>                               | n.a.        | n.a.       | n.a.        | 5           | 3           |
| <b>180</b>                              | n.a.        | n.a.       | 6           | 3           | 2           |
| <b>300</b>                              | n.a.        | n.a.       | 5           | 2           | 2           |
| <b>600</b>                              | n.a.        | n.a.       | 4           | 2           | 2           |

A SLES jelű tenzid alkalmazása esetén a párhuzamos vizsgálatok relatív szórása 8 % vagy kisebb volt. A keverési idő és/vagy keverési sebesség növelésével a vizsgálatok relatív

szórása csökkent. A TK-1 jelű tenzidkompozícióval végzett vizsgálatok esetén meghatározott relatív szórás értékeket az 5.10 táblázatban foglaltam össze.

*5.10. táblázat Automata módszerrel végzett párhuzamos emulgeáló hatás vizsgálat eredményeinek relatív szórása különböző keverési sebesség és keverési idő esetén TK-1 jelű tenzidkompozícióval, 15 g/l koncentrációban (h.a.), 80 °C hőmérsékleten vizsgálva 1 óra ülepedési időt követően, RV-(6) jelű rétegvizet és KO-1 kőolajat alkalmazva*

| <b>Keverési sebesség,<br/>fordulat/perc</b> | <b>500</b>  | <b>750</b> | <b>1000</b> | <b>1250</b> | <b>1500</b> |
|---|-------------|------------|-------------|-------------|-------------|
| <b>Keverési idő, s</b>                      | <b>RSD%</b> |            |             |             |             |
| <b>5</b>                                    | n.a.        | n.a.       | n.a.        | 8           | 8           |
| <b>15</b>                                   | n.a.        | n.a.       | 8           | 8           | 7           |
| <b>30</b>                                   | n.a.        | 8          | 7           | 7           | 6           |
| <b>60</b>                                   | n.a.        | 7          | 6           | 5           | 3           |
| <b>180</b>                                  | n.a.        | 6          | 6           | 3           | 2           |
| <b>300</b>                                  | n.a.        | 5          | 5           | 2           | 2           |
| <b>600</b>                                  | n.a.        | 4          | 4           | 2           | 2           |

A TK-2 jelű tenzidkompozíció esetén a vizsgálatok relatív szórása 2-8 % között változott azon esetekben, amikor sikerült egy óra ülepedési idő után megmaradó emulziós fázist meghatározni. A keverés intenzitásának növelésével a párhuzamos vizsgálatok szórása csökkent. A TK-2 jelű tenzidkompozícióval végzett vizsgálatok relatív szórását az 5.11 táblázatban foglaltam össze.

*5.11. táblázat Automata módszerrel végzett párhuzamos emulgeáló hatás vizsgálat eredményeinek relatív szórása különböző keverési sebesség és keverési idő esetén TK-2 jelű tenzidkompozícióval, 15 g/l koncentrációban (h.a.), 80 °C hőmérsékleten vizsgálva 1 óra ülepedési időt követően, RV-(6) jelű rétegvizet és KO-1 kőolajat alkalmazva*

| <b>Keverési sebesség,<br/>fordulat/perc</b> | <b>500</b>  | <b>750</b> | <b>1000</b> | <b>1250</b> | <b>1500</b> |
|---|-------------|------------|-------------|-------------|-------------|
| <b>Keverési idő, s</b>                      | <b>RSD%</b> |            |             |             |             |
| <b>5</b>                                    | n.a.        | n.a.       | 9           | 8           | 8           |
| <b>15</b>                                   | n.a.        | n.a.       | 8           | 8           | 7           |
| <b>30</b>                                   | n.a.        | 8          | 7           | 7           | 6           |
| <b>60</b>                                   | n.a.        | 7          | 6           | 5           | 3           |
| <b>180</b>                                  | n.a.        | 6          | 6           | 3           | 2           |
| <b>300</b>                                  | n.a.        | 5          | 5           | 2           | 2           |
| <b>600</b>                                  | 5           | 4          | 4           | 2           | 2           |

A TK-2 jelű tenzid alkalmazása esetén a párhuzamos vizsgálatok relatív szórása 9 % vagy kisebb volt. A keverési idő és/vagy keverési sebesség növelésével a vizsgálatok relatív szórása csökkent. A TK-3 jelű tenzidkompozícióval végzett vizsgálatok esetén meghatározott relatív szórás értékeket az 5.12 táblázatban foglaltam össze.

5.12. táblázat Automata módszerrel végzett párhuzamos emulgeáló hatás vizsgálat eredményeinek relatív szórása különböző keverési sebesség és keverési idő esetén TK-3 jelű tenzidkompozícióval, 15 g/l koncentrációban (h.a.), 80 °C hőmérsékleten vizsgálva 1 óra ülepedési időt követően, RV-(6) jelű rétegvizet és KO-1 kőolajat alkalmazva

| <b>Keverési sebesség, fordulat/perc</b> | <b>500</b>  | <b>750</b> | <b>1000</b> | <b>1250</b> | <b>1500</b> |
|---|-------------|------------|-------------|-------------|-------------|
| <b>Keverési idő, s</b>                  | <b>RSD%</b> |            |             |             |             |
| <b>5</b>                                | n.a.        | n.a.       | 9           | 8           | 8           |
| <b>15</b>                               | n.a.        | n.a.       | 8           | 8           | 7           |
| <b>30</b>                               | n.a.        | 8          | 7           | 7           | 6           |
| <b>60</b>                               | n.a.        | 7          | 6           | 5           | 3           |
| <b>180</b>                              | 7           | 6          | 6           | 3           | 2           |
| <b>300</b>                              | 6           | 5          | 5           | 2           | 2           |
| <b>600</b>                              | 6           | 4          | 4           | 2           | 2           |

A TK-3 jelű tenzidkompozíció esetén a vizsgálatok relatív szórása 2-9 % között változott azon esetekben, amikor sikerült egy óra ülepedési idő után megmaradó emulziós fázist meghatározni. A keverés intenzitásának növelésével a párhuzamos vizsgálatok szórása csökkent. A módszer rövid táblázatos összefoglalása az 5.13. táblázatban látható.

5.13. táblázat Az emulgeáló hatás automata módszerrel történő meghatározásának táblázatos összefoglalása

| <b>Vizsgálat neve</b>                | <b>Emulgeáló hatás vizsgálata automata módszerrel</b>                                 |
|--------------------------------------|---|
| <b>Alkalmazott készülék / eszköz</b> | ADEM automata demulgeáló berendezés   |
| <b>Meghatározott paraméter</b>       | Tenzidek / tenzidkompozíciók (polimerek) emulzió képző képességük                     |
| <b>Meghatározás módja</b>            | Műszeresen / szükség szerint vizuális   |
| <b>Ismételhetőség</b>                | <± 3 %.   |
| <b>Vizsgálat anyagok</b>             | Tenzidek, polimerek és azok elegyei alkotta kompozíciók rétegvizes oldataik kőolajjal |
| <b>Rétegvíz</b>                      | igen  |
| <b>Kőolaj</b>                        | igen  |
| <b>Tenzid / tenzidkompozíció</b>     | igen  |
| <b>Polimer</b>                       | igen  |
| <b>Kőzet</b>                         | nem   |

Munkám során felülvizsgáltam az emulgeáló hatás vizsgálatának módszerét és továbbfejlesztettem azt. A vizsgált tenzidek és tenzidkompozíciók közül az Coco-DEA jelű tenzid esetén határoztam meg a legnagyobb változást az emulgeáló hatás vizsgálatok

eredményeiben és a párhuzamos vizsgálatok relatív szórásában (0-100 V/V% emulziós fázis és 0-100 % relatív szórás). Minden vizsgált tenzidkompozíció esetén megállapítottam, hogy a keverési idő és/vagy a keverési sebesség növelésével növelhető az egy óra ülepedési időt követően meghatározható emulziós fázis mennyisége. A keverési időt és vagy a keverési sebességet növelve a tenzidre jellemző emulziós fázis mennyiség alakul ki és a keverési intenzitás további növelése jelentős változást nem eredményez. Ezen keverési tartományban a párhuzamos vizsgálatok relatív szórását is 3 % alattinak találtam. Az automata berendezéssel végzett emulgeáló hatás vizsgálatok eredményei alapján megállapítottam, hogy az előzetes várakozások alapján a megfelelő keverési paraméterek megválasztásával a vizsgálatok megbízhatóbban végezhetők el a hagyományos, kézzel végzett emulgeáló hatás vizsgálatokhoz képest [143-144; 148; 151-152].

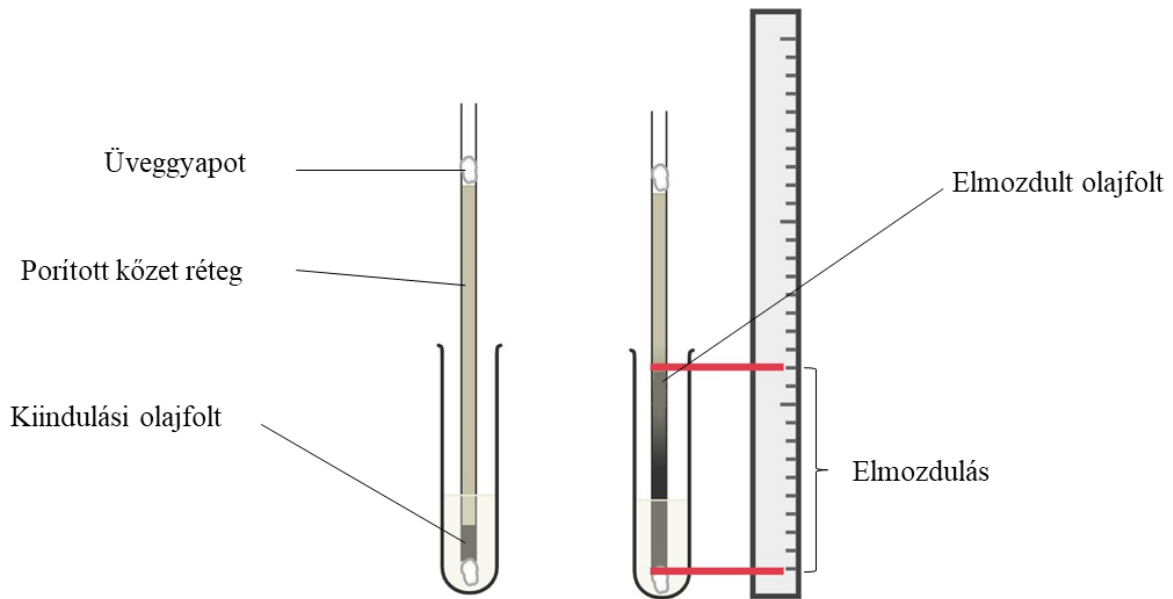
## 5.2 Olajkimosó hatás vizsgálata üveglapillárisban

A tenzidkompozíciók szelekciójának és azok minősítő folyamatának egyik vizsgálati módszere a 4.5 alfejezetben bemutatott olajkimosó hatás vizsgálat. Munkám során feladatombként tűztem ki a meglévő módszerek felülvizsgálatát és azok javítását. A korábban bemutatott olajkimosó hatás vizsgálat során a porított kőzetet szerves oldószerben (kloroform) kell szuszpendálni és ezen szuszpenzió segítségével felvinni a megtisztított üveglapra. A módszer hátránya, hogy az így elkészített kőzetréteg sérülékeny és a vizsgálat során könnyen leperreg az üveglapról. Továbbá az alkalmazott kloroformnak egészségügyi és környezetvédelmi kockázatai vannak, így az növeli a vizsgálat költségeit. Célul tűztem ki, hogy a módszert tovább fejlesszem.

Az új módszerrel szemben a következő követelményeket támasztottam:

- Szerves oldószer alkalmazása nélkül elvégezhető legyen a kőzetréteg előkészítése.
- Az előállított réteg kevésbé legyen sérülékeny a vizsgálat során, mint az eredeti módszer esetén.
- A módszer alkalmas legyen a tenzidkompozíciók hatékonysága közötti különbségek kimutatására.
- Ismételtetősége azonos vagy jobb legyen, mint az eredeti módszer esetén (RSD% = 10 %)

A továbbfejlesztett (továbbiakban kapilláris) olajkimosó hatás vizsgálat során a kőzetmodell előkészítése eltér a korábbi módszernél (továbbiakban réteg) alkalmazottól. Az új eljárás során a porított kőzetanyag az üveglap felszíne helyett egy üveglapilláris ( $h = 200 \text{ mm}$  \*  $d_{\text{out}} = 5 \text{ mm}$  ( $d_{\text{in}} = 3 \text{ mm}$ )) belsejébe kerül elhelyezésre. A kapilláris egyik végét üvegyapot segítségével lezárjuk, majd a kapilláris másik végén a szükséges porított kőzetmagot a kapillárisba töltjük. A kőzetanyag betöltése után a kapilláris másik végét is lezárjuk üvegyapottal (kapilláris teteje). A kapillárist megfordítva az alsó végéről eltávolítjuk az üvegyapotot és a kőolajat ( $4 \mu\text{l}$ ) a kőzetre juttatjuk, majd visszazárjuk az üvegyapottal. Ezt követően az elkészített kőzet oszlopot a tenzidkompozíció rétegvizes oldatába helyezzük a kőolajos végével lefele és a kapilláris erők révén történik az oldószer front előrehaladás. A módszer sematikus ábrája az 5.3 ábrán látható.



5.3. ábra A kapilláris olajkimosó hatás vizsgálathoz használt üveg kapilláris sematikus ábrája

A vizsgálat további része nem különbözik az eredeti, réteg olajkimosó hatás módszertől. A minták temperálása szárítószekrényben történik és a vizsgálat eredménye az olajcsepp elmozdulása mm-ben a 3 óra vizsgálati idő elteltével.

A módszer alkalmazhatóságának ellenőrzésére különböző tenzidkompozíciókkal kőolajokkal és rétegvizekkel végeztem vizsgálatokat. Ezen vizsgálatok során felhasznált anyagokat az 5.14 táblázatban összefoglaltam és a 3. fejezetben korábban részletesen bemutattam.

5.14. táblázat Az olajkimosó hatás vizsgálati módszerének továbbfejlesztése során felhasznált tenzidkompozíciók, kőolajok és rétegvizek, valamint azok jelölései

| Felhasznált anyag jele | Felhasznált anyag típusa |
|------------------------|--------------------------|
| TK-4                   | Tenzidkompozíció         |
| TK-5                   | Tenzidkompozíció         |
| TK-6                   | Tenzidkompozíció         |
| KO-1                   | Kőolaj                   |
| KO-2                   | Kőolaj                   |
| RV-(6)                 | Rétegvíz                 |
| RV-(14)                | Rétegvíz                 |
| RV-(1)                 | Rétegvíz                 |
| RV-(125)               | Rétegvíz                 |
| RV-(245)               | Rétegvíz                 |

A módszer alkalmazhatóságát megvizsgáltam 11 különböző tenzid-kőolaj-hőmérséklet paraméter kombináció (mérési körülmény; M1-11) esetén. Az egyes vizsgálati körülmények és azok paramétereit az 5.15 táblázatban foglaltam össze.

5.15. táblázat Az olajkimosó hatás vizsgálati módszerének továbbfejlesztése során alkalmazott körülmények (M1-11) és az azokhoz tározó vizsgálati paraméterek összefoglaló táblázata (d: szemcseméret; TK: lásd. 3.6. táblázat; RV: lásd 3.1. táblázat; KO: lásd. 3.2. táblázat)

| Mérési körülmény       | M1                          | M2   | M3   | M4      | M5   | M6   | M7     | M8   | M9   | M10      | M11      |
|------------------------|-----------------------------|------|------|---------|------|------|--------|------|------|----------|----------|
| Tenzid-kompozíció jele | TK-4                        | TK-5 | TK-6 | TK-4    | TK-5 | TK-6 | TK-4   | TK-5 | TK-6 | TK-6     | TK-6     |
| Tenzid koncentráció*   | 15 g/l                      |      |      |         |      |      |        |      |      |          |          |
| Hőmérséklet            | 80°C                        |      |      | 40°C    |      |      |        |      |      |          |          |
| Kőzet                  | Homokkő (125µm < d < 250µm) |      |      |         |      |      |        |      |      |          |          |
| Rétegvíz jele          | RV-(6)                      |      |      | RV-(14) |      |      | RV-(1) |      |      | RV-(125) | RV-(245) |
| Kőolaj jele            | KO-1                        |      |      | KO-2    |      |      |        |      |      |          |          |

\*(hatóanyagra vonatkoztatva)

Az egyes vizsgálati körülmények mellett 10-10 ismétlést végeztem. Ezen vizsgálatok eredményeit az 5.16 táblázatban foglaltam össze.

5.16. táblázat A kapilláris olajkimosó hatás vizsgálati módszerrel meghatározott olajkimosó hatás vizsgálatok eredményei a különböző vizsgálati körülmények mellett

| A mérések ismétlésének száma | 1                            | 2  | 3  | 4  | 5  | 6  | 7  | 8  | 9  | 10 |
|------------------------------|------------------------------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| Mérési körülmény             | <b>Olajkimosó hatás (mm)</b> |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
| <b>M1</b>                    | 19                           | 18 | 22 | 23 | 20 | 19 | 20 | 20 | 20 | 23 |
| <b>M2</b>                    | 19                           | 18 | 19 | 20 | 21 | 20 | 18 | 19 | 19 | 20 |
| <b>M3</b>                    | 14                           | 15 | 17 | 15 | 16 | 14 | 15 | 17 | 15 | 17 |
| <b>M4</b>                    | 14                           | 15 | 14 | 14 | 15 | 14 | 13 | 14 | 13 | 14 |
| <b>M5</b>                    | 12                           | 13 | 11 | 12 | 13 | 12 | 13 | 12 | 13 | 15 |
| <b>M6</b>                    | 11                           | 10 | 9  | 11 | 10 | 10 | 9  | 10 | 11 | 9  |
| <b>M7</b>                    | 9                            | 8  | 10 | 10 | 9  | 11 | 10 | 9  | 10 | 11 |
| <b>M8</b>                    | 9                            | 8  | 9  | 10 | 9  | 9  | 10 | 8  | 8  | 9  |
| <b>M9</b>                    | 11                           | 10 | 12 | 10 | 9  | 11 | 12 | 9  | 10 | 11 |
| <b>M10</b>                   | 10                           | 10 | 9  | 11 | 10 | 10 | 8  | 10 | 11 | 10 |
| <b>M11</b>                   | 9                            | 11 | 10 | 10 | 10 | 9  | 10 | 10 | 9  | 10 |

Az egyes vizsgálati körülmények mellett végzett mérések eredményeinek átlagát, szórását és relatív szórását az 5.17 táblázatban foglaltam össze.

5.17. táblázat A kapilláris olajkimosó hatás vizsgálati módszerrel meghatározott párhuzamos olajkimosó hatás vizsgálatok eredményeinek átlaga, szórása és relatív szórása a különböző vizsgálati körülmények mellett

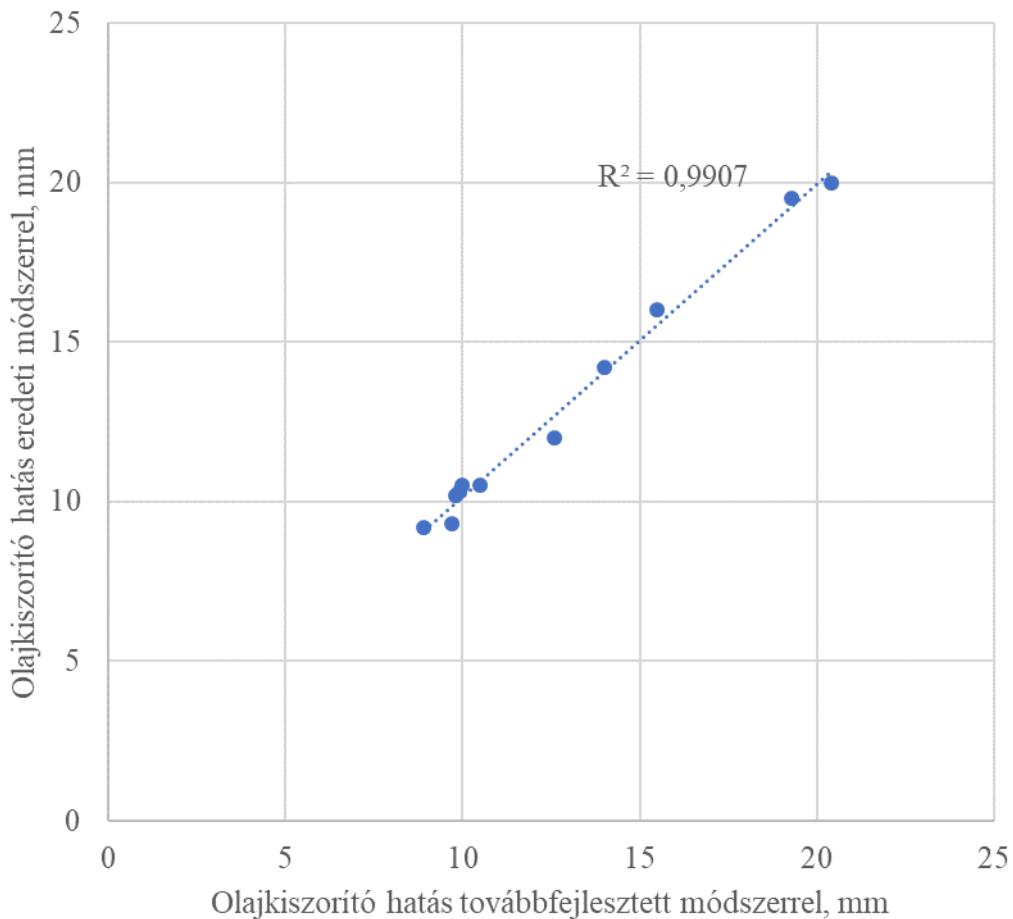
| Mérési körülmény | Átlag, mm | Szórás | Relatív szórás, % |
|------------------|-----------|--------|-------------------|
| <b>M1</b>        | 20,4      | 1,7    | 8                 |
| <b>M2</b>        | 19,3      | 0,9    | 5                 |
| <b>M3</b>        | 15,5      | 1,2    | 8                 |
| <b>M4</b>        | 14,0      | 0,7    | 5                 |
| <b>M5</b>        | 12,6      | 1,1    | 9                 |
| <b>M6</b>        | 10,0      | 0,8    | 8                 |
| <b>M7</b>        | 9,7       | 0,9    | 10                |
| <b>M8</b>        | 8,9       | 0,7    | 8                 |
| <b>M9</b>        | 10,5      | 1,1    | 10                |
| <b>M10</b>       | 9,9       | 0,9    | 9                 |
| <b>M11</b>       | 9,8       | 0,6    | 6                 |

A vizsgálat relatív szórására minden esetben 10 % vagy annál kisebb értéket határoztam meg. Az egyes vizsgálati körülmények mellett kapott eredményeket összehasonlítottam a réteg olajkimosó hatás módszerrel végzett vizsgálatok eredményeivel. Ezt az 5.18 táblázatban mutatom be.

5.18. táblázat A vékonyréteg és a kapilláris oszlop modell vizsgálati módszerekkel meghatározott olajkimosó hatás eredményeinek összehasonlítása a különböző mérési körülmények között

| <b>Mérési körülmény</b> | <b>Réteg olajkimosó hatás módszer, mm</b> | <b>Kapilláris oszlop modell olajkimosó hatás módszer, mm</b> |
|-------------------------|---|--|
| <b>M1</b>               | 20,0                                      | 20,4   |
| <b>M2</b>               | 19,5                                      | 19,3   |
| <b>M3</b>               | 16,0                                      | 15,5   |
| <b>M4</b>               | 14,2                                      | 14,0   |
| <b>M5</b>               | 12,0                                      | 12,6   |
| <b>M6</b>               | 10,5                                      | 10,0   |
| <b>M7</b>               | 9,3                                       | 9,7  |
| <b>M8</b>               | 9,2                                       | 8,9  |
| <b>M9</b>               | 10,5                                      | 10,5   |
| <b>M10</b>              | 10,3                                      | 9,9  |
| <b>M11</b>              | 10,2                                      | 9,8  |

Megvizsgáltam a korrelációt a két módszerrel végzett vizsgálatok eredményei között. Ezen eredmények egy grafikonon ábrázolva láthatók az 5.4 ábrán.



5.4. ábra A vékonyréteg és kapillaris oszlop módszerrel végzett olajkimosó hatás vizsgálat eredményeinek összehasonlítása és korrelációja

Az két vizsgálati módszerrel meghatározott olajkimosó hatás vizsgálat eredményei között az  $R^2=0,9907$ -nek adódott, ami alapján a két vizsgálat eredményeit összehasonlíthatónak ítélt meg.

Mivel a módszerfejlesztés során a kialakított kapillaris kőzetoszlop modell kiterjedését tekintve kvázi kétdimenziósról háromdimenziósra változott, ezért megvizsgáltam a kőzet töltet sűrűségének hatását a kapott eredményekre. Ezt az egyes vizsgálati körülmények között végzett mérések eredményét külön-külön elemeztem. A kapillaris töltöttségének változása és a vizsgálati eredmények közti korrelációt az egyes körülmények esetén az 5.19 táblázatban foglaltam össze. A töltet sűrűsége  $1,490-2,656 \text{ g/cm}^3$  között változott.

5.19. táblázat A kapilláris olajkimosó hatás vizsgálati módszerrel meghatározott olajkimosó hatás vizsgálat eredményei és a kapilláris közettel való töltöttsége közötti korreláció az egyes vizsgálati körülmények esetén

| Mérési körülmény | Korrelációs faktor a töltet sűrűsége és az eredmények között ( $R^2$ ) |
|------------------|--|
| M1               | 0,0127   |
| M2               | 0,0059   |
| M3               | 0,0002   |
| M4               | 0,0033   |
| M5               | 0,0299   |
| M6               | 0,0206   |
| M7               | 0,0664   |
| M8               | 0,0223   |
| M9               | 0,0658   |
| M10              | 0,0407   |
| M11              | 0,0461   |

A kapilláris töltöttsége és a mérési eredmények között az  $R^2$  minden esetben  $10^{-2}$  nagyságrendű, vagy annál kisebb értéknek adódott. Ezek alapján a mérési körülmények mellett és az vizsgált töltet sűrűség tartományban a kapilláris töltöttsége nem befolyásolja az olajkimosó hatás vizsgálat eredményeit. A kapilláris módszerrel végzett olajkimosó hatás vizsgálat rövid táblázatos összefoglalása az 5.20. táblázatban látható.

5.20. táblázat Az olajkimosó hatás üveg kapillárisban történő meghatározásának táblázatos összefoglalása

| <b>Vizsgálat neve</b>                | <b>Olajkimosó hatás üveg kapillárisban</b>   |
|--------------------------------------|--|
| <b>Alkalmazott készülék / eszköz</b> | Üvegeszközök (kapilláris)  |
| <b>Meghatározott paraméter</b>       | Tenzidek / tenzidkompozíciók (polimerek) rétegvizes oldatainak olajkimosó képessége                      |
| <b>Meghatározás módja</b>            | Vizuális   |
| <b>Ismételhetőség</b>                | $\leq \pm 10 \%$   |
| <b>Vizsgálat anyagok</b>             | Tenzidek, polimerek és azok elegyei alkotta kompozíciók rétegvizes oldataik, kőzetrétegre felvitt kőolaj |
| <b>Rétegvíz</b>                      | igen   |
| <b>Kőolaj</b>                        | igen   |
| <b>Tenzid / tenzidkompozíció</b>     | igen   |
| <b>Polimer</b>                       | igen   |
| <b>Kőzet</b>                         | igen   |

Munkám során felülvizsgáltam az olajkimosó hatásvizsgálat módszerét és továbbfejlesztettem azt. Az új módszerrel az eredeti vékony kőzetréteg kialakításának módját változtattam meg és az üveglapra felvitt réteg helyett üvegekapiillárisban alakítottam ki a porított kőzetanyagból az álló fázist. A módszer alkalmazhatóságát megvizsgáltam 11 különböző tenzid-kőolaj-hőmérséklet paraméter kombináció esetén. A vizsgálati eredmények alapján a módszer relatív szórását 10% alattinak határoztam meg, ami megegyezik az eredeti módszer relatív szórásával. A két vizsgálati módszerrel mért eredményeket összehasonlítottam és a korrelációt 0,9907-nek állapítottam meg, ami alapján a két módszerrel mért eredményeket összehasonlíthatónak ítélt meg. Az új, kapilláris oszlop módszer esetén megvizsgáltam a kőzet oszloptöltet (kőzet) sűrűségének hatását a vizsgálati eredményekre és a töltet 1,490-2,656 g/cm<sup>3</sup> tartományban való változását nem találtam befolyásoló hatással az eredményekre. A kapilláris olajkimosó hatás vizsgálat a kőzet oszloptöltet kiterjedése miatt a vékonyréteg olajkimosó hatás vizsgálatához képest jobban közelít a valós körülményekhez. A kísérlet sorozat alapján az új módszert alkalmasnak találtam az olajkimosó hatás vizsgálatára.

### 5.3 Vízszám érték meghatározása

A tenzidek hidrofil és lipofil tulajdonságainak jellemzésére a HLB-értéket használják. Ez azonban az egyedi tenzid molekuláris szerkezetéből számolt elméleti érték és a laboratóriumi mérésekkel közvetlenül nem határozható meg. Azonban ezen tulajdonsággal kapcsolatba hozható a vízszám érték, ami alapján a tenzidek HLB-értéke becsülhető. Elsőként Greenwald és munkatársai (1956) fejlesztették ki a 4.3 alfejezetben is bemutatott vízszám meghatározásra alkalmas vizsgálati módszert benzol és 1,4-dioxán alkalmazásával. A laboratóriumi biztonság és a vegyszerek használatának szigorításával azonban a benzol alkalmazása a laboratóriumi munkák során aggályossá vált ezért Nagy és munkatársai (2015) a módszert továbbfejlesztették és a benzolt ciklohexánra cserélték le. Célom alternatív oldószerek vizsgálata volt, amivel az 1,4-dioxán lecserélhető és lehetőség szerint a vizsgálat egészségügyi kockázata is csökkenthető. Továbbá az új módszerrel végzett vizsgálatok megbízhatóan ismételhetők és összehasonlíthatók legyenek a korábbi vizsgálatok eredményeivel. Kísérleteket végeztem diklórmétán, acetonitril, aceton, tetrahidrofurán és etilacetát ciklohexánnal alkotott elegyével és ezek közül az acetont találtam alkalmasnak az 1,4-dioxán kiváltására. A módszer alkalmazhatóságának vizsgálata esetén igyekeztem a kőolajiparban előforduló különböző tenzideket (anionos, nemionos és amfoter) vizsgálni széles HLB (11-17) érték tartományban. A vizsgált tenzideket az 5.21 táblázatban foglaltam össze.

5.21. táblázat A vizszám meghatározás módszerfejlesztése során felhasznált tenzidek főbb tulajdonságai

| Tenzidek gyártói jele   | Ionos jelleg | Hatóanyag típusa                                     | Aktív hatóanyag tartalom (m/m%) | HLB-tartomány |
|-------------------------|--------------|--|---------------------------------|---------------|
| <b>Genagen CAB 818</b>  | Amfoter      | Alkil-amidopropilbetain                              | 29-32                           | 14            |
| <b>Disponil AES 48</b>  | Anionos      | Zsíralkohol szulfát ammónium só (C <sub>8-14</sub> ) | 68-71                           | 12-13         |
| <b>Disponil AES 60</b>  | Anionos      | Nonil-fenil-éter-szulfát NH <sub>4</sub> sója        | 58-62                           | 12-13         |
| <b>Disponil FES 993</b> | Anionos      | Nonil-fenil-éter-szulfát NH <sub>4</sub> sója        | 33-35                           | 13-14         |
| <b>Hostapur SAS 60</b>  | Anionos      | Nátrium (C <sub>14-16</sub> ) olefin-szulfonát       | 60                              | 12            |
| <b>Lutensit A-EP</b>    | Anionos      | Zsíralkohol alkoxilát foszforsav észter              | 30-32                           | 13-15         |
| <b>Coco-DEA</b>         | Nemionos     | Kókuszsírsav-dietanolamid                            | 100                             | 11-14         |
| <b>Genapol OA 040</b>   | Nemionos     | Oktilfenol-etoxilát                                  | 100                             | 12-13         |
| <b>KOMAD-704</b>        | Nemionos     | Zsír-sav- alkilén- glikol észter                     | 90                              | 10-12         |
| <b>Lutensol GD 70</b>   | Nemionos     | C <sub>10-12</sub> Alkil poliglükózid                | 70                              | 14            |
| <b>Lutensol ON 110</b>  | Nemionos     | C <sub>10</sub> Oxoalkohol EO (11)                   | 100                             | 15            |
| <b>Lutensol XA 50</b>   | Nemionos     | Zsíralkohol-epoxilát (C <sub>9-11</sub> )            | 100                             | 16-17         |
| <b>Lutensol XL 100</b>  | Nemionos     | C <sub>10</sub> Guerbet alkohol alkoxilát EO (10)    | 100                             | 15-16         |
| <b>Lutensol XP 50</b>   | Nemionos     | C <sub>10</sub> Guerbet alkohol etoxilát EO (5)      | 100                             | 14-15         |
| <b>Lutensol XP 89</b>   | Nemionos     | C <sub>10</sub> Guerbet alkohol etoxilát EO (8)      | 85                              | 14            |

Az egyes tenzidekkel 5-5 párhuzamos vizsgálatot végeztem és az eredményeit az 5.22 táblázatban foglaltam össze.

5.22. táblázat Vízszám meghatározás módszerfejlesztése során mért vízszám értékek aceton/ciklohexán (96/4 V/V%) oldószer elegyet alkalmazva

| A mérések ismétlésének sorszáma | 1                                 | 2     | 3     | 4     | 5     |
|---------------------------------|-----------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| Tenzidek gyártói jele           | Vízszám érték, cm <sup>3</sup> /g |       |       |       |       |
| <b>Genagen CAB 818</b>          | 12,80                             | 12,90 | 13,00 | 12,65 | 12,80 |
| <b>Disponil AES 48</b>          | 13,55                             | 13,50 | 13,40 | 13,75 | 13,60 |
| <b>Disponil AES 60</b>          | 12,05                             | 12,05 | 12,10 | 12,20 | 12,20 |
| <b>Disponil FES 993</b>         | 11,65                             | 11,75 | 11,50 | 11,70 | 11,80 |
| <b>Hostapur SAS 60</b>          | 14,20                             | 14,35 | 14,00 | 14,30 | 14,05 |
| <b>Lutensit A-EP</b>            | 13,80                             | 13,70 | 13,65 | 13,90 | 14,00 |
| <b>Coco-DEA</b>                 | 12,60                             | 12,55 | 12,40 | 12,50 | 12,65 |
| <b>Genapol OA 040</b>           | 12,00                             | 12,05 | 12,20 | 12,05 | 12,10 |
| <b>Komad 704</b>                | 8,00                              | 7,90  | 8,20  | 7,85  | 8,00  |
| <b>Lutensol GD 70</b>           | 13,05                             | 13,05 | 13,25 | 12,95 | 12,95 |
| <b>Lutensol ON 110</b>          | 13,35                             | 13,55 | 13,25 | 13,55 | 13,15 |
| <b>Lutensol XA 50</b>           | 13,10                             | 12,95 | 12,95 | 13,20 | 13,15 |
| <b>Lutensol XL 100</b>          | 13,50                             | 13,65 | 13,35 | 13,45 | 13,55 |
| <b>Lutensol XP 50</b>           | 13,70                             | 13,70 | 13,90 | 13,85 | 13,55 |
| <b>Lutensol XP 89</b>           | 12,75                             | 12,95 | 12,70 | 12,90 | 12,90 |

Az 5.22 táblázatban bemutatott vizsgálatok eredményei alapján meghatároztam a mérések átlagát és relatív szórását, valamint ezen vizsgálatokat elvégeztem az eredeti módszerrel is és azon vizsgálatok eredményei alapján számolt statisztikát az 5.23 táblázatban foglaltam össze.

5.23. táblázat Az 1,4-dioxán/ciklohexán (96/4 V/V%) és az aceton/ciklohexán (96/4 V/V%) oldószer elegyek felhasználásával végzett ismételt vízszám vizsgálatok eredményeinek átlagai és relatív szórásai, valamint az átlagok közti eltérései az egyes tenzidek esetén

| Ciklohexán mellett alkalmazott oldószer | 1,4-dioxán                |                   | Aceton                    |                   |                                 |
|---|---------------------------|-------------------|---------------------------|-------------------|---------------------------------|
|   | Átlag, cm <sup>3</sup> /g | Relatív szórás, % | Átlag, cm <sup>3</sup> /g | Relatív szórás, % | Eltérés 1,4-dioxánhoz képest, % |
| <b>Genagen CAB 818</b>                  | 12,14                     | 1,2               | 12,83                     | 1,0               | 5,7                             |
| <b>Disponil AES 48</b>                  | 12,96                     | 0,8               | 13,56                     | 1,0               | 4,6                             |
| <b>Disponil AES 60</b>                  | 11,15                     | 1,0               | 12,12                     | 0,6               | 8,7                             |
| <b>Disponil FES 993</b>                 | 11,31                     | 1,2               | 11,68                     | 1,0               | 3,3                             |
| <b>Hostapur SAS 60</b>                  | 13,48                     | 0,7               | 14,18                     | 1,1               | 5,2                             |
| <b>Lutensit A-EP</b>                    | 13,24                     | 1,0               | 13,81                     | 1,0               | 4,3                             |
| <b>Coco-DEA</b>                         | 12,46                     | 0,9               | 12,54                     | 0,8               | 0,6                             |
| <b>Genapol OA 040</b>                   | 11,18                     | 0,7               | 12,08                     | 0,6               | 8,1                             |
| <b>Komad 704</b>                        | 8,50                      | 0,8               | 7,99                      | 1,7               | 6,0                             |
| <b>Lutensol GD 70</b>                   | 12,38                     | 1,2               | 13,05                     | 0,9               | 5,4                             |
| <b>Lutensol ON 110</b>                  | 12,37                     | 0,5               | 13,37                     | 1,3               | 8,1                             |
| <b>Lutensol XA 50</b>                   | 12,86                     | 1,1               | 13,07                     | 0,9               | 1,6                             |
| <b>Lutensol XL 100</b>                  | 12,55                     | 1,2               | 13,50                     | 0,8               | 7,6                             |
| <b>Lutensol XP 50</b>                   | 12,76                     | 0,4               | 13,74                     | 1,0               | 7,7                             |
| <b>Lutensol XP 89</b>                   | 11,94                     | 1,4               | 12,84                     | 0,8               | 7,5                             |

Az aceton felhasználásával végzett vizsgálatok eredményei és az 1,4-dioxánnal végzett vizsgálatok eredményei között az eltérés 0,6-8,1 % volt. A mért eredmények alapján meghatározott vízszám értékeket összehasonlítottam a szakirodalmi HLB alapján számított vízszám értékekkel [153]. Ezeket az értékeket az 5.24 táblázatban foglaltam össze.

5.24. táblázat Az 1,4-dioxán/ciklohexán (96/4 V/V%) és az acetón/ciklohexán (96/4 V/V%) oldószer elegyek felhasználásával végzett vízszám vizsgálatok eredményeinek átlagai és a szakirodalmi értékek alapján számolt vízszám értékek összehasonlítása és a vizsgálati eredmények alapján meghatározott vízszám értékek relatív hibája a szakirodalmi értékek képest [153].

| Tenzidek gyártói jele   | Szakirodalmi érték, cm <sup>3</sup> /g | 1,4-dioxán                |                  | Aceton                    |                  |
|-------------------------|--|---------------------------|------------------|---------------------------|------------------|
|                         |  | Átlag, cm <sup>3</sup> /g | Relatív hiba, %* | Átlag, cm <sup>3</sup> /g | Relatív hiba, %* |
| <b>Genagen CAB 818</b>  | 12,70                                  | 12,14                     | 4,6              | 12,83                     | 1,0              |
| <b>Disponil AES 48</b>  | 14,20                                  | 12,96                     | 9,5              | 13,56                     | 4,7              |
| <b>Disponil AES 60</b>  | 12,10                                  | 11,15                     | 8,5              | 12,12                     | 0,2              |
| <b>Disponil FES 993</b> | 11,90                                  | 11,31                     | 5,2              | 11,68                     | 1,9              |
| <b>Hostapur SAS 60</b>  | 15,00                                  | 13,48                     | 11,2             | 14,18                     | 5,8              |
| <b>Lutensit A-EP</b>    | 14,80                                  | 13,24                     | 11,7             | 13,81                     | 7,2              |
| <b>Coco-DEA</b>         | 12,60                                  | 12,46                     | 1,1              | 12,54                     | 0,5              |
| <b>Genapol OA 040</b>   | 12,10                                  | 11,18                     | 8,2              | 12,08                     | 0,2              |
| <b>Komad 704</b>        | 8,10                                   | 8,50                      | 4,7              | 7,99                      | 1,4              |
| <b>Lutensol GD 70</b>   | 13,30                                  | 12,38                     | 7,4              | 13,05                     | 1,9              |
| <b>Lutensol ON 110</b>  | 13,00                                  | 12,37                     | 5,0              | 13,37                     | 2,8              |
| <b>Lutensol XA 50</b>   | 13,80                                  | 12,86                     | 7,3              | 13,07                     | 5,6              |
| <b>Lutensol XL 100</b>  | 14,00                                  | 12,55                     | 11,5             | 13,50                     | 3,7              |
| <b>Lutensol XP50</b>    | 14,00                                  | 12,76                     | 9,7              | 13,74                     | 1,9              |
| <b>Lutensol XP 89</b>   | 13,20                                  | 11,94                     | 10,5             | 12,84                     | 2,8              |

\*Szakirodalmi értékhez viszonyítva

Az eredeti, 1,4-dioxánnal végzett, vizsgálatok esetén a szakirodalmi értékekhez képest 0,5-11,7 % eltérést határoztam meg. A továbbfejlesztett, acetonnal végzett, vizsgálatok esetén a relatív hiba 0,2-7,2 % volt. Az egyes tenzidek esetén vizsgálva a szakirodalmi értéktől való eltérést, a továbbfejlesztett módszerrel (acetonnal végzett vizsgálatok) meghatározott vízszám értékek relatív hibája minden esetben kisebb volt. A módszer rövid táblázatos összefoglalása az 5.25. táblázatban látható.

5.25. táblázat A vízszám acetonnal történő meghatározásának táblázatos összefoglalása

| Vizsgálat neve                | Vízszám meghatározása (acetonnal)                               |
|-------------------------------|---|
| Alkalmazott készülék / eszköz | Üvegeszközök / AvaSpec-DUAL spectrophotométert                  |
| Meghatározott paraméter       | Tenzid / tenzidkompozíció hidrofil/lipofil jellegét leíró érték |
| Meghatározás módja            | Végpont jelzés műszeresen / fogyás vizuálisan                   |
| Ismételhetőség                | <± 2%   |
| Vizsgálat anyagok             | Tenzidek / tenzidkompozíciók                                    |
| Rétegvíz                      | nem   |
| Kőolaj                        | nem   |
| Tenzid / tenzidkompozíció     | igen  |
| Polimer                       | nem   |
| Kőzet                         | nem   |

Megvizsgáltam a vízszám meghatározás módszeréhez alkalmazott ciklohexán-1,4-dioxán oldószer elegy 1,4-dioxán komponensének cseréjének lehetőségét. Öt alternatív oldószert próbáltam ki, melyek közül az acetont találtam alkalmasnak az 1,4-dioxán helyettesítésére. Ezen oldószer felhasználásával elvégeztem a módszer alkalmazhatóságának vizsgálatát a kőolajiparban előforduló különböző tenzidek (anionos, nemionos és amfoter) esetén HLB (11-17) érték tartományban. Az aceton felhasználásával végzett vizsgálatok relatív szórása minden esetben kisebb volt az eredeti (1,4-dioxán) oldószer eleggyel végzett vizsgálatokhoz képest. A két eleggyel végzett vizsgálatok eredményeit összehasonlítva az eltérés 0,6-8,1 % volt. A két módszerrel végzett vizsgálatok eredményeit összehasonlítottam a szakirodalmi értékek alapján számolt vízszám értékekkel és megállapítottam, hogy a továbbfejlesztett módszerrel (acetonnal végzett vizsgálatok) meghatározott vízszám értékek relatív hibája minden esetben kisebb volt, mint az eredeti 1,4-dioxánnal végzett vizsgálatoké [149; 153].

## **6 Tenzidkompozíció fejlesztés mérési adatai és eredményei**

Munkám során a tenzidkompozíció fejlesztésben alkalmazott komponensek és segédanyagok között (tenzidek, polimerek, koszolvenszek) kialakuló kölcsönhatásokat vizsgáltam meg. A 6.1 fejezetben a tenzidek oldhatóságának vizsgálatát és a tenzidkompozíció formulázás során az összetétel változásának hatását vizsgáltam a tenzidkompozíciók oldatainak tulajdonságaira. A 6.2 fejezetben bemutatom oxo-alkoholok alkalmazásának hatásait a tenzidkompozícióban, míg a 6.3 fejezetben a tenzidkompozíciók és polimerek hatásának vizsgálati eredményeit mutatom be azok oldatainak viszkozitására együttes alkalmazásuk esetén.

### **6.1 Tenzidkompozíciók vízdoldhatóságának vizsgálata nagy sótartalmú rétegvízben**

A tenzidek és tenzidkompozíciók szelekciója során az egyik első vizsgálat a vízben való oldhatóság meghatározása, kiváltképp kritikus tud lenni nagy sótartalmú rétegvizekben, ahol a tenzidek vízben való oldhatósága jelentősen romlik. A szakirodalmi kutatások és az ipari tapasztalatok arról számolnak be, hogy ilyen körülmények között a rétegvízben jól oldódó tenzidek száma kevés. Munkám során olyan tenzidek nagy sótartalmú rétegvízben való oldhatóságát vizsgáltam és javítottam, amelyek korábban már bizonyítottak alacsony sótartalmú rétegvízzel telített kőolajtelepek esetén. Megvizsgáltam a vízben való oldhatóságát az egyes tenzideknek, illetve azokat tenzidkompozícióba beépítve. Továbbá vizsgáltam az így előállított tenzidkompozíciók víz/kőolaj határfelületi feszültségére gyakorolt hatását.

Vizsgálataimhoz KOMAD-710, KOMAD-711, SLES és Disponil ALS33 jelű tenzideket használtam tenzid komponensként, valamint 2-butoxietanol koszolvensként. Ezen alkotók felhasználásával három szisztéma alapján formuláztam és csoportosítottam a tenzidkompozíciókat. A különböző formulázási szisztémákat a 6.1. táblázatban foglaltam össze.

6.1. táblázat A vizsgálatok során alkalmazott különböző tenzidkompozíció formulázási szisztémák

| Eset    | Formulázási szisztéma  |
|---------|--|
| 1. eset | KOMAD-711 jelű tenzid arányának csökkentése állandó KOMAD-710 jelű tenzid arány mellett (3 komponensű kompozíció)                              |
| 2. eset | SLES és Disponil ALS33 jelű tenzidkompozíciók arányának változtatása a többi komponens arányának változtatása nélkül (5 komponensű kompozíció) |
| 3. eset | 2-butoxietanol arányának változtatása KOMAD-710 és KOMAD-711 arányának változtatása nélkül, állandó SLES: Disponil ALS33 arány mellett         |

Az első esetben háromkomponensű tenzidkompozíciót alkalmaztam, melyben a KOMAD-710 jelű tenzid aránya állandó volt (30 m/m%) és a két anionos tenzid (KOMAD-711 és SLES) arányát változtattam (TK-7 → TK-11 jelű tenzidkompozíciók). Ezen tenzidkompozíciók összetételét a 6.2. táblázatban foglaltam össze.

6.2. táblázat Az első szisztéma alapján formulázott tenzidkompozíciók összetételei és jelölései

| Tenzidkompozíció jele | Komad-710, m/m% | Komad-711, m/m% | SLES, m/m% |
|-----------------------|-----------------|-----------------|------------|
| TK-7                  | 30              | 50              | 20         |
| TK-8                  | 30              | 48              | 22         |
| TK-9                  | 30              | 46              | 24         |
| TK-10                 | 30              | 44              | 26         |
| TK-11                 | 30              | 42              | 28         |

A második esetben a tenzidkompozícióban négy tenzidet és koszolvenst is alkalmaztam. A KOMAD-710 aránya itt is minden esetben állandó, 30 m/m% volt. Továbbá az anionos komponensek közül a KOMAD-711 arányát is állandó értéken tartottam (30 m/m%) és a SLES és a Disponil ALS33 jelű tenzidek arányát változtattam. A koszolvens aránya ezen szisztéma alapján megalkotott tenzidkompozíciók (TK-12, TK-13 és TK-16 → 18) esetén 5 m/m% volt. Ezen tenzidkompozíciók összetételét a 6.3. táblázatban foglaltam össze.

6.3. táblázat A második szisztéma alapján formulázott tenzidkompozíciók összetételei és jelölései

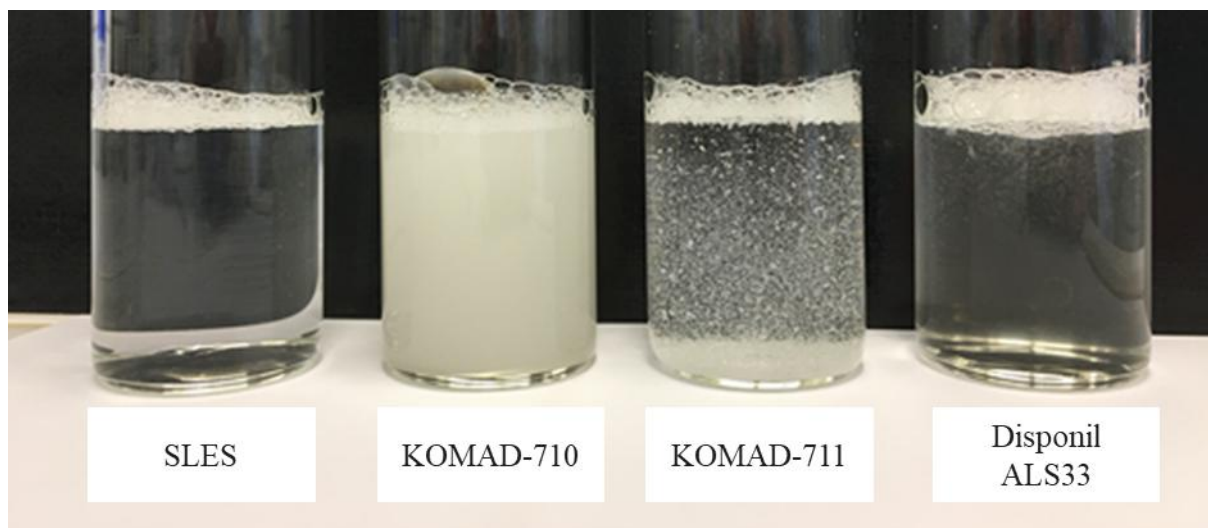
| Tenzid-kompozíció jele | Komad-710, m/m% | Komad-711, m/m% | SLES, m/m% | Disponil ALS33, m/m% | 2-butoxietanol, m/m% |
|------------------------|-----------------|-----------------|------------|----------------------|----------------------|
| <b>TK-12</b>           | 30              | 30              | 17,5       | 17,5                 | 5                    |
| <b>TK-13</b>           | 30              | 30              | 18,5       | 16,5                 | 5                    |
| <b>TK-16</b>           | 30              | 30              | 20         | 15                   | 5                    |
| <b>TK-17</b>           | 30              | 30              | 17         | 18                   | 5                    |
| <b>TK-18</b>           | 30              | 30              | 19,5       | 15,5                 | 5                    |

A harmadik esetben (TK-12, TK-14, TK-15, TK-19 és TK-20) jelű tenzidkompozíciók) a KOMAD-710 és KOMAD-711 jelű tenzidek aránya szintén állandó volt (30 m/m%) és a SLES és Disponil ALS33 jelű tenzidkompozíciók arányát egymáshoz viszonyítva állandóan tartottam. A 2-butoxietanol arányát pedig 5-15 m/m% között változtattam. Az így készült tenzidkompozíciók összetételét a 6.4. táblázatban foglaltam össze.

6.4. táblázat A harmadik szisztéma alapján formulázott tenzidkompozíciók összetételei és jelölései

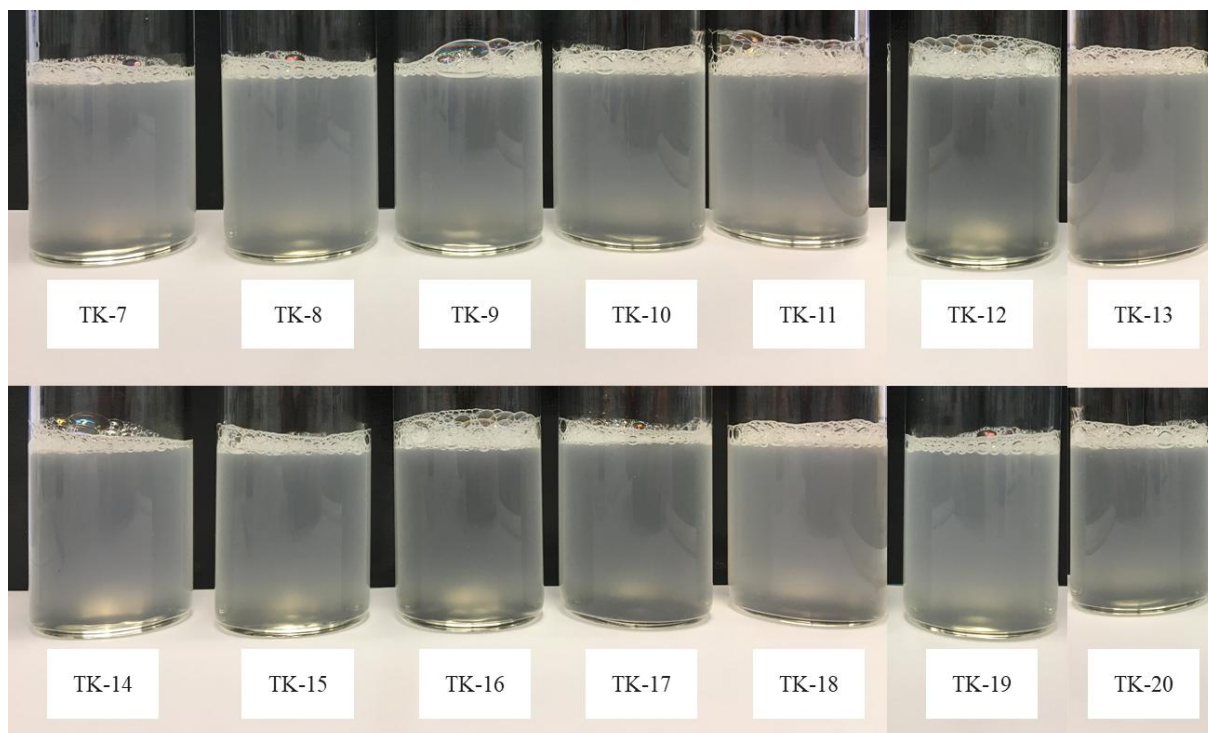
| Tenzid-kompozíció jele | Komad-710, m/m% | Komad-711, m/m% | SLES, m/m% | Disponil ALS33, m/m% | 2-butoxietanol, m/m% |
|------------------------|-----------------|-----------------|------------|----------------------|----------------------|
| <b>TK-12</b>           | 30              | 30              | 17,5       | 17,5                 | 5                    |
| <b>TK-14</b>           | 30              | 30              | 12,5       | 12,5                 | 15                   |
| <b>TK-15</b>           | 30              | 30              | 15         | 15                   | 10                   |
| <b>TK-19</b>           | 30              | 30              | 13,75      | 13,75                | 12,5                 |
| <b>TK-20</b>           | 30              | 30              | 16,25      | 16,25                | 7,5                  |

Az így megalkotott tenzidkompozícióknak és az ahhoz felhasznált tenzideknek megvizsgáltam a rétegvízben való oldhatóságát 1 g/l koncentrációban. A vizsgálatokhoz RV-(245) jelű rétegvizet és KO-3 jelű kőolajat használtam. A tenzidek oldatainak külleméről készült felvétel a 6.1. ábrán látható.



6.1. ábra Az SLES, KOMAD-711, KOMAD-710 és Disponil ALS33 jelű tenzidek RV-(245) jelű rétegvízben készült 1 g/l koncentrációjú oldatairól készült felvételek az oldatkészítést követően 25 °C hőmérsékleten

A tenzidek oldatainak vizsgálata során a felhasznált rétegvízben az SLES jelű anionos tenzid jól oldódott, külleme transzparens volt. A KOMAD-710 jelű nemionos tenzid külleme opálos volt és az oldat készítése után 5 perc állást követően felúszást tapasztaltam. A KOMAD-711 jelű anionos tenzid esetén csapadék kiválást tapasztaltam, míg a Disponil ALS33 jelű anionos tenzid esetén a tenzid részleges oldódását tapasztaltam, a rétegvízben fel nem oldódott tenzid maradt. Az oldhatóság vizsgálat alapján ezen tenzidek közül önmagukban alkalmazva csak a SLES jelű tenzid oldhatósága megfelelő. Ezt követően elvégeztem ezen tenzidek felhasználásával készült tenzidkompozíciók rétegvízben való oldhatóságának vizsgálatát [161]. Az oldatok küllemeiről készült felvételek a 6.2. ábrán látható.



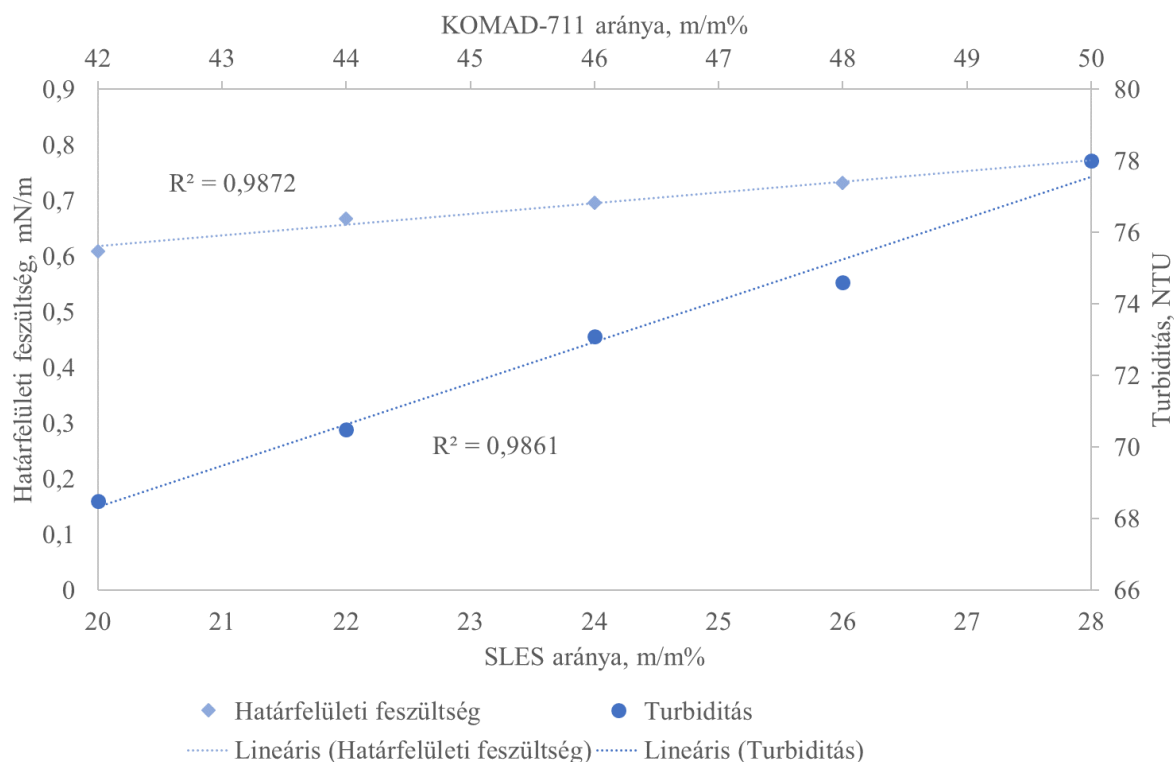
6.2. ábra A tenzidkompozíciók RV-(245) jelű rétegvízben készült 1 g/l koncentrációjú oldatairól készült felvételek az oldatkészítést követően 25 °C hőmérsékleten

A tenzidkompozíciók rétegvizes oldatai minden esetben enyhén opálos küllemű, időben stabil rendszerek voltak, s vizuálisan nem tapasztaltam különbséget az egyes tenzidkompozíciók oldatai között. A tenzidkompozíciók oldatait turbiditás és kőolajjal szembeni határfelületi feszültség vizsgálatnak vettem alá. Ezen vizsgálatok eredményeit a 6.5. táblázatban foglaltam össze.

6.5. táblázat Tenzidkompozíciók 1 g/l koncentrációjú RV-(245) jelű rétegvízben készült oldatainak turbiditás vizsgálat eredményei és határfelületi feszültség értékei KO-3 jelű kőolajjal vizsgálva 25°C hőmérsékleten

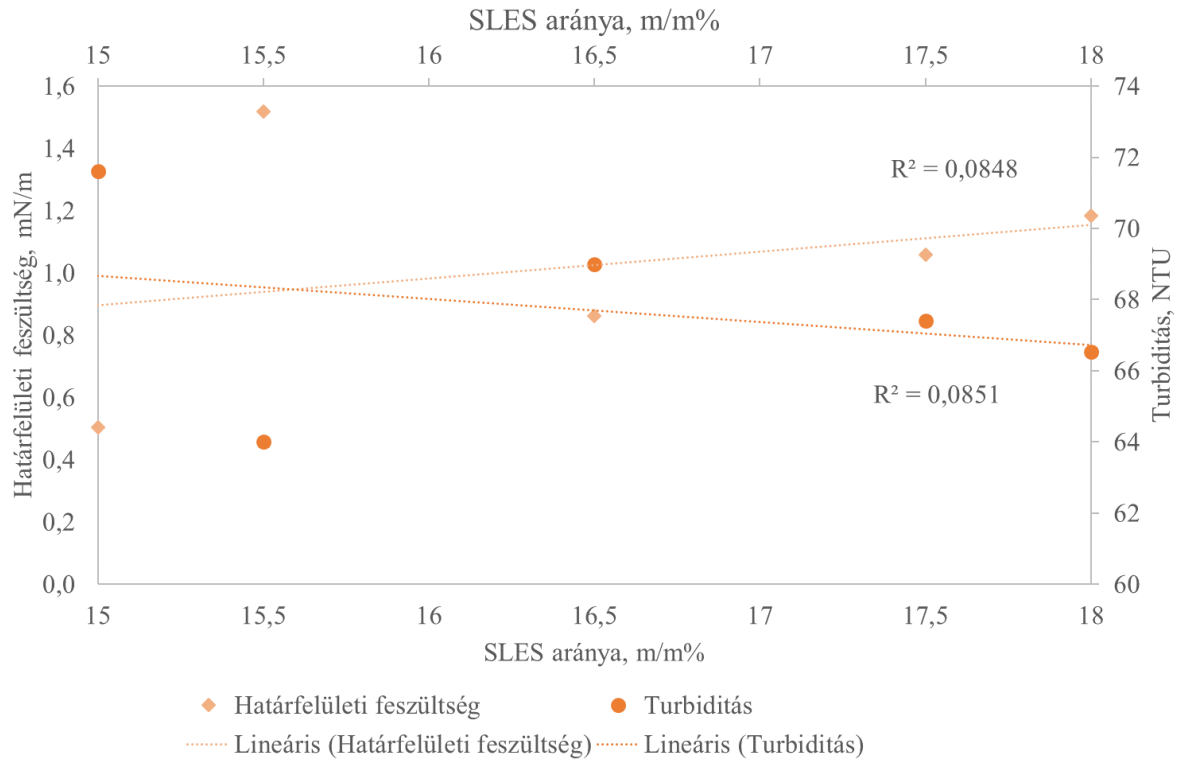
| <b>Tenzidkompozíció jele</b> | <b>Turbiditás érték, NTU</b> | <b>IFT érték, mN/m</b> |
|------------------------------|------------------------------|------------------------|
| <b>TK-7</b>                  | 78,0                         | 0,6093                 |
| <b>TK-8</b>                  | 74,6                         | 0,6680                 |
| <b>TK-9</b>                  | 73,1                         | 0,6956                 |
| <b>TK-10</b>                 | 70,5                         | 0,7313                 |
| <b>TK-11</b>                 | 68,5                         | 0,7717                 |
| <b>TK-12</b>                 | 67,4                         | 1,0579                 |
| <b>TK-13</b>                 | 69,0                         | 0,8614                 |
| <b>TK-14</b>                 | 61,3                         | 0,9960                 |
| <b>TK-15</b>                 | 47,0                         | 0,7891                 |
| <b>TK-16</b>                 | 71,6                         | 0,5035                 |
| <b>TK-17</b>                 | 66,5                         | 1,1827                 |
| <b>TK-18</b>                 | 64,0                         | 1,5174                 |
| <b>TK-19</b>                 | 60,1                         | 0,9677                 |
| <b>TK-20</b>                 | 57,0                         | 0,9268                 |

A vizsgált tenzidkopozíciók oldatainak turbiditása 47,0-78,0 NTU érték között, míg a KO-3 jelű kőolajjal szemben mért határfelületi feszültség vizsgálat eredményei 0,5035 mN/m és 1,5174 mN/m érték között változtak. Összefüggést próbáltam keresni az első szisztéma alapján formulázott, három komponensű, tenzidkompozíciók összetétele és a kőolajjal szembeni határfelületi feszültség, valamint a turbiditás között. Ezen eredményeket a 6.3. ábrán foglaltam össze [147; 150; 154-155].



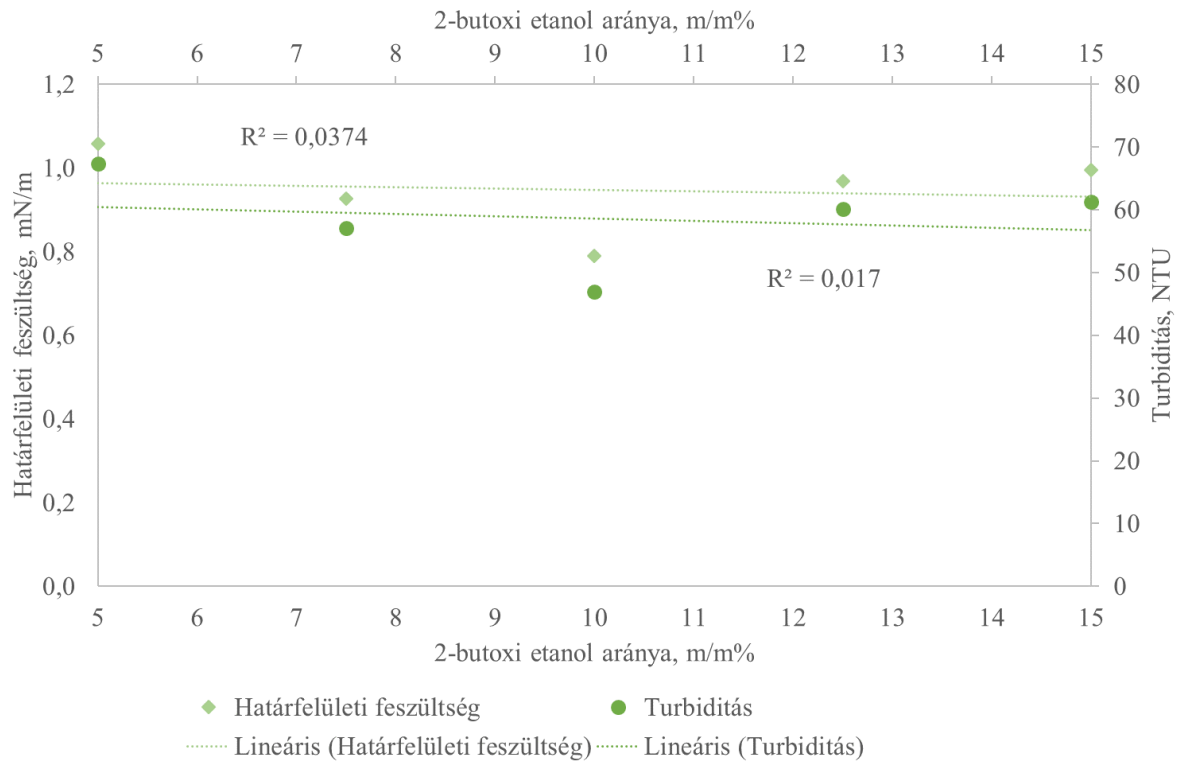
6.3. SLES és KOMAD-711 tenzidek arányának változtatásával (1. eset) előállított tenzidkompozíciók összetételének összefüggése RV-(245) jelű rétegvízben készült 1 g/l oldatainak turbiditásával és KO-3 jelű kőolajjal szembeni határfelületi feszültség értékével 25 °C hőmérsékleten

Az első tenzidkompozíció formulázási szisztéma esetén lineáris kapcsolatot találtam a határfelületi feszültség és a tenzidkompozíció anionos alkotóinak aránya között és a tenzidkompozíció összetétele és az abból készült oldat turbiditása között a vizsgált paraméter tartományban. Ezek alapján arra következtetek, hogy változtatott anionos komponensek meghatározó szerepet töltenek be a vizsgált tulajdonságok esetén. A határfelületi feszültség, valamint a turbiditás és a tenzidkompozíció összetétele közti összefüggést kerestem a második tenzidkompozíció formulázási szisztéma esetén is. Ezen eredményeket a 6.4 ábrán foglaltam össze.



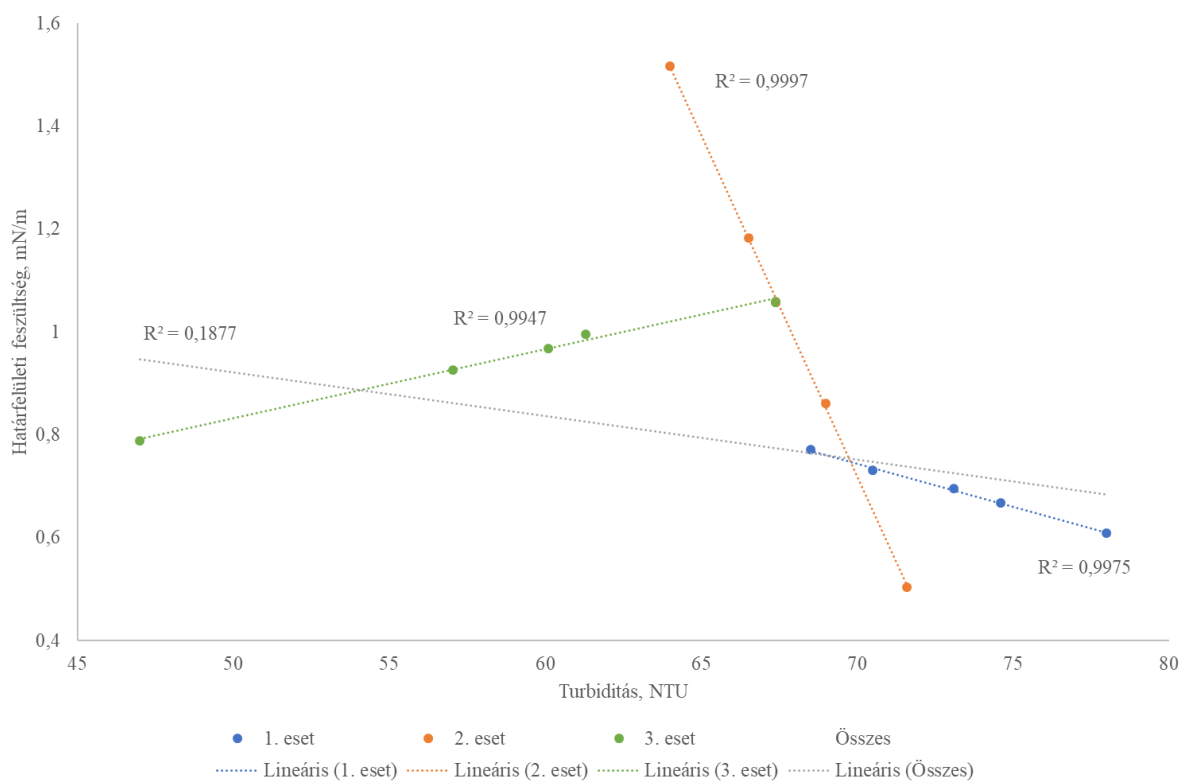
6.4. SLES és Disponil ALS 33 tenzidek arányának (2. eset) előállított tenzidkompozíciók összetételének összefüggése RV-(245) jelű rétegvízben készült 1 g/l oldatainak turbiditásával és KO-3 jelű kőolajjal szembeni határfelületi feszültség értékével 25 °C hőmérsékleten

A második tenzidkompozíció formulázás esetén is lineáris kapcsolatot találtam a tenzidkompozíció összetétele és annak felhasználásával készült rétegvizes oldat turbiditása között. Az első szisztéma alapján formulázott tenzidkompozíciókkal ellentétben azonban a határfelületi feszültség és a tenzidkompozíció összetétele között lineáris összefüggés nem határozható meg. Hasonló összefüggéseket kerestem a harmadik szisztéma alapján formulázott tenzidkompozíciók esetén is, melynek eredményeit a 6.5 ábrán foglaltam össze.



6.5. 2-butoxi etanol arányának változtatásával (3. eset) előállított tenzidkompozíciók összetételének összefüggése RV-(245) jelű rétegvízben készült 1 g/l oldatainak turbiditásával és KO-3 jelű kőolajjal szembeni határfelületi feszültség értékével 25 °C hőmérsékleten

A harmadik szisztéma alapján formulázott tenzidkompozíció esetén sem az oldatok turbiditása, sem pedig a határfelületi feszültség és a tenzidkompozíciók összetétele (2-butoxi etanol-koszolvens aránya) között nem állapítható meg lineáris összefüggés. A továbbiakban megvizsgáltam a kapcsolatot a tenzidkompozíciók oldatainak turbiditása és a határfelületi feszültség értékei között. Ezen eredményeket a 6.6 ábrán foglaltam össze.



#### 6.6. Tenzidkompozíciók oldatainak turbiditása és kőolajjal szembeni határfelületi feszültségük

A határfelületi feszültség és a turbiditás kapcsolatát általánosan vizsgálva a tenzidkompozíció formulázást elősegítő lineáris összefüggés nem határozható meg. Ezek alapján ezt nem tartom alapvető fontosságú tulajdonságnak tenzidkompozíció formulázás során. Azonban, ha az egyes formulázási szisztémák alapján előállított tenzidkompozíciók szerint csoportosítjuk az eredményeket, akkor egyértelmű lineáris kapcsolat állapítható meg. A formulázási esetekben külön-külön meghatározott lineáris összefüggések meredeksége eltérő irányú és intenzitású. Aminek feltételezhető oka a tenzid alkotók között kialakuló különböző kölcsönhatások eltérő mértéke és iránya. Megállapítom, hogy a tenzidkompozíció formulázás során a turbiditás és a határfelületi feszültség kapcsolatát az egyes formulázási szisztémák alapján kell figyelembe venni és nem általánosítható.

## 6.2 Oxo-alkohol típusú vegyületek koszolvensként való alkalmazásának vizsgálata

A munkám során megvizsgáltam oxo-alkoholok típusú vegyületek hatását a tenzidkompozícióban alkalmazva, azok hatékonyságának javítása érdekében. Vizsgálataim kiindulópontjaként szolgált, hogy a 2-butoxietanol jelenleg is több tenzidkompozícióban alkalmazza a MOL Nyrt koszolvensként, azonban alacsony zárttéri lobbaspontja (67 °C) korlátozza technológiai felhasználását. Vizsgálataim során kémiai szerkezetében ehhez hasonló alternatív oxo-alkoholt vizsgáltam. Biztonságtechnikai szempontokat (elsősorban lobbaspont) figyelembe véve a 2-fenoxietanol (zárttéri lobbaspont: 128 °C) találtam alkalmasnak a vizsgálatok elvégzésére.

A vizsgálataimhoz RV-(6) jelű rétegvizet és KO-1 jelű kőolajat használtam. Tenzidkompozícióként Coco-DEA és Hostapur OS jelű tenzidek 90/10 tömeg arányú elegyét használtam, amihez 1-15 m/m% arányban koszolvenset adtam a vizsgálat során. A vizsgálataimnál minden esetben a tenzidkompozíció koncentrációja 15 g/l volt hatóanyagra vonatkoztatva, így az egyes mérések során a koszolvens alkalmazása nem befolyásolta a felhasznált hatóanyag koncentrációját. A vizsgálataimat a 6.6. táblázatban foglaltam össze.

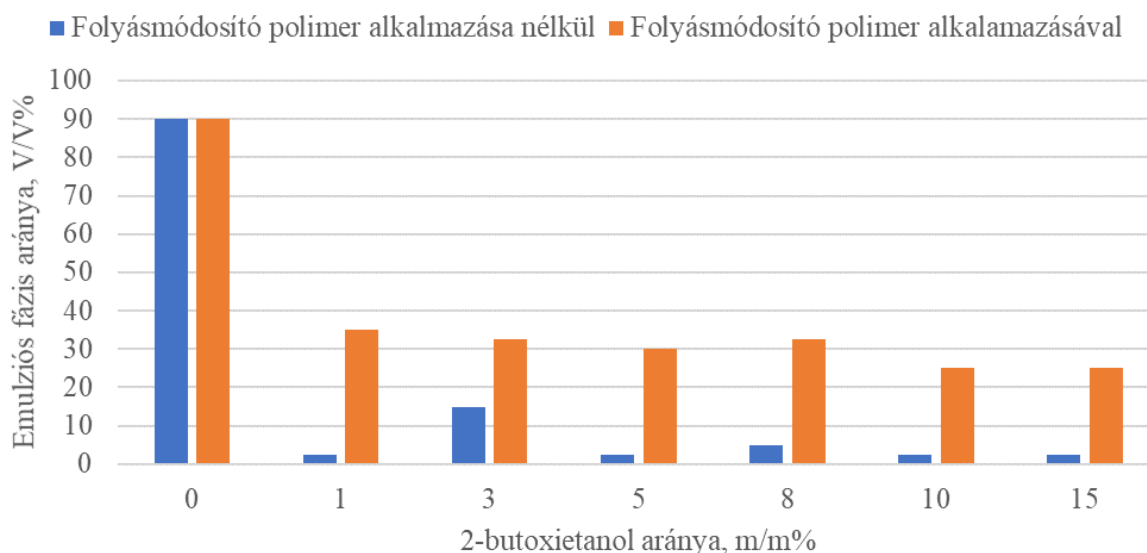
6.6. táblázat Elvégzett vizsgálatok összefoglaló táblázata (EH: emulgeáló hatás, VRK: olajkimosó hatás, IFT: határfelületi feszültség)

| Vizsgált rendszer   | Változtatott paraméterek   |  | Vizsgálat |
|---|--|--|-----------|
| Coco-DEA és Hostapur OS 90/10 m/m% arányú tenzidkompozíció 15 g/l-es oldata RV-(6) jelű rétegvízben | 2-butoxietanol hozzáadása a tenzidkompozícióhoz 1-15 m/m% arányban | Polimer alkalmazása nélkül                           | EH        |
|   |  |  | VRK       |
|   |  |  | IFT       |
|   |  | POL-1 jelű polimer alkalmazása 1 g/l koncentrációban | EH        |
|   |  |  | VRK       |
|   |  |  | IFT       |
|   | 2-fenoxietanol hozzáadása a tenzidkompozícióhoz 1-15 m/m% arányban | Polimer alkalmazása nélkül                           | EH        |
|   |  |  | VRK       |
|   |  |  | IFT       |
|   |  | POL-1 jelű polimer alkalmazása 1 g/l koncentrációban | EH        |
|   |  |  | VRK       |
|   |  |  | IFT       |

Az emulgeáló hatás (ADEM) és olajkimosó hatás (kapilláris módszer) vizsgálatokat 80 °C hőmérsékleten, míg az IFT vizsgálatokat 40 °C hőmérsékleten végeztem el. Az olajkimosó hatás vizsgálatokhoz porított algyői homokkővet használtam. A vizsgálataimat elvégeztem folyási tulajdonságokat módosító polimer alkalmazásával is, amihez POL-1 jelű polimert 1 g/l koncentrációban alkalmaztam.

### 6.2.1 2-butoxietanol hatásának vizsgálata

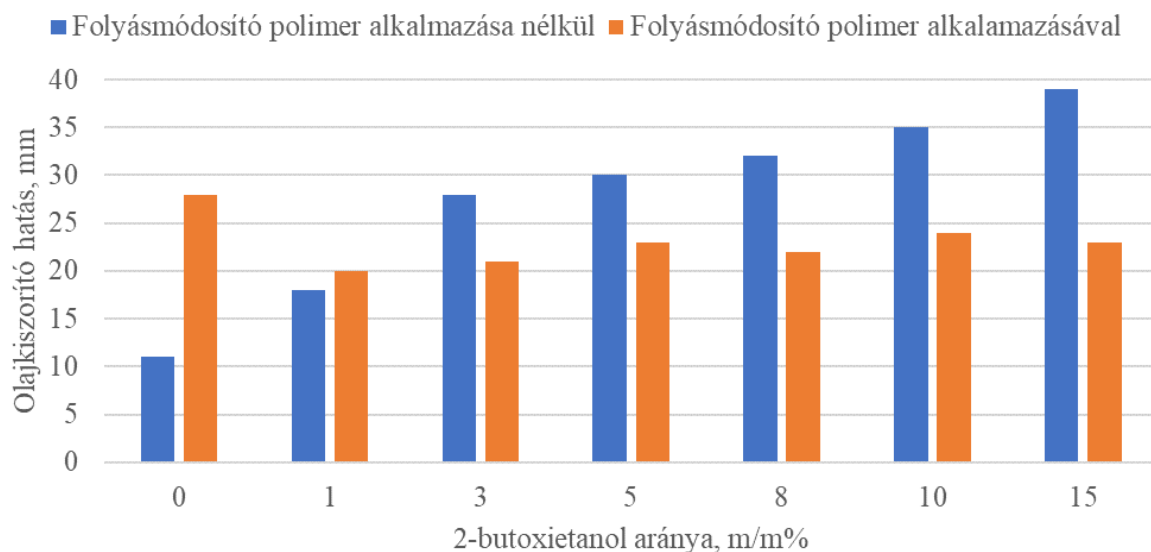
Elvégeztem az emulgeáló hatás vizsgálatokat a Coco-DEA:Hostapur OS jelű tenzidek 90:10 m/m%-os arányú kompozíciójával koszolvens hozzáadása nélkül és 1-15 m/m% arányú 2-butoxietanol hozzáadásával, folyási tulajdonságot módosító polimer alkalmazása nélkül és 1 g/l POL-1 jelű folyási tulajdonságot módosító polimer alkalmazásával is. Az emulgeáló hatás vizsgálat eredményeit 24 óra ülepedési időt követően a 6.7. ábrán foglaltam össze.



6.7. ábra 80°C hőmérsékleten végzett emulgeáló hatás vizsgálat eredményei, RV-(6) jelű rétegvízzel és KO-1 jelű kőolajjal Coco-DEA és Hostapur OS tenzidek (90:10), valamint 2-butoxietanol különböző arányú (m/m%) elegyét alkalmazva folyásmódosító polimer nélkül és POL-1 jelű polimerrel (1 g/l)

Koszolvens alkalmazása nélkül 24 óra elteltével 90 V/V% arányú emulziós fázist határoztam meg mind folyási tulajdonságot módosító polimer alkalmazásával, mind pedig anélkül. A vizsgálati eredmények alapján megállapítottam, hogy a 2-butoxietanol alkalmazása csökkenti a tenzidkompozíció emulgeáló hatását az általam vizsgált körülmények mellett, azonban ez a csökkenés mérsékelhető folyási tulajdonságot módosító polimer alkalmazásával.

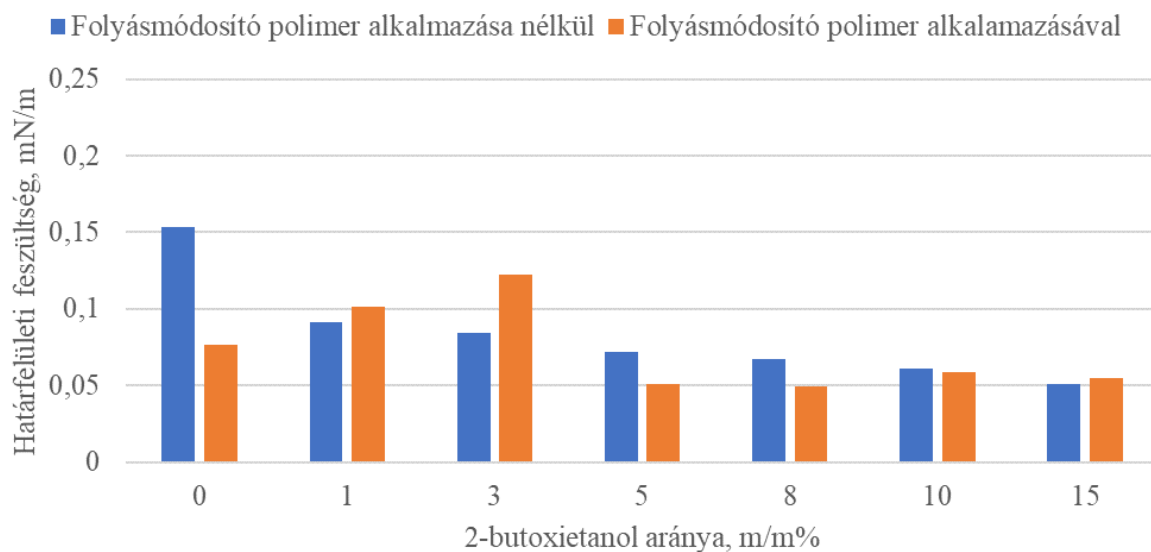
Az emulgeáló hatás vizsgálatokkal párhuzamosan elvégeztem az olajkimosó hatás vizsgálatokat is, amelyek eredményeit a 6.8. ábrán foglaltam össze.



6.8. ábra 80°C hőmérsékleten végzett olajkimosó hatás vizsgálat eredményei, RV-(6) jelű rétegvízzel és KO-1 jelű kőolajjal Coco-DEA és Hostapur OS tenzidek (90:10) valamint 2-butoxiétanol különböző arányú (m/m%) elegyét alkalmazva folyásmódosító polimer nélkül és POL-1 jelű polimerrel (1 g/l)

Koszolvens és folyási tulajdonságot módosító polimer alkalmazása nélkül 11 mm értékű olajkimosó hatást határoztam meg a Coco-DEA:Hostapur OS (90:10) tenzidkompozíció használata esetén. POL-1 jelű folyási tulajdonságot módosító polimerrel ez az érték jelentősen javult, 28 mm-nek adódott. Folyási tulajdonságot módosító polimer alkalmazása nélkül vizsgálva a mintákat, azt találtam, hogy a 2-butoxiétanol alkalmazása a tenzidkompozícióban növelte az olajkimosó hatást. A POL-1 jelű folyási tulajdonságot módosító polimer alkalmazása esetén a 2-butoxiétanol minden esetben rontotta az olajkimosó határfokot a koszolvens alkalmazása nélküli vizsgálathoz képest. A vizsgálati eredmények alapján megállapítottam, hogy a 2-butoxiétanol, mint koszolvens, és a POL-1 jelű folyási tulajdonságokat módosító polimer alkalmazása javítja az olajkimosó hatásvizsgálati eredményeket, azonban ezek együttes alkalmazásával rosszabb eredmény érhető el, mint azokat külön-külön alkalmazva.

Az emulgeáló hatás és az olajkimosó hatás vizsgálatokon kívül elvégeztem a tenzidkompozíciókkal a kőolaj-rétegvíz közti határfelületi feszültség meghatározást is. Ezek eredményeit a 6.9. ábrán foglaltam össze.

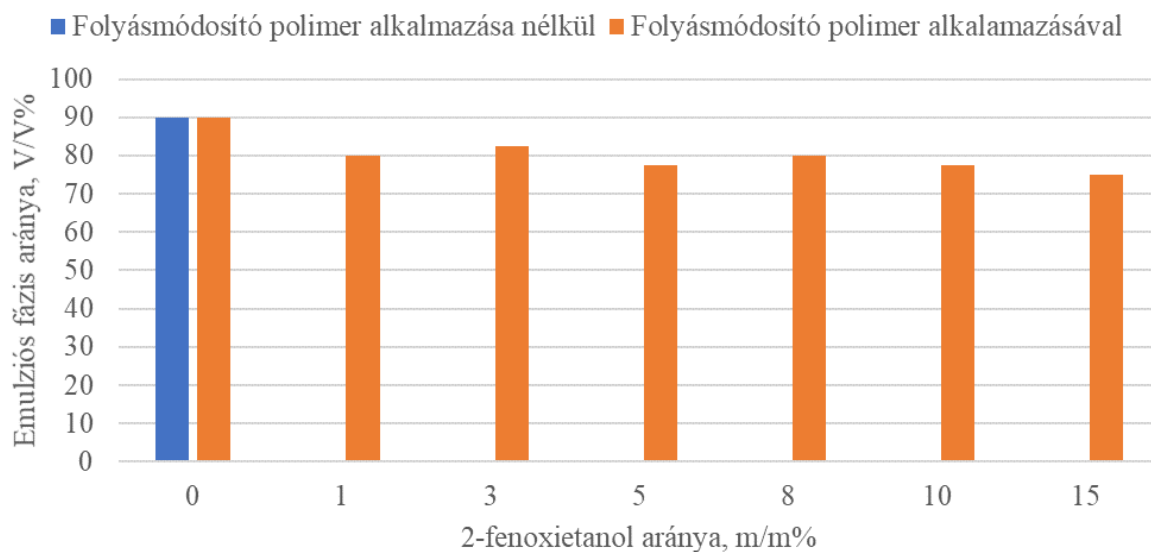


6.9. ábra 40°C hőmérsékleten végzett IFT vizsgálat eredményei, RV-(6) jelű rétegvízzel és KO-1 jelű kőolajjal Coco-DEA és Hostapur OS tenzidek (90:10) valamint 2-butoxietanol különböző arányú (m/m%) elegyét alkalmazva folyásmódosító polimer nélkül és POL-1 jelű polimerrel (1 g/l)

Abban az esetben, amikor a vizsgálatokhoz nem alkalmaztam folyási tulajdonságot módosító polimert, azt tapasztaltam, hogy a 2-butoxietanol hozzáadása a kompozícióhoz csökkentette a határfelületi feszültséget. POL-1 jelű folyási tulajdonságot módosító polimert felhasználva megállapítottam, hogy 1-3 m/m% arányú 2-butoxietanolt alkalmazva a tenzidkompozícióban a határfelületi feszültség érték nőtt. A tenzidkompozícióban 5-15 m/m% arányban alkalmazva a 2-butoxietanolt azonban már alacsonyabb határfelületi feszültség értéket határoztam meg a koszolvenset nem tartalmazó tenzidkompozícióhoz képest azonos vizsgálati körülmények mellett.

### 6.2.2 2-fenoxietanol alkalmazásának vizsgálata

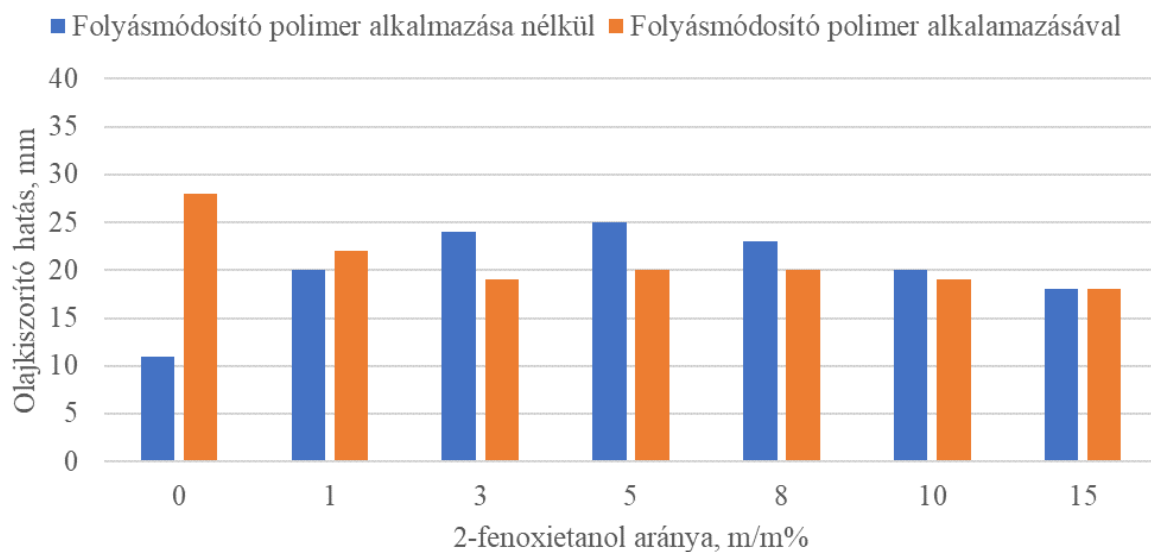
Az előbb bemutatott vizsgálatokat elvégeztem 2-fenoxietanolt alkalmazva, mint koszolvens, a Coco-DEA:Hostapur OS (90:10) tenzidkompozícióban. Az emulgeáló hatás vizsgálat eredményeit a 6.10. ábrán foglaltam össze.



6.10. ábra 80°C hőmérsékleten végzett emulgeáló hatás vizsgálat eredményei, RV-(6) jelű rétegvízzel és KO-1 jelű kőolajjal Coco-DEA és Hostapur OS tenzidek (90:10) valamint 2-fenoxietanol különböző arányú (m/m%) elegyét alkalmazva folyásmódosító polimer nélkül és POL-1 jelű polimerrel (1 g/l)

Azon esetekben, amikor koszolvensként 2-fenoxietanolt alkalmaztam és a mintákat 80 °C hőmérsékleten vizsgálva 24 óra ülepedési idő elteltével, folyási tulajdonságot módosító polimer alkalmazása nélkül, a tenzidkompozíciók nem képeztek emulziós középső fázist. A POL-1 jelű folyási tulajdonságot módosító polimer alkalmazása esetén a 2-fenoxietanol használata csökkentette az emulgeáló hatást, azonban ez jelentősen kisebb mértékű csökkenés volt, mint a 2-butoxietanollal végzett vizsgálatok esetén tapasztalt. 2-fenoxietanol és POL-1 jelű folyási tulajdonságot módosító polimer együttes alkalmazása esetén 75-82,5 V/V% arányú emulziós fázist határoztam meg.

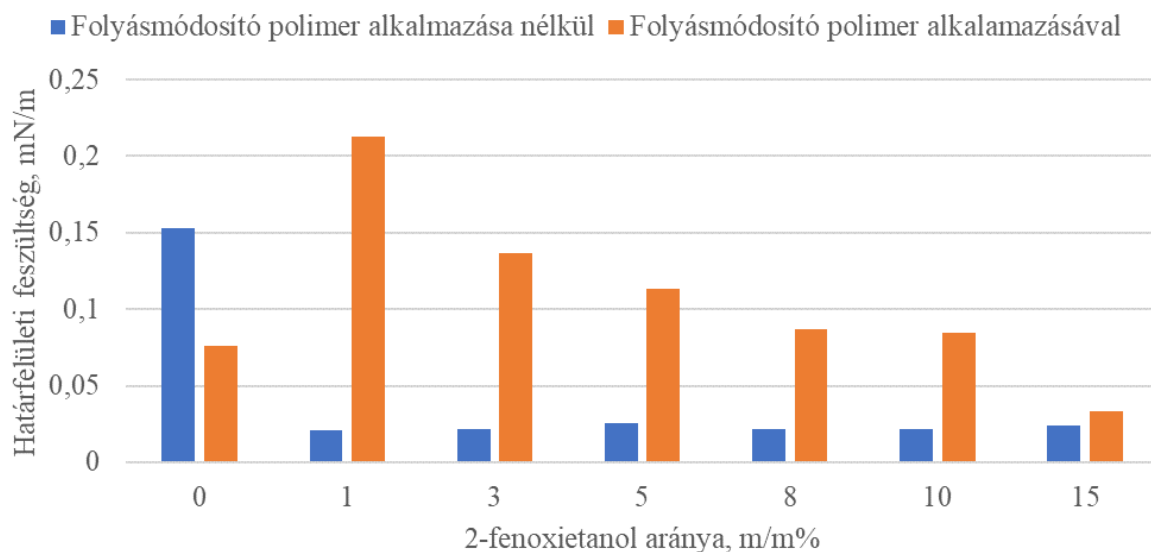
A 2-fenoxietanol alkalmazásával készült olajkimosó hatás vizsgálatok eredményeit a 6.11. ábrán foglaltam össze.



6.11. ábra 80°C hőmérsékleten végzett olajkimosó hatás vizsgálat eredményei, RV-(6) jelű rétegvízzel és KO-1 jelű kőolajjal Coco-DEA és Hostapur OS tenzidek (90:10) valamint 2-fenoxietanol különböző arányú (m/m%) elegyét alkalmazva folyásmódosító polimer nélkül és POL-1 jelű polimerrel (1 g/l)

Az olajkimosó hatás vizsgálatok során, 2-fenoxietanolt alkalmazva koszolvensként hasonló tendenciát tapasztaltam, mint a 2-butoxietanol alkalmazása esetén. A 2-fenoxietanol alkalmazása folyási tulajdonságot módosító polimer alkalmazása nélkül javította az olajkiszorítás hatásfokát. A 2-butoxietanollal végzett eredményekkel összehasonlítva, azonban a vizsgált koszolvens arány (m/m%) tartományban a 2-fenoxietanol arányának optimuma volt, legnagyobb értéket (25 mm) az 5 m/m% arányú 2-fenoxietanolt tartalmazó tenzidkompozíció esetén határoztam meg. POL-1 jelű folyási tulajdonságot módosító polimer alkalmazása esetén minden esetben a 2-fenoxietanol alkalmazása csökkentette az olajkimosó hatás vizsgálat eredményét a koszolvens nélkül végzett vizsgálatokhoz képest.

A 2-fenoxietanollal végzett határfelületi feszültség vizsgálatokat a 6.12. ábrán mutatom be.



6.12. ábra 40°C hőmérsékleten végzett IFT vizsgálat eredményei, RV-(6) jelű rétegvízzel és KO-1 jelű kőolajjal Coco-DEA és Hostapur OS jelű tenzidek (90:10) valamint 2-fenoxietanol különböző arányú (m/m%) elegyét alkalmazva folyásmódosító polimer nélkül és POL-1 jelű polimerrel (1 g/l)

A határfelületi feszültség vizsgálat eredményei alapján megállapítottam, hogy a 2-fenoxietanol alkalmazása koszolvensként a vizsgált tenzidkompozícióban közel egy nagyságrenddel csökkentette az IFT értékeket. A folyási tulajdonságot módosító polimer alkalmazása esetén a 2-fenoxietanol hozzáadása a tenzidkompozícióhoz növelte a határfelületi feszültség értékeket. A koszolvens arányának növelésével, azonban csökkenő tendenciát határoztam meg és 15 m/m% arányban alkalmazva a 2-fenoxietanolt alacsonyabb IFT értéket határoztam meg a koszolvens nélküli vizsgálatához képest.

Megvizsgáltam a 2-butoxietanol és a 2-fenoxietanol alkalmazásának hatását Coco-DEA és Hostapur OS jelű tenzidek alkotta 90/10 m/m% arányú tenzidkompozícióban folyási tulajdonságot módosító polimer alkalmazása nélkül és 1 g/l POL-1 jelű polimert alkalmazva is. Munkám során vizsgáltam az emulgeáló hatást 80 °C hőmérsékleten 24 óra ülepedési idő után, 50-50 V/V% kőolaj-rétegvíz arányt alkalmazva KO-1 jelű kőolajjal és RV-(6) jelű rétegvízzel. Továbbá meghatároztam a kőolaj-rétegvíz közti határfelületi feszültség értékeket ezen anyagokat felhasználva 40 °C hőmérsékleten. Valamint elvégeztem az olajkimosó hatás vizsgálatokat szintén ezen anyagok felhasználásával algyői porított homokkővön, 80 °C hőmérsékleten. Az eredmények alapján a következő megállapításokat tettem az alkalmazott vizsgálati körülmények mellett:

A 2-butoxietanol és a 2-fenoxietanol alkalmazása csökkentette a tenzidkompozíció emulgeáló hatásfokát a folyási tulajdonságot módosító polimer alkalmazása nélkül. 1 g/l POL-1

jelű folyási tulajdonságot módosító polimer alkalmazásával az emulgeáló hatások csökkenése kisebb mértékű volt, 2-butoxi-*n*anol esetén 20-30 V/V%-kal, míg 2-fenoxi-*n*anol alkalmazása esetén 75-82,5 V/V%-ban több emulziós fázist határoztam meg, mint folyási tulajdonságot módosító polimer alkalmazása nélkül.

Az olajkimosó hatásfokot a 2-butoxi-*n*anol 64-255 %-kal, míg a 2-fenoxil etanol 64-124 %-kal javította folyási tulajdonságot módosító polimer alkalmazása nélkül. 1 g/l POL-1 jelű folyási tulajdonságot módosító polimer alkalmazása esetén a 14-29 %-kal és 21-36%-kal kisebb olajkimosó hatásfokot határoztam meg a 2-butoxi-*n*anol és 2-fenoxi-*n*anol alkalmazása esetén a koszolvens nélkül elvégzett vizsgálatok eredményeihez képest.

A 2-butoxi-*n*anol és a 2-fenoxi-*n*anol alkalmazása is csökkentette a határfelületi feszültséget a kőolaj és a rétegvíz között a folyási tulajdonságot módosító polimer alkalmazása nélkül. 1 g/l POL-1 jelű folyási tulajdonságot módosító polimer alkalmazása esetén 1-3 m/m% illetve 1-10 m/m% arányú 2-butoxi-*n*anol vagy 2-fenoxi-*n*anol alkalmazása növelte a határfelületi feszültséget, míg nagyobb arányban történő alkalmazásuk csökkentette ezen vizsgálatok eredményeinek értékét a koszolvens alkalmazása nélkül végzett vizsgálatok eredményeihez viszonyítva.

A vizsgálatok eredményei rámutatnak, hogy a tenzidkompozíció fejlesztés során a polimerek és tenzidkompozíciók együttes vizsgálata elengedhetetlen. Továbbá az egyes tulajdonságok vizsgálata alapján nem lehet önálló/különálló következtetéseket levonni, azokat együttesen kell értékelni. Ezen koszolvens vizsgálatok hozzájárul a tenzidkompozíciók szélesebb körű alkalmazhatóságához. Az eredmények alapján a polimerek és a koszolvens között jelentős kölcsönhatás feltételezhető, mely egyes tulajdonságok szempontjából lehet kedvező és kedvezőtlen is.

### 6.3 Tenzid-polimer oldatok viszkozitásának vizsgálata

A tenzidkompozíciók és polimerek szelekciója során kiválasztásra kerülnek a potenciálisan alkalmazható tenzidkompozíciók és folyási tulajdonságot módosító polimerek az adott kőolajtárolóra. Ez azonban még nem elegendő a végső kiválasztáshoz, mivel a tenzidkompozíciók és a polimerek között kedvező és kedvezőtlen kölcsönhatások léphetnek fel az adott körülmények mellett. Ezért elengedhetetlen azok együttes vizsgálatát is elvégezni a céltároló paramétereit mellett.

Munkám során korábbi szelekciós lépések során kiválasztott tenzidkompozíciók és folyási tulajdonságot módosító polimerek közti kölcsönhatásokat tanulmányoztam azok RV-(6) jelű rétegvizes oldataiban. Elsőként a TK-4 jelű tenzidkompozíció oldatának viszkozitását RV-(6) jelű rétegvízben, majd ezen tenzidkompozíció POL-1, POL-2 és POL-3 jelű folyási tulajdonságot módosító polimerekkel együttesen alkalmazva vizsgáltam. Ezt követően a TK-4 jelű tenzidkompozícióhoz 25 m/m% arányban SLES jelű anionos tenzidet adtam és az így előállított TK-6 jelű tenzidkompozíció oldatának viszkozitását határoztam meg. Végezetül a TK-6 jelű tenzidkompozíció és a korábban alkalmazott folyási tulajdonságot módosító polimerek együttes alkalmazása esetén vizsgáltam oldataik viszkozitását. Az elvégzett vizsgálatokat a 6.7. táblázatban foglaltam össze.

6.7. táblázat Elvégzett vizsgálatok összefoglaló táblázata

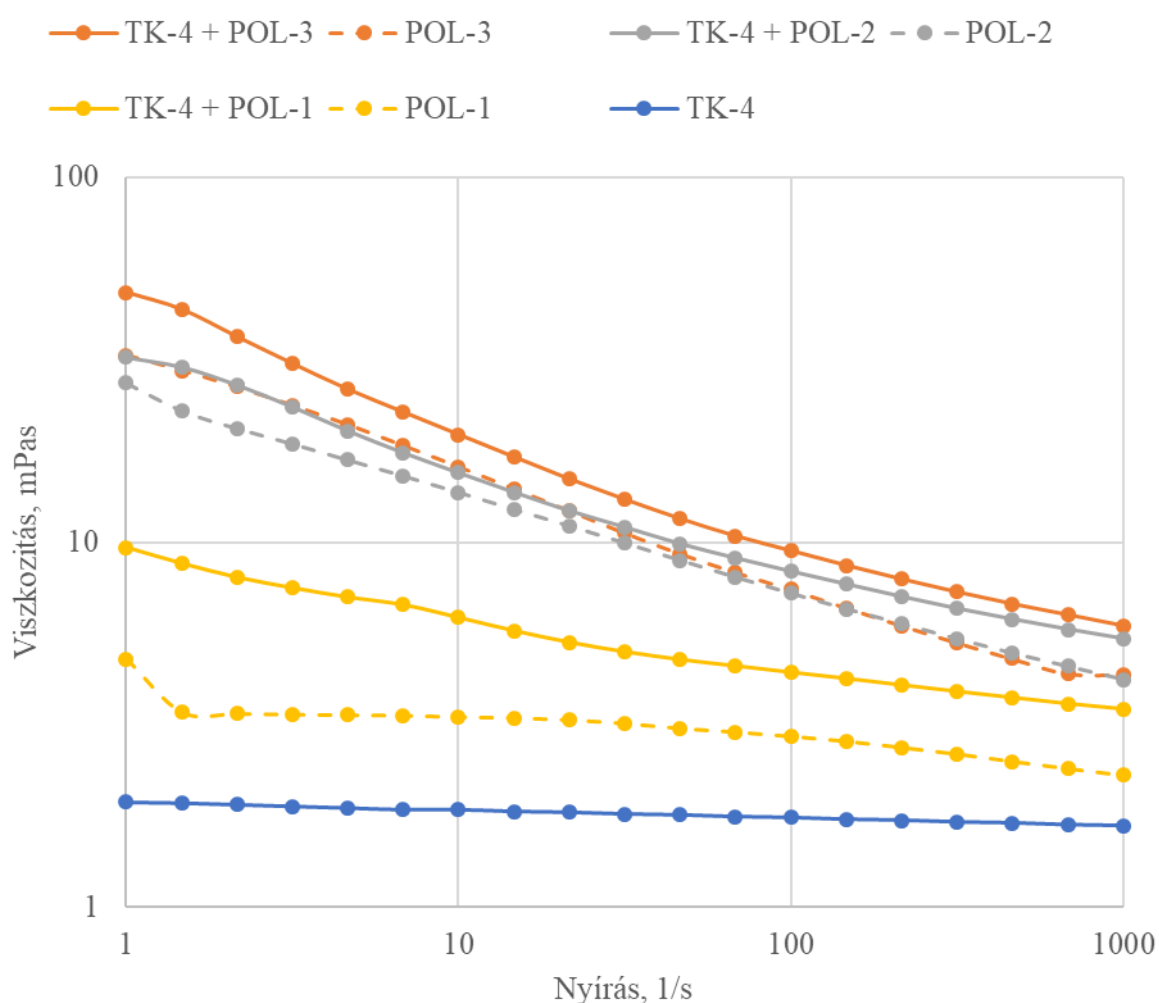
| <b>Alkalmazott tenzidkompozíció</b>                      | <b>Alkalmazott folyási tulajdonságot módosító polimer</b>  |
|--|--|
| TK-4 jelű tenzidkompozíció 15 g/l (h.a.) koncentrációban | Folyási tulajdonságot módosító polimer nélkül  |
|  | POL-1, POL-2, POL-3 jelű folyási tulajdonságot módosító polimer alkalmazásával 1 g/l koncentrációban |
| TK-6 jelű tenzidkompozíció 15 g/l (h.a.) koncentrációban | Folyási tulajdonságot módosító polimer nélkül  |
|  | POL-1, POL-2, POL-3 jelű folyási tulajdonságot módosító polimer alkalmazásával 1 g/l koncentrációban |

A vizsgálatokhoz használt tenzidkompozíciók összetételét ismétlésként a 6.8. táblázatban foglaltam össze.

6.8. táblázat Vizsgálatok során felhasznált tenzidkompozíciók összetételei és jelölésük

| Felhasznált tenzid jele | SLES  | KOMAD-710 | KOMAD-711 |
|-------------------------|---|-----------|-----------|
| Tenzid-kompozíció jele  | Tenzidek aránya a tenzidkompozícióban, m/m% |           |           |
| TK-4                    | -   | 30        | 70        |
| TK-6                    | 25  | 22,5      | 52,5      |

A folyási tulajdonságot módosító polimerekkel (POL-1, POL-2 és POL-3 jelű polimerek) és a TK-4 jelű tenzidkompozícióval, valamint a tenzidkompozíciót és a polimereket együtt alkalmazva készült RV-(6) jelű rétegvizes oldatok viszkozitásának a nyírási sebességtől való függését 25 °C hőmérsékleten a 6.13 ábrán mutatom be 15 g/l (h.a.) tenzidkoncentrációt és 1 g/l polimer koncentrációt alkalmazva.

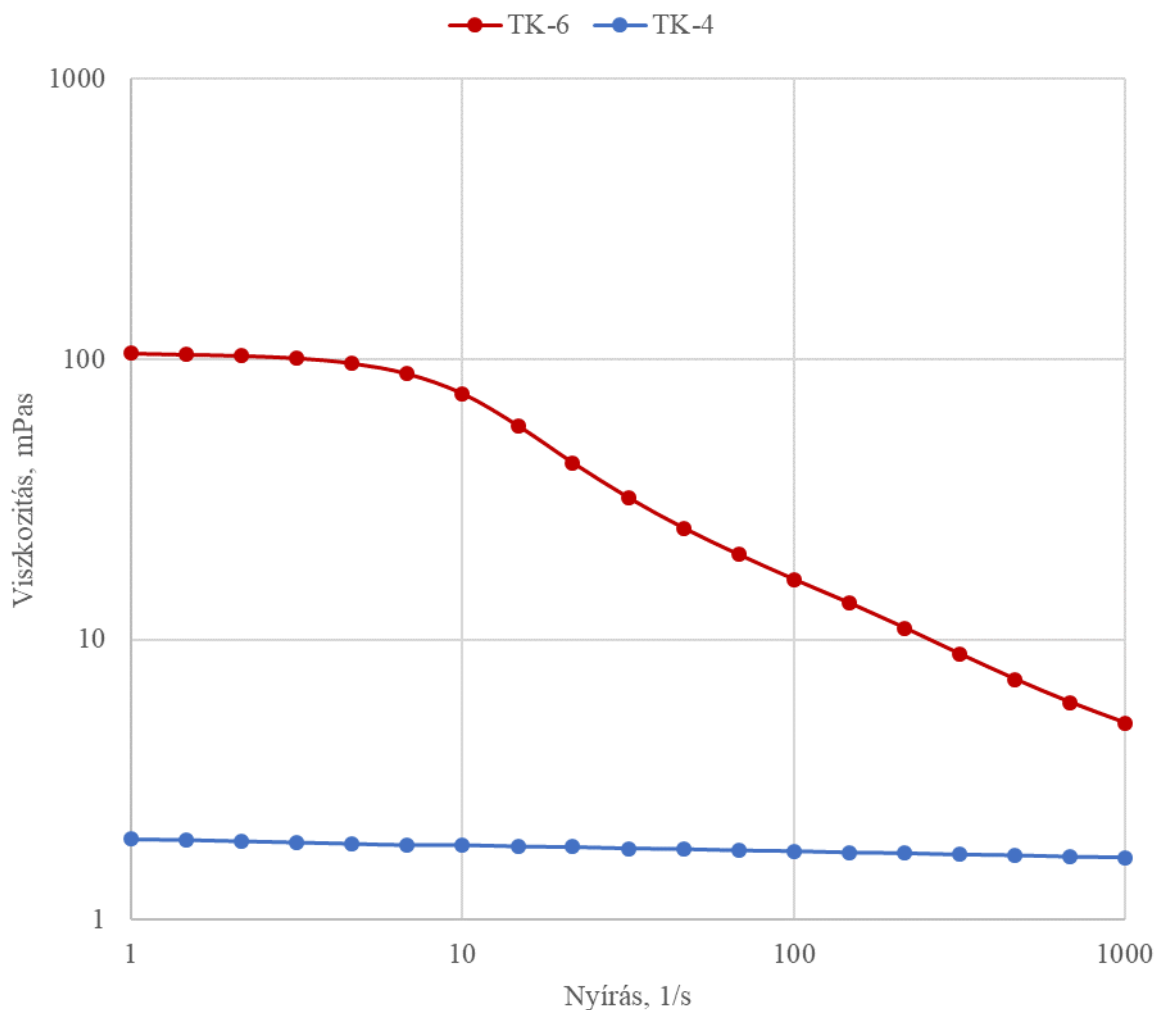


6.13. ábra TK-4 jelű tenzidkompozíció 15 g/l (h.a.) koncentrációjú oldatának, folyási tulajdonságot módosító polimerek 1 g/l koncentrációjú oldatának és ezek együttes alkalmazásával készült oldatainak viszkozitása 25 °C hőmérsékleten a nyírási sebesség függvényében RV-(6) jelű rétegvíz felhasználásával

A vizsgálati eredmények alapján megállapítottam, hogy a folyási tulajdonságokat módosító polimerek viszkozitása egymáshoz viszonyítva a szakirodalmi közleményekkel

összhangban a molekulatömeg növelésével nő. A TK-4 jelű tenzidkompozíció oldatának viszkozitása a polimer oldatok viszkozitásánál kisebb volt a vizsgált körülmények mellett. A polimert és a TK-4 jelű tenzidkompozíciót együttesen tartalmazó rétegvizes oldatok közül mind a három vizsgált polimer esetén szinergikus hatást sikerült kimutatni. A tenzid-polimer oldatok viszkozitása a vizsgált nyírási sebesség tartományban minden esetben nagyobb volt, mint a csak tenzidet, vagy csak polimert tartalmazó oldatok viszkozitása.

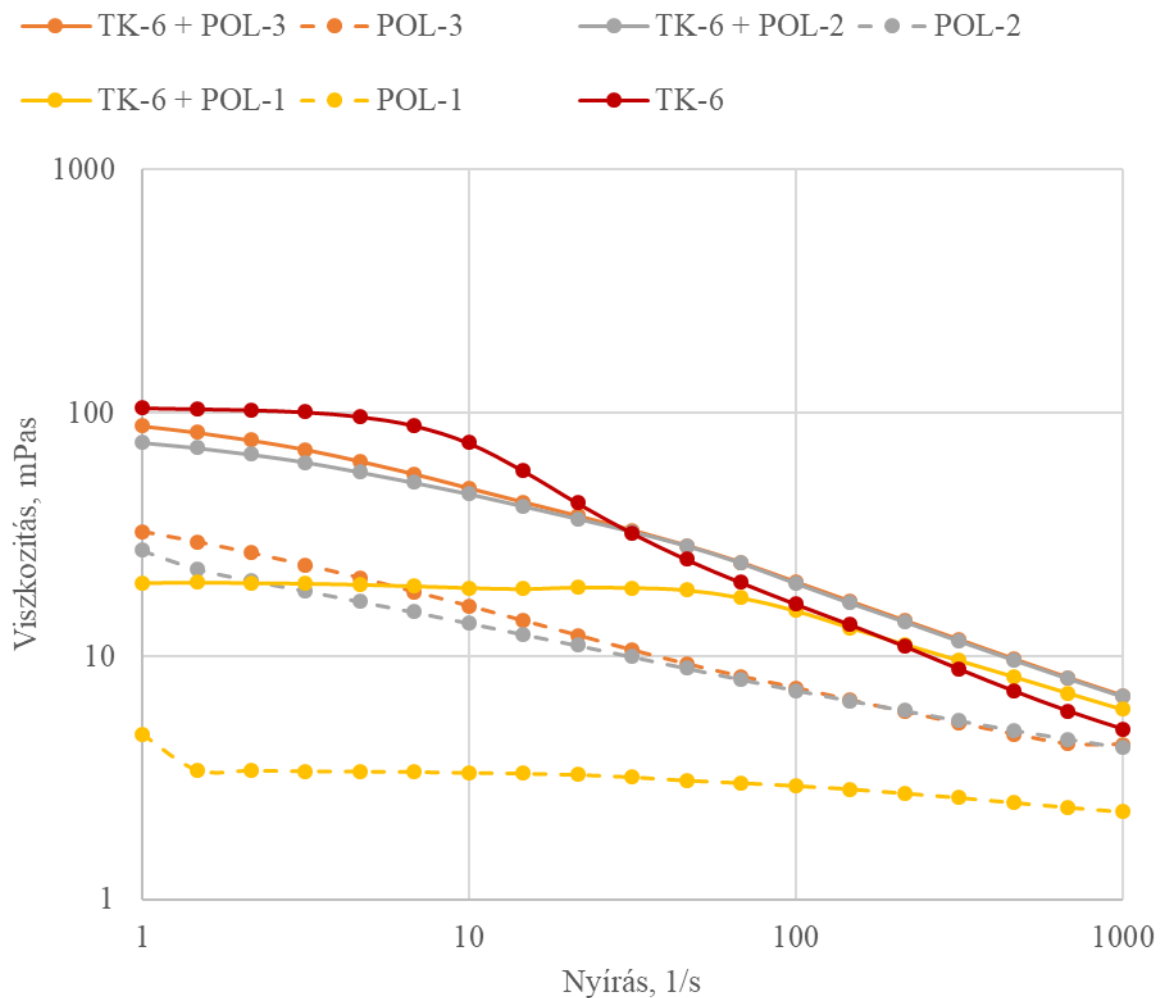
A TK-4 és TK-6 jelű tenzidkompozíciók felhasználásával készült oldatok viszkozitásának nyírási sebességtől való függését a 6.14 ábrán mutatom be.



6.14. ábra TK-4 és TK-6 jelű tenzidkompozíciók 15 g/l (h.a.) koncentrációjú oldatainak viszkozitása 25 °C hőmérsékleten a nyírási sebesség függvényében RV-(6) jelű rétegvíz felhasználásával

A folyási tulajdonságot módosító polimerekkel (POL-1, POL-2 és POL-3 jelű polimerek) és a TK-6 jelű tenzidkompozícióval, valamint a tenzidkompozíciót és a polimereket együtt alkalmazva készült RV-(6) jelű rétegvizes oldatok viszkozitásának a nyírási sebességtől

való függését 25 °C hőmérsékleten a 6.15 ábrán mutatom be 15 g/l (h.a.) tenzidkoncentrációt és 1 g/l polimer koncentrációt alkalmazva.



6.15. ábra TK-6 jelű tenzidkompozíció 15 g/l (h.a.) koncentrációjú oldatának, folyási tulajdonságot módosító polimerek 1 g/l koncentrációjú oldatának és ezek együttes alkalmazásával készült oldataiknak viszkozitása 25 °C hőmérsékleten a nyírási sebesség függvényében RV-(6) jelű rétegvíz felhasználásával

A TK-6 jelű tenzidkompozíció 15 g/l koncentrációban, az RV-(6) rétegvízben oldva, 25 °C-on magasabb viszkozitást mutatott, mint a külön alkalmazott folyásmódosító polimerek 1 g/l-es oldatai. A tenzid és a polimer együttes alkalmazása esetén a kapott oldatok viszkozitása nagyobb volt, mint a tiszta polimeroldatoké, ami elsőre szinergikus hatásra utalhat. Ugyanakkor a csak tenzidet tartalmazó oldathoz képest a tenzid–polimer keverékek viszkozitása részben alacsonyabbnak bizonyult. Ez arra utal, hogy az összhatás nem tekinthető klasszikus értelemben vett szinergiának, mivel a tenzid önmagában is jelentős viszkozitásnövelő hatással rendelkezik.

A POL-1 jelű polimer esetén a polimer és tenzidkompozíció együttes alkalmazása az oldat viszkozitását csökkentette 1-216 1/s nyírási sebesség tartomány esetén a polimer nélkül

készült, csak tenzidkompozíciót tartalmazó, oldat viszkozitásához képest. POL-2 és POL-3 esetén ezt az értéket 31,6 1/s nyírási sebesség esetén határoztam meg. Ezen nyírási sebesség értékek felett a polimerek és a tenzidkompozíció között szinergikus hatást tapasztaltam.

A vizsgálati eredmények alapján a TK-4 jelű tenzidkompozíció és a vizsgált folyási tulajdonságot módosító polimerek között, rétegvizes oldataik viszkozitásukat tekintve a felhasználás szempontjából kedvező kölcsönhatás mutatható ki. A TK-6 jelű tenzidkompozíció esetén azonban a felhasználás szempontjából kedvezőtlen kölcsönhatást tapasztaltam, mely alapján az adott tenzidkompozíció és polimer kombináció alkalmazása az adott tároló körülmények mellett nem javasolt. Vizsgálataim alapján megállapítottam, hogy a TK-4-hez hozzáadott SLES alkotóval létrehozott TK-6 jelű tenzidkompozíció, az oldatok reológiai tulajdonsága szempontjából kedvezőbb, mint a polimer alkalmazása. Az eredményeim alapján folyási tulajdonságot módosító polimer nélkül is javítható a tenzidkompozíció rétegvizes oldatának viszkozitása a kompozíció megfelelő formulálásával. Ezen vizsgálatok bizonyítják, hogy a tenzidkompozíciók és polimerek elkülönített szelekciója önmagában nem elegendő, ezek együttes vizsgálata is szükséges a sikeres kiválasztás elvégzéséhez [111; 156-157].

## 6.4 Kölcsönhatás vizsgálatok

A tenzidkompozíció fejlesztése során a kompozíció összetételének változtatása számos módon képes befolyásolni a tenzidkompozíciók végső tulajdonságait, legyen szó akár a kompozíció alkotók arányainak változtatásáról, új komponens alkalmazásáról vagy oldószerek felhasználásáról. Munkám során megvizsgáltam a tenzidkompozíció összetételének változása okozta paraméter változásokat. A 6.1 alfejezetben bemutattam a tenzidkompozíció alkotóinak aránya és új komponensek alkalmazása által okozott változásokat a tenzidkompozíciók oldhatóságának és kőolajjal szembeni határfelületi feszültség vizsgálatainak eredményeire nagy sótartalmú rétegvízben való alkalmazása esetén. Az oldatok turbiditása és a kőolajjal szembeni határfelületi feszültség közötti korrelációkat a 6.9. táblázatban foglaltam össze.

*6.9. táblázat Korrelációs együttható a tenzidkompozíciók 1 g/l koncentrációjú RV-(245) jelű rétegvízben készült oldatainak turbiditás vizsgálat eredményei és határfelületi feszültség értékei KO-3 jelű kőolajjal vizsgálva 25°C hőmérsékleten*

| <b>Változtatás a tenzidkompozíció összetételében</b>  | <b>Korreláció a tenzidkompozíciók oldatainak turbiditása és kőolajjal szembeni határfelületi feszültsége között (R<sup>2</sup>)</b> |
|---|---|
| KOMAD-711jelű tenzid arányának csökkentése állandó KOMAD-710 jelű tenzid arány mellett (3 komponensű kompozíció)                              | 0,9975  |
| LES és Disponil ALS33 jelű tenzidkompozíciók arányának változtatása a többi komponens arányának változtatása nélkül (5 komponensű kompozíció) | 0,9997  |
| 2-butoxietanol arányának változtatása KOMAD-710 és KOMAD-711 arányának változtatása nélkül, állandó SLES: Disponil ALS33 arány mellett        | 0,9947  |

A 6.2 alfejezetben oxo-alkohol típusú oldószerek különböző arányú alkalmazásának hatásait vizsgáltam az olajkimosó hatás, emulgeáló hatás és határfelületi feszültség vizsgálatok eredményeire a tenzidkompozíciót önmagában és folyási tulajdonságot módosító polimerek együtt alkalmazva. A koszolvenst 15 m/m%-ban alkalmazva, annak hatását a vizsgálatok eredményeire a 6.10. táblázatban foglaltam össze.

6.10. táblázat Koszolvensek alkalmazásának hatása 15 m/m% tömegarányban Coco-DEA és Hostapur OS jelű tenzidek (90:10) alkotta kompozícióban

| Vizsgált hatásjellemező               | 2-butoxi-etanol hozzáadása a tenzidkompozícióhoz 15 m/m% arányban | 2-fenoxi-etanol hozzáadása a tenzidkompozícióhoz 15 m/m% arányban |
|---------------------------------------|---|---|
| Emulgeáló hatás                       | csökkenés   | csökkenés   |
| Olajkimosó hatás                      | javulás   | javulás   |
| Határfelületi feszültség              | javulás   | javulás   |
| POL-1 jelű polimer alkalmazása esetén |   |   |
| Emulgeáló hatás                       | csökkenés   | csökkenés   |
| Olajkimosó hatás                      | javulás   | javulás   |
| Határfelületi feszültség              | javulás   | javulás   |

A 6.3 alfejezetben egy korábban már sikeresen alkalmazott tenzidkompozícióhoz újabb tenzid komponenst adva vizsgáltam a tenzidkompozíciók oldatainak reológiai tulajdonságait, valamint annak változását folyási tulajdonságot módosító polimerrel történő együttes alkalmazás esetén. A tenzidkompozíciók oldatainak viszkozitás változását 7 1/s nyírási sebesség esetén a 6.11. táblázatban foglaltam össze.

6.11. táblázat TK-4 és TK-6 jelű tenzidkompozíció 15 g/l (h.a.) koncentrációjú oldatának, folyási tulajdonságot módosító polimerek 1 g/l koncentrációjú oldatának és ezek együttes alkalmazásával készült oldataiknak viszkozitás változása a TK-4 jelű tenzidkompozíció oldataihoz képest 25 °C hőmérsékleten 7 1/s nyírási sebesség esetén RV-(6) jelű rétegvíz felhasználásával

| <b>Vizsgált tenzid és polimer rendszer</b> | <b>Oldatok viszkozitás változása 7 1/s nyírási sebesség esetén a TK-4 jelű tenzidkompozícióhoz képest</b> |
|--|---|
| TK-4                                       | 0%  |
| TK-6 (TK-4 + 25% SLES)                     | 3489%   |
| POL-1                                      | 81%   |
| POL-2                                      | 722%  |
| POL-3                                      | 895%  |
| TK-4 és POL-1                              | 264%  |
| TK-4 és POL-2                              | 851%  |
| TK-4 és POL-3                              | 1127%   |
| TK-6 és POL-1                              | 949%  |
| TK-6 és POL-2                              | 2695%   |
| TK-6 és POL-3                              | 2932%   |

Vizsgálataim az ipari gyakorlatba hozzájárultak a már meglévő tenzidkompozíciók szélesebb körülmények között történő alkalmazhatóságához és viselkedésük megértéséhez, új tenzidkompozíciók megalkotásához.

## 7 Az eredmények ipari alkalmazhatósága

PhD cselekményem során ipari ösztöndíjban részesültem ezért munkám során folyamatosan részt vettem az aktuális ipari projektekben, kutatási- és fejlesztési munkálatokban. Ezen időszak alatt több mint 10 kőolajmező rezervoár-geológiai, fluidum fizikai-kémiai paramétereit alapján végeztünk tenzid szelekciós vizsgálatokat. A dolgozatom főbb kutatási irányát az aktuális ipari problémák indukálták és a vizsgálati eredményeim felhasználásra kerültek az ipari alkalmazás során.

Az emulgeáló hatás vizsgálatának továbbfejlesztését a vizsgálatokban résztvevő kutató helyek eredményei közti eltérések indukálták. Munkám során arra a következtetésre jutottam, hogy az eltérő eredmények okai az eddig alkalmazott vizsgálati módszerben (bottle test vagy kézi módszer), azon belül is a keverés intenzitásának eltérésében keresendő. Az általam kifejlesztett módszer alapján a MOL-LUB Kft. a minősítő laboratóriuma beszerezte a vizsgálatra alkalmas berendezést és az általuk gyártott tenzidek és tenzidkompozíciók minősítésének folyamatába beépítette a vizsgálati módszert.

Az olajkimosó hatás vizsgálat módszerfejlesztésének két fő hajtóereje volt. Egyrészt a módszer során használt kloroform oldószer alkalmazása napjainkban a biztonságtechnikai és jogszabályi előírásnak nem felel meg. Másrészt az eredeti módszer nem alkalmazható magas kvarc tartalmú porított kőzetek esetén, mivel a kőzet vékonyréteg nem marad meg az üveglap felületén. A továbbfejlesztett módszerrel a kloroform okozta probléma nem okoz gondot, mivel szerves oldószer alkalmazása nélkül kerül kialakításra a kőzet modell. Az új módszer geometriájából adódóan sikerült kiküszöbölni a kvarchomok használata során tapasztalt problémát és a Pannon Egyetem munkatársai sikeresen hajtották végre tenzidek szelekcióját tiszta kvarc homok alapú porított kőzetanyag felhasználásával is.

A tenzidkompozíciók fejlesztésének jelenlegi legnagyobb kihívása a magas sótartalmú rétegvizekben történő alkalmazásuk. Korábban alacsony sótartalmú körülmények között már sikeresen használt tenzidek nem, vagy csak részlegesen oldódnak ezekben a rétegvizekben, ennél fogva hatékonyságuk is csökkent. Munkám során vizsgáltam a tenzidkompozíciók alkalmazhatóságát nagy sótartalmú rétegvizekben. Eredményeim felhasználásra kerültek több kőolajmező paramétereit alapján végzett tenzidkompozíció fejlesztésénél. A méretnövelési kísérleteket követően a MOL Nyrt szakemberei az így megalkotott tenzidkompozíciókat beépítettek két újonnan piacra került, kereskedelmi forgalomban kapható (KOMAD-6241SD és KOMAD-6241SE) tenzidkompozíciók a portfóliójába és a gyártási folyamatba.

A MOL Nyrt. portfóliójában levő tenzidkompozíciók közül többnek is komponense a 2-butoxietanol. Ennek az oldószernek a lobbanáspontja viszonylag alacsony (67 °C), ami megnehezíti a gyártást, szállítást és felhasználást főleg a nyári hónapokban és a melegebb éghajlati viszonyok között. Munkám során alternatív oldószerek alkalmazását vizsgáltam, melynek eredményeként a MOL Nyrt új, „mediterrán tenzid termékcsalád” kifejlesztésébe kezdett.

## 8 Összefoglalás

Kutatási témám a harmadlagos kőolajkitermelésben alkalmazott tenzidkompozíciók vizsgálata volt. Munkám során a vizsgálataimat a jelenleg is felmerülő ipari problémák mentén terveztem meg és az ipari alkalmazhatóságot tartottam szem előtt.

Szakirodalmi kutatásom során megállapítottam, hogy a világ kőolaj szükséglete előreláthatóan növekvő tendenciát fog mutatni. Mivel a kőolaj tárolók száma és a kőolajmezők olajvagyona véges, ezért a jövőben a kitermelés hatékonyságának növelése előtérbe fog kerülni. Ennek egyik lehetséges módja a tenzides és tenzid-polimeres elárasztásos művelési mód. A megfelelő tenzidek és polimerek megtalálását nehezíti, hogy a kőolajtárolók környezeti tényezői (például sótartalom és hőmérséklet) jelentősen eltérhetnek egymástól, miközben az egyszerűbben kitermelhető mezők száma csökken. Különösen nagy kihívást jelentenek a magas sótartalmú rétegvizek és a magas hőmérséklet. A jelenlegi kutatások azt mutatják, hogy a korábban általánosan alkalmazott tenzidkompozíciók és polimerek már nem minden környezetben hatékonyak, ezért a jövőbeni fejlesztéseknek egyedi, telep-specifikus megoldásokra kell irányulniuk. A fejlesztést tovább nehezíti, hogy nemcsak a tároló és a felhasznált kémiai segédanyagok, hanem a különböző kémiai komponensek között is kedvező és kedvezőtlen kölcsönhatások léphetnek fel. Ezért a sikeres tenzid-polimeres elárasztás érdekében a segédanyagokat nem külön-külön, hanem együtt érdemes vizsgálni és fejleszteni. Az így nyert adatok visszacsatolása segíti az optimális tenzid- és polimerrendszerek kialakítását.

Kísérleti munkám első részében három, a tenzid fejlesztésben alkalmazott vizsgálati módszer továbbfejlesztését hajtottam végre. A vízszám a tenzidek hidofil-lipofil egyensúlyával kapcsolatba hozható tulajdonság. Ennek vizsgálatához ciklohexán és 1,4-dioxán szerves oldószerek elegyére van szükség. Munkám során utóbbi komponens cseréjét hajtottam végre, hogy a vizsgálat egészségügyi kockázatát csökkentsem. A tenzidek és tenzidkompozíciók olajkimosó hatásának vizsgálatára alkalmazott módszer egy gyors és egyszerű vizsgálat, mely a tenzidkompozíciók előszelekciójának egyik eszköze. A módszer során a közetréteg kialakítása kloroform oldószer felhasználásával történik. Ezen vizsgálat hátránya, hogy az így kialakított közetréteg sérülékeny. A PhD-cselekményem során a vizsgálat során alkalmazott közetréteg geometriájának megváltoztatásával továbbfejlesztettem a módszert. Az új metódus során a közetréteg kialakítása egy üvegapilláris belsejében történik, így az kevésbé sérülékeny. A módszer további előnye, hogy a réteg előkészítéshez nem szükséges szerves oldószer, ezáltal a vizsgálat költsége és egészségügyi kockázata

csökkenthető. A harmadik vizsgálati módszer, melynek fejlesztését szükségesnek tartottam az emulgeáló hatásvizsgálat volt. Ezen vizsgálat az egész világon elterjedt, azonban kisebb nagyobb eltérések vannak a kivitelezés módjában, ami nem teszi lehetővé a különböző kutatóhelyek eredményeinek összehasonlíthatóságát. Munkám során megvizsgáltam és bebizonyítottam, hogy a keverés intenzitása kulcsfontosságú tényező ezen vizsgálat kivitelezésekor, és ezen paraméter helyes megválasztásával a mérések hibája csökkenthető.

Kísérleti munkám második felében megvizsgáltam a tenzidkompozíció összetételének változása, mint a tenzidkompozíció alkotóinak aránya és új komponensek alkalmazása által okozott hatásokat a tenzidkompozíciók oldhatóságának és kőolajjal szembeni határfelületi feszültség vizsgálatainak eredményeire nagy sótartalmú rétegvízben való alkalmazása esetén. Továbbá oxo-alkohol típusú oldószerek különböző arányú alkalmazásának hatásait vizsgáltam az olajkimosó és emulgeáló hatás továbbá a határfelületi feszültség vizsgálatok eredményeire a tenzidkompozíciót önmagában és folyási tulajdonságot módosító polimereket együtt alkalmazva. Végezetül egy korábban már sikeresen alkalmazott tenzidkompozícióhoz újabb tenzid komponenszt adva vizsgáltam a tenzidkompozíciók oldatainak reológiai tulajdonságait, valamint annak változását folyási tulajdonságot módosító polimerrel történő együttes alkalmazás esetén.

PhD munkám során ipari kapcsolódású kutatási témában vettem részt, amely lehetőséget adott számomra, hogy aktívan részt vegyek ipari kutatási és fejlesztési projekteknél. Több mint tíz kőolajmező paramétere alapján végeztünk tenzid szelekciós kísérleteket. Az emulgeáló hatás vizsgálataim alapján továbbfejlesztett módszeremet a MOL LUB Kft. minősítési folyamataiba beépítették. Az új olajkimosó hatásvizsgálat megoldásom segítségével a sikeresen hajtottak végre tenzid szelekciót nagy kvarc tartalmú kőzetek esetén. Az általam vizsgált és fejlesztett tenzidkompozíciókat több kőolajmezőn is alkalmazták, és eredményeim alapján a MOL Nyrt. két új, kereskedelmi forgalomban kapható terméket (KOMAD-6241SD és KOMAD-6241SE) fejlesztett ki. Továbbá a 2-fenoxi etanollal végzett eredményeim a MOL Nyrt. egy új, mediterrán éghajlatra előállított tenzid termékcsalád fejlesztésének alapjául szolgált.

Veszprém, 2025.03.13.

## 9 Új tudományos eredmények

### 1. Emulgeáló hatás vizsgálatára alkalmas módszer kifejlesztése

A harmadlagos kőolaj kitermelésben alkalmazott tenzidkompozíciók szelekciójára az egyik legelterjedtebben alkalmazott vizsgálati módszer az emulgeáló hatás vizsgálata. Munkám során a nátrium-lauril-éter-szulfát és kókuszszírsav-dietanol-amin tenzidek és ezek alkotta tenzidkompozíciók 15 g/l hatóanyag koncentrációjú, RV-(6) jelű rétegvizes oldatainak emulgeáló hatását vizsgáltam KO-1 jelű kőolajjal különböző keverési paraméterek (keverési idő [5-600 sec] és keverési sebesség [500-1500 rpm]) változtatása esetén 25 °C hőmérsékleten.

- a. *A tejtermékek és a finomított kőolaj termékek vízelvállásának szabványos vizsgálatára alkalmas berendezés (ADEM) sikeresen alkalmazható kőolaj-rétegvíz emulziók vizsgálatára.*
- b. *A keverési időt és vagy a keverési sebességet növelve a vizsgált körülményekre jellemző emulziós fázis mennyiség alakul ki és a keverési intenzitás további növelése jelentős változást nem eredményez.*
- c. *Összehasonlító vizsgálatokat végeztem kézi emulgeáló hatás vizsgálatokkal, ami alapján megállapítottam, hogy az automata berendezéssel végzett emulgeáló hatás vizsgálatok a megfelelő keverési paraméterek megválasztásával javítható a módszer megbízhatósága a hagyományos módon végzett emulgeáló hatás vizsgálatokhoz képest.*
- d. *A módszer megbízhatóságának vizsgálata során megállapítottam, hogy adott paraméterek mellett a párhuzamos vizsgálatok relatív szórása 3% alatti, amely az eddigi módszernél pontosabb.*

### 2. Olajkimosó hatás vizsgálatára alkalmas módszer továbbfejlesztése

Az olajkimosó hatás meghatározása a kőolajkitermelésben alkalmazott tenzidkompozíciók egyik gyors szelekciós módszere, amely során a kőolaj, rétegvíz és a kőzet is befolyásoló hatással van a vizsgálat eredményére. A korábban alkalmazott olajkimosó hatás vizsgálat során a porított kőzetmag alkotta réteg kialakítása üveglapon kloroform oldószer felhasználásával történt. Munkám során felülvizsgáltam az olajkimosó hatás vizsgálat módszerét és továbbfejlesztettem azt.

- a. *Az olajkimosó hatás vizsgálat elvégezhető üveg kapillárisban, kloroform (vagy egyéb oldószer) felhasználása nélkül kialakított porított kőzet alkotta fázison.*

- b. A módszer megbízhatóság vizsgálatának eredményei alapján a módszer relatív szórását 10 % alattinak határoztam meg, amely megegyezik az eredeti módszer relatív szórásával.*
- c. Összehasonlító vizsgálatok alapján megállapítottam, hogy a két vizsgálati módszerrel meghatározott olajkimosó hatás vizsgálatok eredményei között a korrelációs faktor 0,9907, ami alapján a két módszerrel mért eredményeket összehasonlíthatónak ítélt meg.*
- d. Megvizsgáltam az üveg kapillárisban végzett mérések esetén az álló fázis (porított kőzet) sűrűségének hatását a kapott eredményekre. A vizsgált paraméterek mellett a töltet sűrűségének 1,490-2,656 g/cm<sup>3</sup> tartományban való változása nincs hatással az eredményekre.*

### **3. Vízsám meghatározására alkalmas módszer továbbfejlesztése**

Tenzidek hidrofil-lipofil jellegének jellemzésére alkalmas vizsgálati módszer a vízsám meghatározás, amely során a tenzidet ciklohexán és 1,4-dioxán elegye alkotta oldószerben kell feloldani. Munkám során az 1,4-dioxán komponens cseréjét végeztem el a kőolajiparban használt különböző tenzidek (anionos, nemionos és amfoter) esetén HLB (7,5-17) érték tartományban.

- a. A vízsám meghatározására oldószerként használt ciklohexán:1,4-dioxán elegy 1,4-dioxán komponense acetonnal helyettesíthető a vizsgált tenzidek esetén.*
- b. A módszer megbízhatóságának meghatározása során megállapítottam, hogy az egyes tenzidek esetén az aceton felhasználásával végzett mérések eredményeinek relatív szórása kisebb az eredeti (1,4-dioxán) oldószer eleggyel végzett vizsgálatok esetén meghatározott eredményekhez képest.*
- c. A szakirodalmi értékek alapján számolt vízsám értékekkel való összehasonlítás során megállapítottam, hogy az aceton felhasználásával mért vízsám értékek relatív hibája kisebb, mint az 1,4-dioxánnal végzett vizsgálatoké.*

### **4. Tenzidkompozíciók vízben való oldhatóságának vizsgálata nagy sótartalmú rétegvízben tenzidkompozíció fejlesztés céljából**

A kőolajkitermelés fokozására alkalmazott tenzidkompozíciókkal szembeni egyik nagy kihívás a nagy sótartalmú szénhidrogén tárolókban történő alkalmazásuk. Munkám során megvizsgáltam különböző, kis sótartalmú rétegvizekben korábban már bizonyított, tenzidek oldhatóságát nagy sótartalmú RV-(245) rétegvízben 25 °C hőmérsékleten 1 g/l koncentrációban

alkalmazva. Továbbá teszteltem ezen tenzidek felhasználásával előállított tenzidkompozíciók oldhatóságát és KO-3 jelű kőolajjal szembeni határfelületi feszültségüket.

- a. Rétegvízben való oldhatóság vizsgálata során megállapítottam, hogy a nátrium-lauril-éter-szulfát és Komad-710, Komad-711, Disponil ALS33 jelű tenzidek közül egyedül a nátrium-lauril-éter-szulfát anionos tenzid képes jól oldódni a vizsgált körülmények mellett. Ezen tenzidek és 2-butoxi-etanol koszolvens tenzidkompozíciókban történő társítása esetén azonban önmagukban nem, vagy csak rosszul oldódó tenzidek is oldatba vihetők a vizsgált körülmények mellett.
- b. Az azonos szisztéma alapján formulázott tenzidkompozíciók oldatainak turbiditása és a kőolajjal szembeni határfelületi feszültség értékei között, a tenzidkompozíció formulázást elősegítő, lineáris összefüggést állapítottam meg.

## **5. Oxo-alkohol típusú vegyületek koszolvensként való alkalmazásának vizsgálata tenzidkompozíció fejlesztés céljából**

Megvizsgáltam a 2-butoxi-etanol és a 2-fenoxi-etanol hatását 1-15 m/m% arányban alkalmazva kókuszszírsav-dietanol-amin és Hostapur OS jelű tenzidek alkotta 90/10 m/m% arányú tenzidkompozícióban folyási tulajdonságot módosító polimer alkalmazása nélkül és 1 g/l POL-1 jelű polimert alkalmazva. Munkám során vizsgáltam az emulgeáló hatást 80 °C hőmérsékleten 24 óra ülepedési idő után, KO-1 jelű kőolaj és RV-(6) jelű rétegvíz 50-50 V/V%-os arányát alkalmazva. Továbbá ezen anyagokat felhasználva meghatároztam a kőolaj-rétegvíz közti határfelületi feszültség értékeket 40 °C hőmérsékleten és elvégeztem az olajkimosó hatás vizsgálatokat algyői porított homokkövön, 80 °C hőmérsékleten.

- a. A kókuszszírsav-dietanol-amin és Hostapur OS jelű tenzidek alkotta 90/10 m/m% arányú tenzidkompozícióban a 2-butoxi-etanol és a 2-fenoxi-etanol alkalmazása csökkenti az emulgeáló hatást mértékét.
- b. A vizsgált körülmények között a 2-butoxi-etanol és a 2-fenoxi-etanol alkalmazása javítja az olajkimosó hatást és csökkenti a kőolaj és a rétegvíz közötti határfelületi feszültséget.
- c. Megállapítottam, hogy 1 g/l POL-1 jelű folyási tulajdonságot módosító polimer alkalmazása során a 2-butoxi-etanol 1-3 m/m% arányú, valamint a 2-fenoxi-etanol 1-10 m/m% arányú alkalmazása növeli a határfelületi feszültséget. A koszolvens arányának növelésével a tenzidkompozícióban azonban csökkenthető a határfelületi feszültség érték a koszolvens alkalmazása nélkül végzett vizsgálatok eredményeihez viszonyítva.

## 6. Tenzid-polimer oldatok reológiai tulajdonságának vizsgálata tenzidkompozíció fejlesztés céljából

A harmadlagos kőolaj kitermelési eljárások során tenzidkompozíciók és folyási tulajdonságot módosító polimerek elkülönített szelekciója mellett azok együttes vizsgálata is szükséges. Korábbi vizsgálatok alapján kiválasztott KOMAD-711 jelű anionos- és KOMAD-710 jelű nemionos tenzid 70/30 m/m% arányú keverékéből létrehozott tenzidkompozíció 15 g/l koncentrációjú oldatának viszkozitás változását vizsgáltam a nyírási sebesség függvényében. A tenzidkompozícióhoz nátrium-lauril-éter-szulfát anionos tenzidet adtam 25 m/m% arányban, valamint a rétegvizes oldatban különböző molekulatömegű folyásmódosító polimereket alkalmaztam 1 g/l koncentrációban.

- a. *A KOMAD-711 jelű és KOMAD-710 jelű tenzidek alkotta tenzidkompozíciót a folyási tulajdonságot módosító polimerrel együtt alkalmazva RV-(6) jelű rétegvízben az oldat viszkozitását tekintve 1-1000 l/s nyírási sebesség tartományban 25 °C hőmérsékleten a tenzidkompozíció és a polimer között, cEOR szempontból kedvező kölcsönhatás jön létre.*
- b. *A KOMAD-711 jelű anionos tenzid és KOMAD-710 jelű nemionos tenzid alkotta tenzidkompozícióhoz 25 m/m% arányban nátrium-lauril-éter-szulfát anionos tenzidet adva a tenzidkompozíció rétegvizes oldatának viszkozitása növelhető.*
- c. *A KOMAD-710; KOMAD-711 és nátrium-lauril-éter-szulfát alkotta tenzidkompozíció és a folyási tulajdonságot módosító polimer között csak a vizsgált nyírási tartomány egy részében alakul ki előnyös kölcsönhatás.*

## 10 New Scientific Results

### 1. Development of a Method for Evaluating Emulsifying Performance

One of the most widely used methods for selecting surfactant compositions in tertiary oil recovery is the evaluation of emulsifying performance. In the course of my work, I investigated the emulsifying effect of sodium laureth sulfate and coconut fatty acid diethanolamide surfactants, as well as their combinations, in RV-(6) formation water solutions with an active substance concentration of 15 g/L. These were tested with KO-1 crude oil at 25 °C, under varying mixing parameters (mixing time [5–600 sec] and mixing speed [500–1500 rpm]).

- a) *The apparatus suitable for the standardized testing of water separation from dairy products and refined petroleum products (ADEM) can also be used for the analysis of crude oil-brine emulsions.*
- b) *It was observed that increasing the mixing time and/or mixing speed leads to the formation of a characteristic emulsified phase for the given conditions. Further increases in mixing intensity did not result in significant changes, indicating a saturation point.*
- c) *I conducted comparative tests with manually performed emulsifying evaluations. Based on these comparisons, I concluded that emulsifying performance testing carried out with an automated device—when optimal mixing parameters are selected—yields more reliable results than traditional manual emulsifying tests.*
- d) *During the reliability assessment of the method, I found that the relative deviation between parallel tests under identical parameters remained below 3%, which represents an improvement in precision compared to existing methods.*

### 2. Method Improvement for Evaluating Oil Washing Efficiency

The evaluation of oil washing efficiency is a rapid selection method used for surfactant compositions applied in petroleum production. In this test, the type of crude oil, formation water, and rock matrix all influence the outcome. In previously applied methods, the formation layer made of powdered rock core was prepared on a glass plate using chloroform as a solvent. In my work, I reviewed and improved this method.

- a) *The oil washing efficiency test can be performed using a glass capillary containing a phase made of powdered rock, prepared without the use of chloroform (or any other solvent).*
- b) *Based on reliability testing, the method's relative standard deviation was determined to be below 10%, which is in line with the original method.*
- c) *From comparative tests, I found that the correlation factor between the results obtained with the two methods was 0.9907, indicating that the results from both methods are comparable.*
- d) *I also studied the effect of the packing density (powdered rock) on the test results in the glass capillary. Within the tested parameter range, a change in packing density between 1.490–2.656 g/cm<sup>3</sup> did not affect the results.*

### **3. Improvement of the Water Number Determination Method**

The determination of the water number is a suitable method for characterizing the hydrophilic-lipophilic nature of surfactants. In this method, the surfactant is dissolved in a solvent mixture composed of cyclohexane and 1,4-dioxane. In my work, I replaced the 1,4-dioxane component with acetone for various surfactants (anionic, nonionic, and amphoteric types) used in the petroleum industry within the HLB (hydrophilic-lipophilic balance) range of 7.5 to 17.

- a) *In the case of the tested surfactants, the 1,4-dioxane component of the cyclohexane:1,4-dioxane solvent mixture used for determining the water number can be replaced by acetone.*
- b) *When evaluating the reliability of the method, I found that the relative standard deviation of the measurements performed with acetone was lower compared to those obtained using the original 1,4-dioxane solvent mixture.*
- c) *Comparing the measured water number values with those calculated from literature data, I concluded that the relative error of the measurements using acetone is smaller than that of the tests conducted with 1,4-dioxane.*

### **4. Investigation of the Solubility of Surfactant Compositions in High-Salinity Formation Water for Surfactant Mixture Development**

One of the major challenges associated with the application of surfactant compositions for enhanced oil recovery is their performance in high-salinity hydrocarbon reservoirs. In my

work, I examined the solubility of various surfactants—previously proven to be effective in low-salinity formation waters—in high-salinity RV-(245) formation water at 25 °C and at a concentration of 1 g/L. Additionally, I tested the solubility of surfactant compositions prepared from these surfactants and determined their interfacial tension against KO-3 type crude oil.

- a) *During the solubility tests in formation water, I found that among the tested surfactants (sodium lauryl ether sulfate, KOMAD-710, KOMAD-711, and Disponil ALS33), only the anionic sodium lauryl ether sulfate showed good solubility under the given conditions. However, when these surfactants were combined with 2-butoxyethanol as a co-solvent in surfactant compositions, even those surfactants that were otherwise poorly soluble or insoluble could be brought into solution under the examined conditions.*
- b) *A linear correlation was observed between the turbidity of the surfactant composition solutions—formulated using the same system—and their interfacial tension values against crude oil.*

## **5. Investigation of the Use of Oxo-Alcohol Type Compounds as Co-Solvents for Surfactant Mixture Development**

I studied the effects of 2-butoxyethanol and 2-phenoxyethanol as co-solvents at concentrations ranging from 1 to 15 m/m% in a 90/10 m/m% surfactant composition consisting of coconut fatty acid diethanolamide and Hostapur OS, both without and with the addition of 1 g/L of POL-1 flow-modifying polymer. During my research, I evaluated the emulsification performance at 80 °C after a 24-hour settling period using a 50/50 V/V% mixture of KO-1 crude oil and RV-(6) formation water. Furthermore, I determined the interfacial tension between crude oil and formation water at 40 °C and performed oil-washing efficiency tests using powdered sandstone from Algyó at 80 °C.

- a) *The addition of 2-butoxyethanol and 2-phenoxyethanol to the 90/10 m/m% surfactant composition of coconut fatty acid diethanolamide and Hostapur OS decreases the emulsification efficiency.*
- b) *Under the tested conditions, the use of 2-butoxyethanol and 2-phenoxyethanol improves oil-washing efficiency and reduces the interfacial tension between crude oil and formation water.*

- c) *I found that when 1 g/L of the flow-modifying polymer POL-1 is used, 2-butoxyethanol in the range of 1–3 m/m% and 2-phenoxyethanol in the range of 1–10 m/m% increase the interfacial tension. However, by increasing the co-solvent ratio in the surfactant composition, the interfacial tension can be reduced compared to values obtained without the use of co-solvents.*

## **6. Investigation of the Rheological Properties of Surfactant-Polymer Solutions for Surfactant Mixture Development**

In enhanced oil recovery processes, beyond the separate selection of surfactant compositions and flow-modifying polymers, it is also necessary to investigate their combined behavior. Based on previous tests, I examined the changes in viscosity as a function of shear rate for a 15 g/L aqueous solution of a surfactant composition prepared from a 70/30 m/m% mixture of KOMAD-711 (anionic) and KOMAD-710 (nonionic) surfactants. To this surfactant composition, I added 25 m/m% sodium lauryl ether sulfate (anionic surfactant), and in the formation water solution, I used flow-modifying polymers with different molecular weights at a concentration of 1 g/L.

- a) *When the surfactant composition of KOMAD-711 and KOMAD-710 is used together with a flow-modifying polymer in RV-(6) formation water, a positive interaction is observed between the surfactant composition and the polymer in terms of viscosity in the shear rate range of 1–1000 1/s at 25 °C.*
- b) *By adding 25 m/m% sodium lauryl ether sulfate to the surfactant composition of KOMAD-711 and KOMAD-710, the viscosity of the surfactant solution in formation water can be increased.*
- c) *A favorable interaction between the surfactant composition (consisting of KOMAD-710, KOMAD-711, and sodium lauryl ether sulfate) and the flow-modifying polymer occurs only within a specific part of the tested shear rate range.*

## 11 Irodalomjegyzék

- [1] United Nations, Department of Economic and Social Affairs, Population Division (2022). *World Population Prospects 2022, Online Edition*. (Megtekintve: 2025.01.12.)
- [2] United Nations Department of Economic and Social Affairs, Population Division (2024). *World Population Prospects 2024: Summary of Results* (UN DESA/POP/2024/TR/NO. 9)
- [3] UN Development Programme. [September 28, 2023]. *Table 2: Trends in the Human Development Index, 1990-2021'* [Online]. Available: [https://hdr.undp.org/sites/default/files/2021-22\\_HDR/HDR21-22\\_Statistical\\_Annex\\_HDI\\_Trends\\_Table.xlsx](https://hdr.undp.org/sites/default/files/2021-22_HDR/HDR21-22_Statistical_Annex_HDI_Trends_Table.xlsx) (Megtekintve: 2025.01.12.)
- [4] Martinez, D. M., & Ebenhack, B. W. (2008). Understanding the role of energy consumption in human development through the use of saturation phenomena. *Energy policy*, 36(4), 1430-1435.
- [5] Energy Institute - Statistical Review of World Energy (2023); Smil (2017) – with major processing by Our World in Data. “Primary energy from other renewables” [dataset]. Energy Institute, “Statistical Review of World Energy”; Smil, “Energy Transitions: Global and National Perspectives” [original data]. <https://ourworldindata.org/energy-mix> (Megtekintve: 2025.01.12.)
- [6] U.S. Energy Information Administration, <https://www.eia.gov/international/data/world> (Letöltve: 2023.02.13.)
- [7] McGlade, C., Sondak, G., & Han, M. (2018). Whatever happened to enhanced oil recovery?. IEA, Paris [Online] <https://www.iea.org/commentaries/whatever-happened-to-enhanced-oil-recovery> (Megtekintve: 2025.01.12.)
- [8] Pogaku, R., Mohd Fuat, N. H., Sakar, S., Cha, Z. W., Musa, N., Awang Tajudin, D. N. A., & Morris, L. O. (2018). Polymer flooding and its combinations with other chemical injection methods in enhanced oil recovery. *Polymer Bulletin*, 75, 1753-1774.
- [9] Saravanan, S., & Keerthana, S. (2017). Floquet instability of gravity-modulated salt fingering in a porous medium. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 56(10), 2851-2864.
- [10] Grassia, P., Torres-Ulloa, C., Berres, S., Mas-Hernández, E., & Shokri, N. (2016). Foam front propagation in anisotropic oil reservoirs. *The European Physical Journal E*, 39, 1-18.
- [11] Höök, M., Davidsson, S., Johansson, S., & Tang, X. (2014). Decline and depletion rates of oil production: a comprehensive investigation. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 372(2006), 20120448.

- [12] Davarpanah, A., & Mirshekari, B. (2018). Experimental study and field application of appropriate selective calculation methods in gas lift design. *Petroleum Research*, 3(3), 239-247.
- [13] Haq, B., Liu, J., Liu, K., & Al Shehri, D. (2020). The role of biodegradable surfactant in microbial enhanced oil recovery. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 189, 106688.
- [14] Blunt, M., Fayers, F. J., & Orr Jr, F. M. (1993). Carbon dioxide in enhanced oil recovery. *Energy conversion and management*, 34(9-11), 1197-1204.
- [15] Massarweh, O., & Abushaikha, A. S. (2020). The use of surfactants in enhanced oil recovery: A review of recent advances. *Energy Reports*, 6, 3150-3178.
- [16] Alvarado, V., & Manrique, E. (2010). Enhanced oil recovery: an update review. *Energies*, 3(9), 1529-1575.
- [17] Mandal, A. (2015). *Chemical Flooding Methods for Enhanced Oil Recovery*. CRC Press.
- [18] Larson, R. G. (1982). *The Structure and Rheology of Complex Fluids*. Oxford University Press.
- [19] Green, D. W., & Willhite, G. P. (1998). *Enhanced Oil Recovery*. Richardson, TX: Society of Petroleum Engineers.
- [20] Lake, L. W. (1989). *Enhanced Oil Recovery*. Englewood Cliffs, NJ: Prentice Hall.
- [21] Sheng, J. J. (2011). *Modern Chemical Enhanced Oil Recovery: Theory and Practice*. Burlington, MA: Gulf Professional Publishing.
- [22] Fakher, S., Abdelaal, H., Elgahawy, Y., & Imqam, A. (2019). A characterization of different alkali chemical agents for alkaline flooding enhanced oil recovery operations: an experimental investigation. *SN Applied Sciences*, 1, 1-11.
- [23] Agi, A., Junin, R., Gbonhinbor, J., & Onyekonwu, M. (2018). Natural polymer flow behaviour in porous media for enhanced oil recovery applications: a review. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 8(4), 1349-1362.
- [24] Olayiwola, S. O., & Dejam, M. (2019). A comprehensive review on interaction of nanoparticles with low salinity water and surfactant for enhanced oil recovery in sandstone and carbonate reservoirs. *Fuel*, 241, 1045-1057.
- [25] Teletzke, G. F., Wattenbarger, R. C., & Wilkinson, J. R. (2010). Enhanced oil recovery pilot testing best practices. *SPE Reservoir Evaluation & Engineering*, 13(01), 143-154.
- [26] Lu, J., Liyanage, P. J., Solairaj, S., Adkins, S., Arachchilage, G. P., Kim, D. H., Britton, C., Weerasooriya, U., & Pope, G. A. (2014). New surfactant developments for chemical enhanced oil recovery. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 120, 94-101.
- [27] Hartono, A. D., Hakiki, F., Syihab, Z., Ambia, F., Yasutra, A., Sutopo, S., Efendi, M., Sitompul, V. Primasari, I., & Apriandi, R. (2017, October). Revisiting EOR projects in

- indonesia through integrated study: EOR screening, predictive model, and optimisation. In *SPE Asia Pacific Oil and Gas Conference and Exhibition* (p. D012S036R029). SPE.
- [28] Hite, J. R., Avasthi, S. M., & Bondor, P. L. (2004, November). Planning EOR projects. In *SPE International Oil Conference and Exhibition in Mexico* (pp. SPE-92006). SPE.
- [29] Nagy, R., Hartyányi, M., Bejczy, R., Bartha, L., & Puskás, S. (2025). Recent aspects of chemical enhanced oil recovery. *Chemical Papers*, 1-22.
- [30] Pal, M., Saxena, P., Rohilla, N., Katiyar, A., Rozowski, P., & Knight, T. (2021, April). Successful wettability alteration pilot in offshore reservoir: Pilot planning, execution, monitoring and interpretation. In *IOR 2021* (Vol. 2021, No. 1, pp. 1-19). European Association of Geoscientists & Engineers.
- [31] Pal, M., Tarsauliya, G., Patil, P., Rohilla, N., Mounzer, H., Bacaud, B., ... & Rozowski, P. (2019, April). Dreaming Big “Surfactant Injection in a Giant Offshore Carbonate Field”, From Successful Injection Trials to Pilot Design and Implementation. In *IOR 2019–20th European Symposium on Improved Oil Recovery* (Vol. 2019, No. 1, pp. 1-22). European Association of Geoscientists & Engineers.
- [32] Katiyar\*, A., Patil, P. D., Rohilla, N., Rozowski, P., Evans, J., Bozeman, T., & Nguyen, Q. (2019, October). Industry-first hydrocarbon-foam EOR pilot in an unconventional reservoir: design, implementation, and performance analysis. In *Unconventional Resources Technology Conference, Denver, Colorado, 22-24 July 2019* (pp. 233-255). Unconventional Resources Technology Conference (URTeC); Society of Exploration Geophysicists.
- [33] Liang, T., Zhao, X., Yuan, S., Zhu, J., Liang, X., Li, X., & Zhou, F. (2021). Surfactant-EOR in tight oil reservoirs: Current status and a systematic surfactant screening method with field experiments. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 196, 108097.
- [34] Varfolomeev, M. A., Ziniukov, R. A., Yuan, C., Khairtdinov, R. K., Sitnov, S. A., Sudakov, V. A., Zhdanov, M. V., Mustafin, A. Z., Usmanov, S. A., Sattarov, A. I., & Glukhov, M. S. (2020, October). Optimization of carbonate heavy oil reservoir development using surfactant flooding: From laboratory screening to pilot test. In *SPE Russian Petroleum Technology Conference* (p. D033S013R006). SPE.
- [35] Pancharoen, M., Kiravanich, P., Laochamroonvorapongse, R., Nopichai, S., Kulthamrong, T., & Sardsangjun, P. (2020, October). Spotlights of the Lessons Learned from Thap Raet West EOR Pilot. In *Offshore Technology Conference Asia* (p. D031S029R003). OTC.
- [36] Li, Y., Zhang, W., Shen, Z., Jin, J., Su, Z., Yao, F., ... & Sha, O. (2021). Pilot test of surfactant/polymer flood with mixtures of anionic/cationic surfactants for high-temperature low-permeability sandstone reservoir. *SPE Reservoir Evaluation & Engineering*, 24(04), 889-900.
- [37] Zhu, H., Song, M., Zuo, Q., & Zhang, H. (2021). Optimization Selection Research of Chemical EOR Pilot Project Site for Umm Niqqa Oilfield in Kuwait. In *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* (Vol. 631, No. 1, p. 012068). IOP Publishing.

- [38] Khanifar, A., & Abdul Manap, A. A. (2023, January). Single Well Chemical Tracer Application for Chemical EOR Pilot Project: Principles and Best Practices. In *SPE Reservoir Characterization and Simulation Conference and Exhibition*. OnePetro.
- [39] Hoy, M., Knauhs, P., Langbauer, C., Pratscher, H. P., Cimitoglu, T., Marschall, C., Puls, C., & Hurch, S. (2020, November). Artificial Lift Selection and Testing for an EOR Redevelopment Project—Lessons Learned from Field Pilots, Laboratory and Pump Test Facilities. In *SPE Artificial Lift Conference and Exhibition-Americas*. OnePetro.
- [40] Puskás, S., Ördög, T., Törő, M., Kálmán, G., Nagy, R., Bartha, L., ... & Szentes, G. (2021, April). Advanced Surfactant-Polymer EOR Pilot in Algyó Field, Hungary; Experiences and Lessons Learned. In *IOR 2021* (Vol. 2021, No. 1, pp. 1-16). European Association of Geoscientists & Engineers.
- [41] Massarweh, O., & Abushaikha, A. S. (2020). The use of surfactants in enhanced oil recovery: A review of recent advances. *Energy Reports*, 6, 3150-3178.
- [42] Cong, Y., Zhang, W., Liu, C., & Huang, F. (2020). Composition and oil-water interfacial tension studies in different vegetable oils. *Food Biophysics*, 15, 229-239.
- [43] Hosseininoosheri, P., Lashgari, H. R., & Sepehrnoori, K. (2016). A novel method to model and characterize in-situ bio-surfactant production in microbial enhanced oil recovery. *Fuel*, 183, 501-511.
- [44] Jing, W., Huiqing, L., Genbao, Q., Yongcan, P., & Yang, G. (2019). Investigations on spontaneous imbibition and the influencing factors in tight oil reservoirs. *Fuel*, 236, 755-768.
- [45] Khaleel, O., Teklu, T. W., Alameri, W., Abass, H., & Kazemi, H. (2019). Wettability alteration of carbonate reservoir cores—laboratory evaluation using complementary techniques. *SPE Reservoir Evaluation & Engineering*, 22(03), 911-922.
- [46] Schön, J. H. (2015). Pore space properties. In *Developments in petroleum science* (Vol. 65, pp. 21-84). Elsevier.
- [47] Wang, J., Xiao, L., Liao, G., Zhang, Y., Guo, L., Arns, C. H., & Sun, Z. (2018). Theoretical investigation of heterogeneous wettability in porous media using NMR. *Scientific reports*, 8(1), 13450.
- [48] Yang, J., & Zhou, Y. (2020). An automatic in situ contact angle determination based on level set method. *Water Resources Research*, 56(7), e2020WR027107.
- [49] Farajzadeh, R., Bertin, H., & Rossen, W. R. (2020). Editorial to the special issue: foam in porous media for petroleum and environmental engineering—experience sharing. *Transport in Porous Media*, 131, 1-3.
- [50] Samimi, F., Sakhaei, Z., & Riazi, M. (2020). Impact of pertinent parameters on foam behavior in the entrance region of porous media: mathematical modeling. *Petroleum Science*, 17, 1669-1682.

- [51] Zhao, J., & Torabi, F. (2020). Experimental investigation and modelling of CO<sub>2</sub>-foam flow in heavy oil systems. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 98(1), 147-157.
- [52] Bryan, J., & Kantzas, A. (2009). Potential for alkali-surfactant flooding in heavy oil reservoirs through oil-in-water emulsification. *Journal of Canadian Petroleum Technology*, 48(02), 37-46.
- [53] Li, Z., Xu, D., Yuan, Y., Wu, H., Hou, J., Kang, W., & Bai, B. (2020). Advances of spontaneous emulsification and its important applications in enhanced oil recovery process. *Advances in colloid and interface science*, 277, 102119.
- [54] Mehranfar, A., & Ghazanfari, M. H. (2014). Investigation of the microscopic displacement mechanisms and macroscopic behavior of alkaline flooding at different wettability conditions in shaly glass micromodels. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 122, 595-615.
- [55] Shi, S., Wang, Y., Wang, L., Jin, Y., Wang, T., & Wang, J. (2015). Potential of spontaneous emulsification flooding for enhancing oil recovery in high-temperature and high-salinity oil reservoir. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 36(5), 660-669.
- [56] Türksoy, U., & Bağcı, S. (2000). Improved oil recovery using alkaline solutions in limestone medium. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 26(1-4), 105-119.
- [57] Kamal, M. S., Hussein, I. A., & Sultan, A. S. (2017). Review on surfactant flooding: phase behavior, retention, IFT, and field applications. *Energy & fuels*, 31(8), 7701-7720.
- [58] Ma, K., Cui, L., Dong, Y., Wang, T., Da, C., Hirasaki, G. J., & Biswal, S. L. (2013). Adsorption of cationic and anionic surfactants on natural and synthetic carbonate materials. *Journal of colloid and interface science*, 408, 164-172.
- [59] Abrahamsen, A. (2012). *Applying Chemical EOR on the Norne Field C-Segment* (Master's thesis, Institutt for petroleumsteknologi og anvendt geofysikk).
- [60] Fuseni, A., Han, M., & Al-Mobith, A. (2013, May). Phase behavior and interfacial tension properties of an amphoteric surfactant for EOR application. In *SPE Kingdom of Saudi Arabia Annual Technical Symposium and Exhibition* (pp. SPE-168104). SPE.
- [61] Lv, W., Bazin, B., Ma, D., Liu, Q., Han, D., & Wu, K. (2011). Static and dynamic adsorption of anionic and amphoteric surfactants with and without the presence of alkali. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 77(2), 209-218.
- [62] Kamal, M. S. (2016). A review of gemini surfactants: potential application in enhanced oil recovery. *Journal of Surfactants and Detergents*, 19(2), 223-236.
- [63] Pal, N., Hoteit, H., & Mandal, A. (2021). Structural aspects, mechanisms and emerging prospects of Gemini surfactant-based alternative Enhanced Oil Recovery technology: A review. *Journal of Molecular Liquids*, 339, 116811.

- [64] Dwarakanath, V., Chaturvedi, T., Jackson, A. C., Malik, T., Siregar, A., & Zhao, P. (2008, April). Using co-solvents to provide gradients and improve oil recovery during chemical flooding in a light oil reservoir. In *SPE Improved Oil Recovery Conference?* (pp. SPE-113965). SPE.
- [65] Puig, J. E., Scriven, L. E., Davis, H. T., & Miller, W. G. (1988). Roles of co-surfactant and co-solvent in surfactant waterflooding. *Chemical Engineering Communications*, 65(1), 169-185.
- [66] Sahni, V., Dean, R. M., Britton, C., Kim, D. H., Weerasooriya, U., & Pope, G. A. (2010, April). The role of co-solvents and co-surfactants in making chemical floods robust. In *SPE Improved Oil Recovery Conference?* (pp. SPE-130007). Spe.
- [67] Blevins, T. R., Aseltine, R. J., & Kirk, R. S. (1969). Analysis of a steam drive project, Inglewood Field, California. *Journal of Petroleum Technology*, 21(09), 1141-1150.
- [68] Sorbie, K. S. (2013). *Polymer-improved oil recovery*. Springer Science & Business Media.
- [69] Moritis, G. (1990). CO sub 2 and HC injection lead EOR production increase. *Oil and Gas Journal;(USA)*, 88(17).
- [70] Moritis, G. (1996). New technology, improved economics boost EOR hopes. *Oil and Gas Journal*, 94(16).
- [71] Blevins, T. R., Aseltine, R. J., & Kirk, R. S. (1969). Analysis of a steam drive project, Inglewood Field, California. *Journal of Petroleum Technology*, 21(09), 1141-1150.
- [72] Thomas, A., Gaillard, N., & Favero, C. (2012). Some key features to consider when studying acrylamide-based polymers for chemical enhanced oil recovery. *Oil & Gas Science and Technology–Revue d'IFP Energies nouvelles*, 67(6), 887-902.
- [73] Abidin, A. Z., Puspasari, T., & Nugroho, W. A. (2012). Polymers for enhanced oil recovery technology. *Procedia Chemistry*, 4, 11-16.
- [74] Sastry, N. V., Dave, P. N., & Valand, M. K. (1999). Dilute solution behaviour of polyacrylamides in aqueous media. *European polymer journal*, 35(3), 517-525.
- [75] Gbadamosi, A., Patil, S., Kamal, M. S., Adewunmi, A. A., Yusuff, A. S., Agi, A., & Oseh, J. (2022). Application of polymers for chemical enhanced oil recovery: a review. *Polymers*, 14(7), 1433.
- [76] Olajire, A. A. (2014). Review of ASP EOR (alkaline surfactant polymer enhanced oil recovery) technology in the petroleum industry: Prospects and challenges. *Energy*, 77, 963-982.
- [77] Skauge, A., Zamani, N., Gausdal Jacobsen, J., Shaker Shiran, B., Al-Shakry, B., & Skauge, T. (2018). Polymer flow in porous media: Relevance to enhanced oil recovery. *Colloids and Interfaces*, 2(3), 27.

- [78] Afolabi, R. O. (2015). Effect of surfactant and hydrophobe content on the rheology of poly (acrylamide-co-N-dodecylacrylamide) for potential enhanced oil recovery application. *American Journal of Polymer Science*, 5(2), 41-46.
- [79] Afolabi, R. O., Oluyemi, G. F., Officer, S., & Ugwu, J. O. (2019). Hydrophobically associating polymers for enhanced oil recovery–Part A: A review on the effects of some key reservoir conditions. *Journal of petroleum science and engineering*, 180, 681-698.
- [80] Chang, L. Y., Lansakara-P, D. S., Jang, S. H., Weerasooriya, U. P., & Pope, G. A. (2016, April). Co-solvent partitioning and retention. In *SPE Improved Oil Recovery Conference?* (pp. SPE-179676). SPE.
- [81] Bhosle, M. R., Joshi, S. A., & Bondle, G. M. (2020). An efficient contemporary multicomponent synthesis for the facile access to coumarin-fused new thiazolyl chromeno [4, 3-b] quinolones in aqueous micellar medium. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 57(1), 456-468.
- [82] Naseri, N., Ajorlou, E., Asghari, F., & Pilehvar-Soltanahmadi, Y. (2018). An update on nanoparticle-based contrast agents in medical imaging. *Artificial Cells, Nanomedicine, and Biotechnology*, 46(6), 1111-1121.
- [83] Sabahi, N., Razfar, M. R., & Hajian, M. (2017). Experimental investigation of surfactant-mixed electrolyte into electrochemical discharge machining (ECDM) process. *Journal of Materials Processing Technology*, 250, 190-202.
- [84] Glennie, A. R., Mohareb, M. M., & Palepu, R. M. (2006). Thermodynamic and related properties of alkyl cationic surfactants based on dimethyl and diethyl ethanol amines. *Journal of dispersion science and technology*, 27(5), 731-738.
- [85] Thiruvengadam, S., Murphy, M., Tan, J. S., & Miller, K. (2020). A generalized theoretical model for the relationship between critical micelle concentrations, pressure, and temperature for surfactants. *Journal of Surfactants and Detergents*, 23(2), 273-303.
- [86] Bratovcic, A., & Nazdrajic, S. (2020). Viscoelastic behavior of synthesized liquid soaps and surface activity properties of surfactants. *Journal of Surfactants and Detergents*, 23(6), 1135-1143.
- [87] Harutyunyan, L. R., & Harutyunyan, R. S. (2019). Effect of amino acids on micellization and micellar parameters of anionic surfactant alpha olefin sulfonate C14–C16 in aqueous solutions: surface tension, conductometric, volumetric, and fluorescence studies. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 64(2), 640-650.
- [88] Suzuki, H. (1970). Determination of critical micelle concentration of surfactant by ultraviolet absorption spectra. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 47(8), 273-277.
- [89] Nesměrák, K., & Němcová, I. (2006). Determination of critical micelle concentration by electrochemical means. *Analytical letters*, 39(6), 1023-1040.

- [90] Haq, B., Liu, J., Liu, K., & Al Shehri, D. (2020). The role of biodegradable surfactant in microbial enhanced oil recovery. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 189, 106688.
- [91] Liu, J., Liu, Z., Yuan, T., Wang, C., Gao, R., Hu, G., ... & Zhao, J. (2020). Synthesis and properties of zwitterionic gemini surfactants for enhancing oil recovery. *Journal of Molecular Liquids*, 311, 113179.
- [92] Nazrul Islam, M., Sharker, K. K., & Sarker, K. C. (2015). Salt-induced modulation of the Krafft temperature and critical micelle concentration of benzyldimethylhexadecylammonium chloride. *Journal of Surfactants and Detergents*, 18, 651-659.
- [93] Roy, J. C., Islam, M. N., & Aktaruzzaman, G. (2014). The effect of NaCl on the Krafft temperature and related behavior of cetyltrimethylammonium bromide in aqueous solution. *Journal of Surfactants and Detergents*, 17, 231-242.
- [94] Makavipour, F., Pashley, R. M., & Rahman, A. M. (2019). Low-Level Arsenic Removal from Drinking Water. *Global Challenges*, 3(3), 1700047.
- [95] Aktar, S., Saha, M., Mahbub, S., Halim, M. A., Rub, M. A., Hoque, M. A., Islam, D. M. S., Kumar, D., Alghamdi, Y. G., & Asiri, A. M. (2020). Influence of polyethylene glycol on the aggregation/clouding phenomena of cationic and non-ionic surfactants in attendance of electrolytes (NaCl & Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>): an experimental and theoretical analysis. *Journal of Molecular Liquids*, 306, 112880.
- [96] Khattab, A., Mohamed, M., & Basalious, E. B. (2020). Design of self-nanoemulsifying system to enhance absorption and bioavailability of poorly permeable Aliskiren hemifumarate. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 57, 101646.
- [97] Kachangoon, R., Vichapong, J., Santaladchaiyakit, Y., & Srijaranai, S. (2020). Cloud-point extraction coupled to in-situ metathesis reaction of deep eutectic solvents for preconcentration and liquid chromatographic analysis of neonicotinoid insecticide residues in water, soil and urine samples. *Microchemical Journal*, 152, 104377.
- [98] Pan, T., Wang, R., Xiao, K., Ye, W., Dong, W., & Xu, M. (2019). Continuous degradation of phenanthrene in cloud point system by reuse of *Sphingomonas polyaromaticivorans* cells. *AMB Express*, 9, 1-8.
- [99] Kondo, S., Shiohara, M., Maruyama, K., Fukaya, K., Yamada, K., Ogawa, S., & Saito, S. (2007, June). Effect of the hydrophilic-lipophilic balance (HLB) of surfactants included in the post-CMP cleaning chemicals on porous SiOC direct CMP. In *2007 IEEE International Interconnect Technology Conference* (pp. 172-174). IEEE.
- [100] Reham, S. S., Masjuki, H. H., Kalam, M. A., Shancita, I., Fattah, I. R., & Ruhul, A. M. (2015). Study on stability, fuel properties, engine combustion, performance and emission characteristics of biofuel emulsion. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 52, 1566-1579.
- [101] Sheng, J. J. (2010). *Modern chemical enhanced oil recovery: theory and practice*. Gulf Professional Publishing.

- [102] Griffin, W. C. (1949). Classification of surface-active agents by " HLB". *J. Soc. Cosmet. Chem.*, 1, 311-325.
- [103] Griffin, W. C. (1954). Calculation of HLB values of non-ionic surfactants. *J. Soc. Cosmet. Chem.*, 5, 249-256.
- [104] Davies, J. T. (1957). A quantitative kinetic theory of emulsion type, I. Physical chemistry of the emulsifying agent. In *Gas/Liquid and Liquid/Liquid Interface. Proceedings of the International Congress of Surface Activity* (Vol. 1, pp. 426-438). Citeseer.
- [105] Das, A., Nguyen, N., & Nguyen, Q. P. (2020). Low tension gas flooding for secondary oil recovery in low-permeability, high-salinity reservoirs. *Fuel*, 264, 116601.
- [106] Sarmah, S., Gogoi, S. B., Xianfeng, F., & Baruah, A. A. (2020). Characterization and identification of the most appropriate nonionic surfactant for enhanced oil recovery. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 10, 115-123.
- [107] Bera, A., Ojha, K., Mandal, A., & Kumar, T. (2011). Interfacial tension and phase behavior of surfactant-brine-oil system. *Colloids and surfaces a: physicochemical and engineering aspects*, 383(1-3), 114-119.
- [108] Hamidi, H., Mohammadian, E., Rafati, R., Azdarpour, A., & Ing, J. (2015). The effect of ultrasonic waves on the phase behavior of a surfactant-brine-oil system. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 482, 27-33.
- [109] Khaledialidusti, R., Kleppe, J., & Enayatpour, S. (2017). Evaluation of surfactant flooding using interwell tracer analysis. *Journal of petroleum exploration and production technology*, 7, 853-872.
- [110] Winsor, P. A. (1948). Hydrotropy, solubilisation and related emulsification processes. *Transactions of the Faraday Society*, 44, 376-398.
- [111] Nordiyana, M. S. W., Khalil, M., Jan, B. M., Ali, B. S., & Tong, C. W. (2016). Formation and phase behavior of winsor type III *Jatropha curcas*-based microemulsion systems. *Journal of Surfactants and Detergents*, 19, 701-712.
- [112] Salleh, I. K., Misra, S., Ibrahim, J. M., & Panuganti, S. R. (2019). Micro-emulsion-based dissolver for removal of mixed scale deposition. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 9, 2635-2641.
- [113] Nguyen, T. T., Edelen, A., Neighbors, B., & Sabatini, D. A. (2010). Biocompatible lecithin-based microemulsions with rhamnolipid and sophorolipid biosurfactants: formulation and potential applications. *Journal of colloid and interface science*, 348(2), 498-504.
- [114] Salager, J. L., Antón, R. E., Sabatini, D. A., Harwell, J. H., Acosta, E. J., & Tolosa, L. I. (2005). Enhancing solubilization in microemulsions—state of the art and current trends. *Journal of surfactants and detergents*, 8(1), 3-21.
- [115] Winsor, P.A., (1954). Solvent Properties of Amphiphilic Compounds. *Butterworths Scientific Publications*.

- [116] Nguyen, T. T., Morgan, C., Poindexter, L., & Fernandez, J. (2019). Application of the hydrophilic–lipophilic deviation concept to surfactant characterization and surfactant selection for enhanced oil recovery. *Journal of Surfactants and Detergents*, 22(5), 983-999.
- [117] Witthayapanyanon, A., Harwell, J. H., & Sabatini, D. A. (2008). Hydrophilic–lipophilic deviation (HLD) method for characterizing conventional and extended surfactants. *Journal of colloid and interface science*, 325(1), 259-266.
- [118] Budhathoki, M., Hsu, T. P., Lohateeraparp, P., Roberts, B. L., Shiau, B. J., & Harwell, J. H. (2016). Design of an optimal middle phase microemulsion for ultra high saline brine using hydrophilic lipophilic deviation (HLD) method. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 488, 36-45.
- [119] Wang, J., Xiao, L., Liao, G., Zhang, Y., Guo, L., Arns, C. H., & Sun, Z. (2018). Theoretical investigation of heterogeneous wettability in porous media using NMR. *Scientific reports*, 8(1), 13450.
- [120] Salager, J. L., Morgan, J. C., Schechter, R. S., Wade, W. H., & Vasquez, E. (1979). Optimum formulation of surfactant/water/oil systems for minimum interfacial tension or phase behavior. *Society of Petroleum Engineers Journal*, 19(02), 107-115.
- [121] Bourrel, M., Salager, J. L., Schechter, R. S., & Wade, W. H. (1980). A correlation for phase behavior of nonionic surfactants. *Journal of Colloid and Interface Science*, 75(2), 451-461.
- [122] Antón, R. E., Garcés, N., & Yajure, A. (1997). A correlation for three-phase behavior of cationic surfactant-oil-water systems. *Journal of dispersion science and technology*, 18(5), 539-555.
- [123] Salager, J. L., Anton, R. E., Briceño, M. I., Choplin, L., Marquez, L., Pizzino, A., & Rodriguez, M. P. (2003). The emergence of formulation engineering in emulsion making—transferring know-how from research laboratory to plant. *Polymer international*, 52(4), 471-478.
- [124] Zulkifli, N. N., Mahmood, S. M., Akbari, S., Manap, A. A. A., Kechut, N. I., & Elrais, K. A. (2020). Evaluation of new surfactants for enhanced oil recovery applications in high-temperature reservoirs. *Journal of petroleum exploration and production technology*, 10, 283-296.
- [125] Santa, M., Alvarez-Jürgenson, G., Busch, S., Birnbrich, P., Spindler, C., & Brodt, G. (2011, July). Sustainable surfactants in enhanced oil recovery. In *SPE Asia Pacific Enhanced Oil Recovery Conference* (pp. SPE-145039). SPE.
- [126] Barnes, J. R., Van Batenburg, D. W., Faber, M. J., van Rijn, C. H., Geib, S., Van Kuijk, S. R., Regalado, D.R., King, T. E., Doll, M. L., & Pretzer, L. E. (2015, November). Quality Assurance and Control of Surfactants for Field Scale EOR Pilot Projects. In *Abu Dhabi International Petroleum Exhibition and Conference* (p. D041S072R003). SPE.

- [127] Nagy, R., Hartyányi, M., Bartha, L., & Puskas, S. (2024). Investigation of Interaction Between Viscosity-modifier Polymers and Surfactants Based on Vegetable Oil for Chemical Enhanced Oil Recovery. *Chemical Engineering Transactions*, 109, 307-312.
- [128] Kothencz, R., Nagy, R., Bartha, L., Tóth, J., & Vágó, Á. (2018). Analysis of the interaction between polymer and surfactant in aqueous solutions for chemical-enhanced oil recovery. *Particulate Science and Technology*, 36(7), 887-890.
- [129] Benkő, M., Puskás, S., & Király, Z. (2013). Application of mass spectrometry for study of the adsorption of multicomponent surfactant mixtures at the solid/solution interface. *Adsorption*, 19, 71-76.
- [130] Belhaj, A. F., Elraies, K. A., Mahmood, S. M., Zulkifli, N. N., Akbari, S., & Hussien, O. S. (2020). The effect of surfactant concentration, salinity, temperature, and pH on surfactant adsorption for chemical enhanced oil recovery: a review. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 10, 125-137.
- [131] Liu, Z., Zhao, G., Brewer, M., Lv, Q., & Sudhölter, E. J. (2021). Comprehensive review on surfactant adsorption on mineral surfaces in chemical enhanced oil recovery. *Advances in Colloid and Interface Science*, 294, 102467.
- [132] Zhang, R., & Somasundaran, P. (2006). Advances in adsorption of surfactants and their mixtures at solid/solution interfaces. *Advances in colloid and interface science*, 123, 213-229.
- [133] Mohammadi, H., Delshad, M., & Pope, G. A. (2009). Mechanistic modelling of alkaline/surfactant/polymer floods. *SPE Reservoir Evaluation & Engineering*, 12(04), 518-527.
- [134] Ko, K. M., Chon, B. H., Jang, S. B., & Jang, H. Y. (2014). Surfactant flooding characteristics of dodecyl alkyl sulfate for enhanced oil recovery. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(1), 228-233.
- [135] Johannessen, A. M., & Spildo, K. (2013). Enhanced oil recovery (EOR) by combining surfactant with low salinity injection. *Energy & Fuels*, 27(10), 5738-5749.
- [136] Morrow, N. R., & Mason, G. (2001). Recovery of oil by spontaneous imbibition. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 6(4), 321-337.
- [137] Schechter, D. S., Zhou, D., & Orr Jr, F. M. (1994). Low IFT drainage and imbibition. *Journal of Petroleum science and Engineering*, 11(4), 283-300.
- [138] Zeng, T., S. Miller, C., & Mohanty, K. (2018, April). Application of surfactants in shale chemical EOR at high temperatures. In *SPE Improved Oil Recovery Conference?* (p. D031S006R004). SPE.
- [139] Kothencz, R., Nagy, R., Bartha, L., & Vágó, Á. (2017). Improvement of the selection method of surfactants and their mixtures for chemical enhanced oil recovery. *Chemical Engineering Communications*, 204(4), 440-444.

- [140] Massarweh, O., & Abushaikha, A. S. (2023). Application of surfactants in enhancing oil recovery from tight carbonates: Physicochemical properties and core flooding experiments. *Geoenergy Science and Engineering*, 221, 211400.
- [141] Xu, D., Bai, B., Wu, H., Hou, J., Meng, Z., Sun, R., Li, Z., Lu, Y., & Kang, W. (2019). Mechanisms of imbibition enhanced oil recovery in low permeability reservoirs: Effect of IFT reduction and wettability alteration. *Fuel*, 244, 110-119.
- [142] Huh, C. (1979). Interfacial tensions and solubilizing ability of a microemulsion phase that coexists with oil and brine. *Journal of colloid and interface science*, 71(2), 408-426.
- [143] Hartyányi, M., Nagy, R., Bartha, L., & Puskás, S. (2024). Study on Emulsification Effect of Crude Oil in Brine Emulsions by Automated Demulsibility Tester. *Energies*, 17(10), 2438.
- [144] Nagy, R., Hartyányi, M., Bartha, L., & Puskás, S. (2024). Study On Surfactants Based On Vegetable Oil By Emulsification Effect. *Chemical Engineering Transactions*, 110, 133-138.
- [145] Nagy, R., Kothencz, R., Sallai, R., & Bartha, L. (2015). An improved method for the determination of HLB properties of nonionic surfactants. *International Journal of Scientific and Engineering Research*, 6(3).
- [146] Nagy, R., Sallai, R., Bartha, L., & Vágó, Á. (2015). Selection method of surfactants for chemical enhanced oil recovery. *Advances in Chemical Engineering and Science*, 5(02), 121.
- [147] Hartyányi, M., Nagy, R., Bejczy, R., Bartha, L., & Puskás, S. (2025). The Impact of Salt Concentration on the Screening of Surfactant Packages for EOR Applications. *Energy Science & Engineering*.
- [148] Hartyányi M., Nagy R., Bartha L., Puskás S., (2023), Tenzidek emulgeáló hatásának meghatározására alkalmazott módszerek összehasonlító vizsgálata, *Anyagvizsgálók lapja*, 2023/1, 13-16.
- [149] Hartyányi, M., Bejczy, R., Nagy, R., Demcsák, N., Bartha, L., & Puskás, S. (2024). An improved method for determining the water number for surfactants. *MethodsX*, 12, 102671.
- [150] Hartyányi, M., Nagy, R., Bartha, L., & Puskás, S. (2024). Investigation the Solubility of Vegetable Oil-based Nonionic Surfactants for the Petroleum Industry. *Chemical Engineering Transactions*, 110, 127-132.
- [151] Hartyányi, M., Nagy, R., Bartha, L., Puskás, S.; Kókuszszírsav-dietanolamid emulgeáló hatásának vizsgálata a keverés intenzitásának függvényében kőolaj-rétegvíz rendszer esetén; *XXVII. Nemzetközi Vegyészkonferencia* (Online); 2021.10.29.
- [152] Hartyányi, M., Nagy, R., Bartha, L., Puskás, S.; Emulgeáló képesség összehasonlító vizsgálata; *Műszaki Kémiai Nap 2021* (Veszprém; Online); 2021.04.21.

- [153] Bejczy, R., Hartyányi, M., Nagy, R., Demcsák, N., Bartha, L., Puskás, S.; Development of Determination Method for the Water Number of Srfactants; *13. International Colloid Conference* (Sitges, (Barcelona), Spanyolország); 2024.06.09-12.
- [154] Hartyányi, M., Nagy, R., Bartha, L., Puskás, S.; Kőolajipari célokra előállított tenzidkompozíciók rétegvízben való oldhatóságának vizsgálata; *XXIX. Nemzetközi Vegyészkonferencia* (Marosvásárhely, Románia); 2023.10.25-28.
- [155] Nagy, R., Hartyányi, M., Bartha, L., Puskás, S.; Investigation of stability of surfactant solution for CEOR (Chemical Enhanced Oil Recovery); *13. International Colloid Conference* (Sitges, (Barcelona), Spanyolország); 2024.06.09-12.
- [156] Hartyányi, M., Nagy, R., Bartha, L., Puskás, S.; Rheological study on surfactant packages and polymers for chemical enhanced oil recovery; *13. International Colloid Conference* (Sitges, (Barcelona), Spanyolország); 2024.06.09-12.
- [157] Nagy, R., Hartyányi, M., Bartha, L., Puskás, S.; Study on the interaction between flow-modifier polymers and surfactants mixtures in chemical enhanced oil recovery; *12th. International Colloid Conference* (Palma de Mallorca, Spanyolország); 2023.05.11-14.

## Köszönetnyilvánítás

Köszönettel tartozom témavezetőmnek Dr. Nagy Rolandnak, aki szakmai útmutatásával, építő jellegű kritikájával, bizalmával és türelmével végig segítségemre volt és támogatott a kutatómunkám és a dolgozatom elkészítése során.

Külön köszönet illeti Dr. Puskás Sándort a MOL Nyrt EOR főmérnökét, aki vállalta, hogy ipari konzulensként segíti a doktori cselekményemet. Munkájának és szakmai tapasztalatának köszönhetően közelről figyelhettem munkám gyakorlati megvalósulását az ipari alkalmazás során. Hálás vagyok, hogy részese lehettem annak az útnak, amit kollégáival az elmúlt évtizedekben fáradtságos munkával kitapostak a magyarországi EOR célú tenzidek fejlesztése területén.

Szeretném köszönetemet kifejezni Dr. Bartha László professor emeritus úrnak, aki tapasztalatával segítette munkám, tudományos közleményeim és előadásaim színvonalának emelését.

Köszönöm a MOL Ásványolaj- és Széntechnológiai Intézeti Tanszéken dolgozó kollégáknak a segítséget, amivel támogattak. Közülük is kiemelt köszönet illeti Bejczy Rebekát, akire bármikor számíthattam, ha segítségre volt szükségem.

Köszönet illeti a MOL Nyrt Laboratóriumok Szolnok munkatársait, közülük is név szerint Kálmán Gyulát, akik lehetővé tették, hogy vizsgálatokat végezzek a készülékeikkel és segítettek azok kivitelezésében és kiértékelésében.

Doktori munkám a KDP-11-3/PALY-2021 számú projekt a Kulturális és Innovációs Minisztérium Nemzeti Kutatási Fejlesztési és Innovációs Alapból nyújtott támogatásával, a KDP-2020 pályázati program finanszírozásában valósult meg. Ezúton is szeretném köszönetemet kifejezni a támogatásért. Továbbá köszönöm a MOL Nyrt-nek és az ott dolgozóknak, hogy lehetővé tették a pályázat megvalósítását.

Végezetül szeretném hálámat és köszönetemet kifejezni családomnak, feleségemnek és barátaimnak, akik mindvégig mellettem álltak, bíztattak és támogattak a nehéz időkben is.

Veszprém, 2025. 04. 03.

.....  
Hartyányi Máté