

Nghiên cứu sử dụng tổ hợp chất hoạt động bề mặt trong bơm ép tăng cường thu hồi dầu cho đối tượng cát kết tầng Miocen mở Bạch Hổ

ThS. Trịnh Thanh Sơn, TS. Phan Văn Đoàn
ThS. Bùi Thị Hương, CN. Cù Thị Việt Nga, ThS. Phan Vũ Anh
Viện Dầu khí Việt Nam

Tóm tắt

Bài báo trình bày một số kết quả nghiên cứu về việc sử dụng tổ hợp chất hoạt động bề mặt trong bơm ép tăng cường thu hồi dầu. Một số đặc tính của các chất hoạt động bề mặt như: sức căng bề mặt, nồng độ tạo micell, tính chịu nhiệt, khả năng bị hấp phụ trong đá chứa đã được khảo sát. Kết quả thử nghiệm đẩy dầu trên mô hình mẫu lõi bằng tổ hợp chất hoạt động bề mặt tối ưu cho hệ số thu hồi dầu trung bình là 7,56%. Các kết quả nghiên cứu cho thấy, tiềm năng ứng dụng phương pháp bơm ép hệ chất hoạt động bề mặt cho tăng cường thu hồi dầu tầng Miocen mở Bạch Hổ rất khả quan.

1. Mở đầu

Hiện nay, trong bối cảnh sản lượng dầu khai thác đang sụt giảm thì việc áp dụng các phương pháp tăng cường thu hồi dầu là rất cần thiết. Có nhiều phương pháp tăng cường thu hồi dầu như: phương pháp nhiệt, phương pháp đẩy hòa trộn và các phương pháp hóa học. Các phương pháp hóa học bao gồm: bơm ép polymer, chất hoạt động bề mặt (dung dịch micell/polymer, vi nhũ tương), bơm ép kiềm... Trong số này, phương pháp bơm ép các chất hoạt động bề mặt đang được sử dụng rộng rãi [3]. Cơ sở hóa lý của việc tăng thu hồi dầu bằng phương pháp bơm ép chất hoạt động bề mặt gồm:

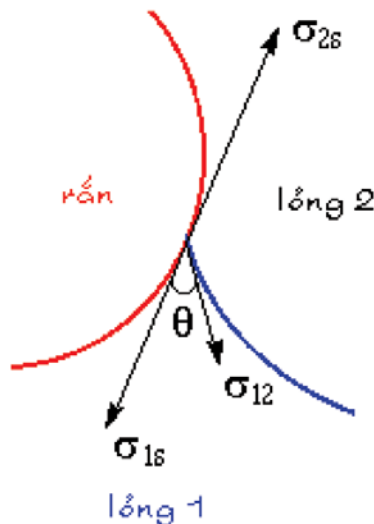
1.1. Cải thiện tính dính ướt của đá chứa

Lớp đá cát chứa dầu mỏ là một hệ thống rỗng xốp tạo bởi các mao mạch thông với nhau theo không gian ba chiều. Tỷ lệ thể tích rỗng so với thể tích toàn bộ khung được gọi là độ rỗng. Độ rỗng phụ thuộc vào cấu trúc địa chất của mỏ và thường nằm trong khoảng 10 - 30%. Lỗ rỗng chứa dầu và nước vỉa. Trong trường hợp chung, tính thấm ướt của nước (1 - lỏng 1) và dầu (2 - lỏng 2) đối với vỉa (s - rắn) phụ thuộc vào sức căng bề mặt phân cách σ giữa ba pha 1/s, 2/s (Hình 1).

$$\sigma_{1s} + \sigma_{12} \cos\theta = \sigma_{2s} \tag{1}$$

$$\text{Từ (1) suy ra: } \cos\theta = (\sigma_{2s} - \sigma_{1s}) / \sigma_{12} \tag{2}$$

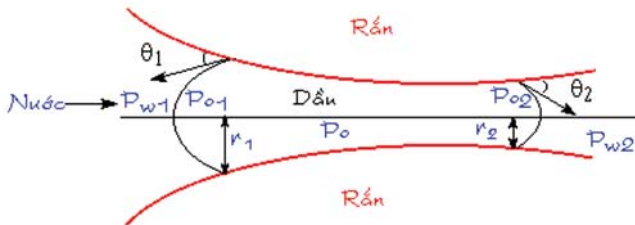
Ở phương trình này, giá trị của σ_{1s} và σ_{2s} không xác định được. Vì vậy, mối tương quan giữa sức căng bề mặt σ_{1s} và σ_{2s} được thông qua góc θ (góc thấm ướt) để đánh giá độ thấm ướt chất lỏng của bề mặt rắn. Khi $\theta < 90^\circ$, pha 1 (pha nước) thấm ướt bề mặt rắn hơn chất lỏng 2 (pha dầu). Khi $\theta > 90^\circ$, bề mặt pha rắn có độ thấm ướt trung bình. Theo giá trị góc θ và một số thông số khác chúng ta có thể chẩn đoán được chất lượng của nước, khả năng rửa và khả năng đẩy dầu của chúng [7].



Hình 1. Sự tiếp xúc ba pha rắn - lỏng 1 (nước) - lỏng 2 (dầu)

1.2. Cải thiện sức căng bề mặt giữa hai pha dầu - nước

Dầu bị giữ lại trong mao mạch là do lực mao dẫn (Hình 2).



Hình 2. Mô hình một giọt dầu ở trong mao mạch hình cổ chai

Muốn cho dầu chảy qua mao mạch, cần tạo một hiệu áp suất. Giả thiết phải đẩy một giọt dầu đi qua một mao mạch hình cổ chai theo chiều mũi tên (Hình 2). Viết phương trình Laplace cho phía đầu vào 1 và đầu ra 2 ta có:

$$P_{o1} - P_{w1} = 2\sigma/r_1 \text{ và } P_{o2} - P_{w2} = 2\sigma/r_2 \quad (3)$$

Giọt dầu chỉ có thể chảy qua cổ chai nếu P_{o2} nhỏ hơn P_{o1} . Điều này có nghĩa là giọt dầu càng dễ chảy nếu σ càng bé. Việc sử dụng chất hoạt động bề mặt trong khai thác dầu chính là nhằm giảm sức căng σ của bề mặt phân cách dầu nước.

$$P_{w1} - P_{w2} > 2\sigma (1/r_2 - 1/r_1) \quad (4)$$

Hệ thức (4) là cơ sở khoa học của việc bơm chất lỏng đẩy dầu (displacing fluid), ví dụ: nước vào trong mỏ để thắng lực mao dẫn và đẩy dầu ra khỏi hệ thống mao mạch tới đáy giếng khai thác. Nếu trong chất lỏng đẩy dầu có thêm chất hoạt động bề mặt để giảm σ thì quá trình càng thuận lợi.

1.3. Gia tăng chỉ số mao dẫn để đẩy dầu

Khi dùng một chất lỏng đẩy dầu, độ nhớt của nó phải đủ lớn mới có thể đẩy dầu hiệu quả. Có thể nói, độ nhớt η và tốc độ v của chất lỏng đẩy biểu thị lực đẩy dầu ra, còn sức căng bề mặt σ lỏng biểu hiện lực cản giữ dầu lại trong mao mạch.

Tỷ số:
$$N_c = \frac{\eta v}{\sigma} \quad (5)$$

là một số không thứ nguyên được gọi là chỉ số mao dẫn (capillary number). Thực nghiệm cho thấy chỉ số N_c càng cao thì dầu bị giữ lại trong mao mạch càng ít.

Hình 3 trình bày mối quan hệ giữa chỉ số mao dẫn N_c và % dầu dư bão hòa (SOR). Để có được hệ số thu hồi dầu cao thì N_c phải đạt được giá trị lớn, cỡ $10^{-4} - 10^{-3}$ nếu dầu không thấm ướt bề mặt và N_c càng phải lớn hơn nữa nếu

dầu thấm ướt bề mặt. Muốn có N_c cao thì η phải lớn. Đó chính là lý do sử dụng dung dịch các chất cao phân tử làm tác nhân đẩy dầu (polymer flooding).

Vi khả năng tăng η và v chỉ có giới hạn do đó biện pháp chủ yếu để tăng N_c là làm giảm σ . Đây chính là lý do sử dụng chất hoạt động bề mặt. Nếu bơm nước xuống mỏ làm chất lỏng đẩy dầu thì $N_c \sim 10^{-6}$. Để làm đáng kể tỷ lệ dầu bị giữ lại, phải tăng N_c lên 3 - 4 cấp. Để đạt được mục tiêu này, người ta thường sử dụng kết hợp chất cao phân tử và chất hoạt động bề mặt. Với chất hoạt động bề mặt thích hợp, có thể giảm σ từ 20 - 30 dyn/cm xuống còn $10^{-3} - 10^{-4}$ dyn/cm (sức căng bề mặt siêu thấp) [9 - 11]. Như vậy, khi chỉ số mao dẫn tăng, % SOR sẽ giảm và có một chỉ số mao dẫn tới hạn cho tất cả các môi trường rỗng.

Có thể khái quát nguyên lý đẩy dầu trên dưới một dạng khác.

Nếu gọi hệ số thu hồi dầu là η , ta có hệ thức:

$$\eta = \eta_s \eta_d \eta_c$$

Trong đó, η_s : hệ số quét, η_d : hệ số đẩy, η_c : hệ số tiếp xúc.

Hệ số quét η_s sẽ tăng khi giảm độ linh động M (mobility ratio). M là tỷ số giữa độ linh động của chất lỏng đẩy và độ linh động của dầu.

Có thể làm tăng hệ số đẩy η_d bằng cách tăng đặc tính thấm ướt của lưu thể đẩy đối với bề mặt của các kênh rỗng và làm giảm sức căng bề mặt giữa pha dầu và pha nước.

Để giải quyết vấn đề trên, phụ thuộc vào tính chất hóa lý của vỉa, có thể sử dụng đơn lẻ hoặc phối hợp các phương pháp công nghệ khác nhau như bơm chất hoạt động bề mặt, bơm polymer, kiềm, bơm các chất hòa tan dầu, khí, bơm nhũ tương hydrocarbon...[4, 5]

2. Nguyên liệu và phương pháp nghiên cứu

- Chất hoạt động bề mặt: Emal 270 N (Sodium lauryl ether sulphate 70%, 3EO - Kao Corporation), AOS 1214 (Alpha Olephin Sulphonate), Petrostep SB (Cocamidopropyl Sulphobetain) - Stepan Company và Tergitol - NP9 - Dowchemical Company.

- Dung môi: Butanol, Ethylenglycol Mono Butyl Ether.

- Dầu thô chạy mô hình vỉa: dầu Bạch Hổ, tầng Miocen - giếng 815.

- Xác định CMC (nồng độ tới hạn tạo micell): nồng độ tới hạn tạo micell được xác định bằng phương pháp

đo sức căng bề mặt của dung dịch chất hoạt động bề mặt tại các nồng độ khác nhau, qua đó xác định điểm nhảy của sức căng bề mặt và tính toán CMC.

- Xác định sức căng bề mặt của chất hoạt động bề mặt theo hai phương pháp: phương pháp vòng Do Nuy trên máy Radian seri 300 và phương pháp giọt treo trên máy DCA (dùng cho đo sức căng ở nhiệt độ cao).

- Xác định tính dính ướt của bề mặt đá theo phương pháp đo góc tiếp xúc trên hệ thống máy KRUISS G10.

- Xác định trạng thái pha của dung dịch chất hoạt động bề mặt và dầu vỉa [2, 15].

- Xác định hệ số đẩy dầu: thực hiện trên mô hình vỉa.

Hệ số đẩy dầu tương đối được tính theo công thức:

$$n = (V_2 - V_1) / V_1 \times 100$$

Trong đó:

V_2 : thể tích dầu cộng dồn thu được sau khi đẩy dầu bằng chất hoạt động bề mặt và sau đó đẩy bằng nước cho đến khi không xuất hiện dầu.

V_1 : thể tích dầu cộng dồn thu được khi đẩy dầu bằng nước (giai đoạn trước khi đẩy dầu bằng chất hoạt động bề mặt).

3. Kết quả nghiên cứu và thảo luận

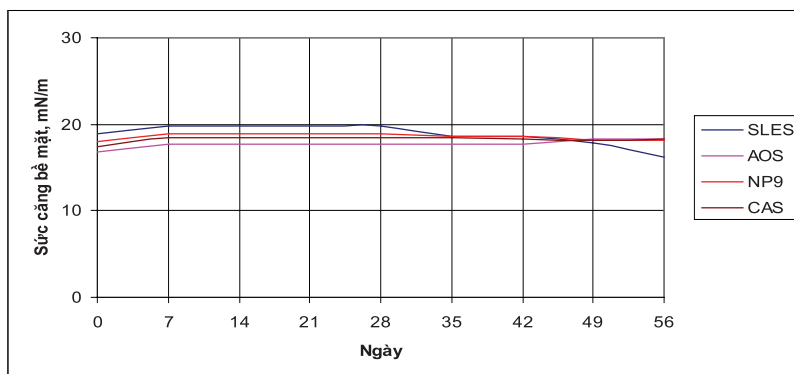
3.1. Ảnh hưởng của nhiệt độ lên hoạt tính của các chất hoạt động bề mặt

Trong môi trường nhiệt độ cao, các chất hoạt động bề mặt thường bị mất hoạt tính do phân hủy nhiệt, bị kết tủa bởi các ion kim loại [16]. Do vậy, để có thể sử dụng các chất hoạt động bề mặt cho bơm ép cần thiết phải khảo sát độ bền nhiệt của chúng. Một trong các thông số khảo sát là sức căng bề mặt và nồng độ tới hạn tạo micell trong dung dịch và khả năng tạo nhũ với hydrocarbon. Các thí nghiệm được tiến hành ở 2 dải nhiệt độ 90°C và 130°C.

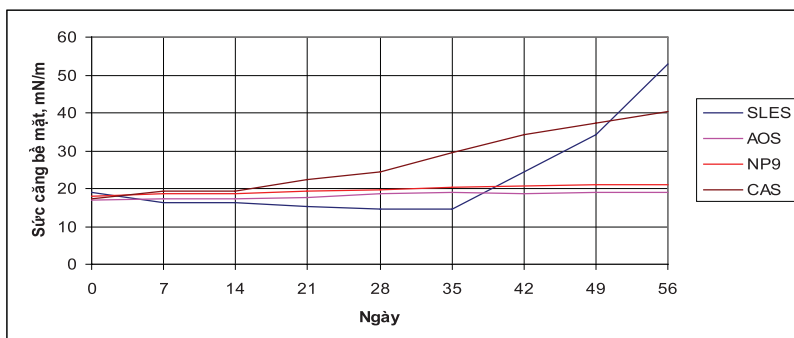
Kết quả thử nghiệm tại 90° cho thấy sức căng bề mặt của các chất hoạt động bề mặt không thay đổi nhiều và thấp hơn sức căng bề mặt của nước biển sau 56 ngày thử nghiệm. Các chất AOS, NP9, CAS có sức căng bề mặt tăng nhẹ so với trước khi thử nghiệm dưới 10%. Riêng SLES, sức căng bề

mặt có xu hướng giảm về cuối, trái ngược với độ đục (tăng lên). Điều này có thể giải thích do việc thủy phân liên kết kỵ nước làm tính tan giảm đi nhưng lại hình thành vi nhũ tương (của phần tan ít trong nước - thân dầu và phần hoạt tính còn lại - thân nước). Hệ vi nhũ này có sức căng bề mặt thấp hơn dung dịch ban đầu [13].

Kết quả thí nghiệm cho thấy mức độ biến thiên sức căng bề mặt của dung dịch chất hoạt động bề mặt ở nhiệt độ 130°C rất khác với ở nhiệt độ 90°C. Ở nhiệt độ 130°C, sức căng bề mặt của dung dịch AOS và NP9 tăng lên trong quá trình thử nghiệm, điều đó chứng tỏ có sự suy giảm về hoạt tính cũng như cấu trúc của chúng, một phần của các chất này đã bị biến tính. Tuy nhiên, với thời gian như vậy chưa đủ để các chất này bị biến tính hoàn toàn. Đối với CAS, có thể nhận thấy ở 130°C sau 21 ngày thử nghiệm, sức căng bề mặt tăng nhẹ nhưng sau đó tăng rất mạnh ở các ngày tiếp theo. Sau 42 ngày thì hoạt tính đã giảm tới 50% so với nước biển. Nếu thời gian thử nghiệm kéo dài hơn, hoạt tính sẽ tiếp tục giảm. Nhóm tác giả nhận thấy, nhiệt độ cao (130°C) là yếu tố giới hạn đối với các chất hoạt động bề mặt dạng này, mặc dù các nghiên cứu thử nghiệm trước đây đã kết luận và thử nghiệm chất hoạt động bề mặt này trong việc tạo bọt bơm ép CO₂ ở nhiệt độ cao. Đối với SLES, chiều hướng



Hình 3. Sức căng bề mặt của các chất hoạt động bề mặt sau 7, 14, 21, 28, 35, 42, 49 và 56 ngày thử nghiệm ở 90°C



Hình 4. Biến thiên sức căng bề mặt của các dung dịch chất hoạt động bề mặt ở 130°C

biến đổi sức căng bề mặt diễn ra khác hẳn. Trong quá trình thử nhiệt, sau 35 ngày sức căng bề mặt của dung dịch giảm so với ban đầu. Như phần trên đã giải thích, ở khoảng thời gian ban đầu (35 ngày thử nhiệt) sự biến tính chất hoạt động bề mặt đã tạo ra hệ vi nhũ tương (gây đục dung dịch), làm giảm sức căng bề mặt của hệ, nhưng sau đó (từ ngày thứ 35 trở đi), quá trình biến đổi diễn ra làm thay đổi phần lớn cấu trúc và đặc tính của chất hoạt động bề mặt. Các kết quả đo cho thấy khả năng làm giảm sức căng bề mặt của dung dịch giảm rất nhanh sau 56 ngày thử nghiệm. Điều này cho thấy, ở nhiệt độ 130°C chất này chỉ có tác động giảm sức căng bề mặt tốt trong khoảng 35 ngày.

Do có sự suy giảm về sức căng bề mặt và để đánh giá rõ hơn về sự biến đổi tính chất của chất hoạt động bề mặt, các thí nghiệm xác định CMC cũng được tiến hành.

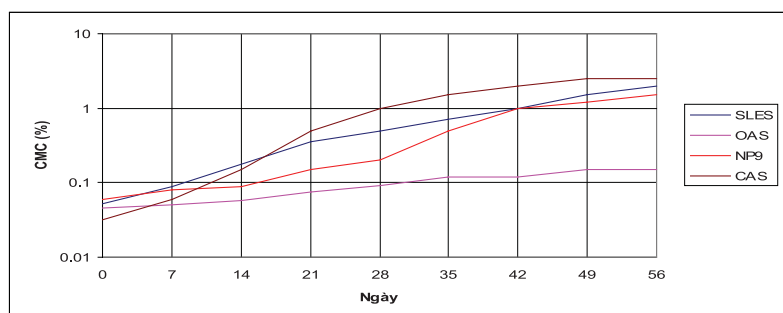
Đồ thị Hình 5 chỉ ra sự thay đổi rất lớn của CMC trong quá trình thử nhiệt. Có thể thấy CMC của SLES và CAS tăng lên rất nhanh chỉ sau 14 ngày thử nhiệt và tiếp tục tăng lên trong những ngày thử tiếp theo. Đến ngày thứ 56 thì CMC của hai chất này đã tăng khoảng 100 lần. Căn cứ vào đồ thị cũng có thể thấy NP9 có CMC cũng tăng nhưng với mức chậm hơn so với SLES và CAS. Chỉ có AOS là ít thay đổi hơn, CMC tăng hơn 10 lần trong quá trình thử nhiệt. Điều này cho thấy trong quá trình thử nhiệt, tất cả các chất hoạt động bề mặt đều suy giảm hoạt tính theo thời gian, cũng đồng nghĩa với việc hàm lượng của chúng còn lại trong dung dịch bị suy giảm. Đối với mỗi chất thì mức độ suy giảm cũng khác nhau do sự khác biệt về cấu trúc phân tử. Căn cứ vào đặc điểm này có thể lựa chọn chất hoạt động bề mặt và dự đoán khả năng đẩy dầu của chúng theo thời gian trong điều kiện vỉa. Những kết quả phân tích trên chỉ ra rằng các chất có sức căng bề mặt thấp cũng như có độ biến thiên CMC thấp có thể được sử dụng trong bơm ép tăng cường thu hồi dầu ở các vỉa có nhiệt độ cao.

Để thấy rõ hơn về ảnh hưởng của nhiệt độ theo thời gian tới tính chất hóa nhũ, các thí nghiệm về trạng thái pha dầu nước đã được tiến hành. Kết quả cho thấy, đối với SLES, trong 35 ngày thử nhiệt ở 130°C, khả năng hóa nhũ tăng dần, tương ứng với sự giảm sức căng bề mặt của dung dịch SLES,

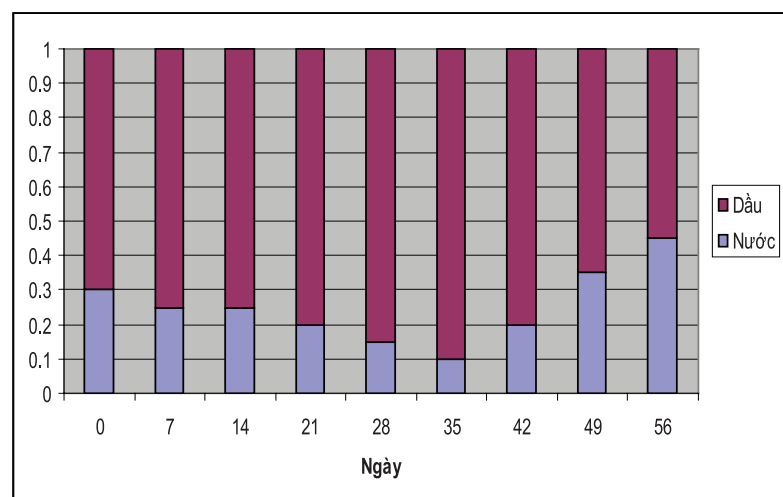
nhưng sau đó khả năng hóa nhũ giảm dần và ở những ngày cuối, khả năng hóa nhũ giảm mạnh, tỷ lệ pha dầu/nước xấp xỉ 1:1 (Hình 6).

Đối với AOS, khả năng hóa nhũ khá ổn định sau 35 ngày và tăng dần cho tới ngày thứ 56 (Hình 7) tương ứng với khả năng làm giảm sức căng bề mặt bị giảm (phân tích ở trên). Tuy nhiên, tỷ lệ dầu/nước biến thiên (7:3) không nhiều so với trước khi thử nhiệt (8.5:1.5) cho thấy đặc tính của AOS khá ổn định trong môi trường nhiệt độ cao.

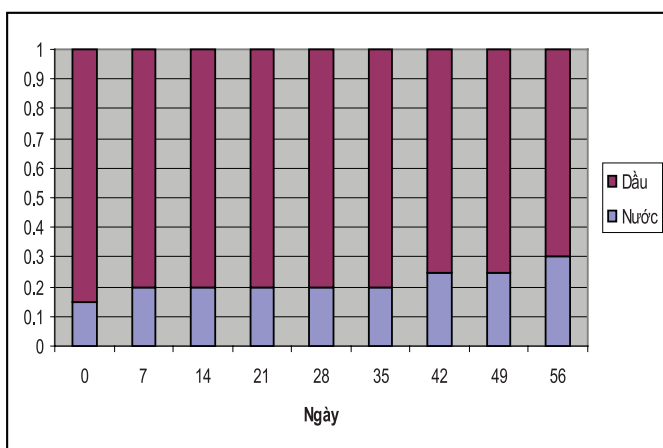
Các kết quả thí nghiệm với NP9 và CAS cũng cho những kết luận tương tự như đối với AOS. Nhưng có thể thấy rằng khả năng hóa nhũ của NP9 gần tương đồng với AOS sau 56 ngày thử nhiệt. Sự biến thiên tỷ lệ dầu/nước xấp xỉ với sự biến thiên tỷ lệ dầu/nước như trong trường hợp của AOS (8:2 trước thử nhiệt và 6,5 : 3,5 sau thử nhiệt). Đối với CAS, mặc dù có khả năng hóa nhũ dầu nước rất tốt ở nhiệt độ thường, nhưng ở nhiệt độ cao thì khả năng này bị giảm nhanh. Mức độ hóa nhũ giảm dần và tỷ lệ với sự suy giảm khả năng làm giảm sức căng bề mặt của chất này. Nhận thấy rằng, trong 4 chất thí nghiệm thì CAS là chất kém chịu nhiệt nhất.



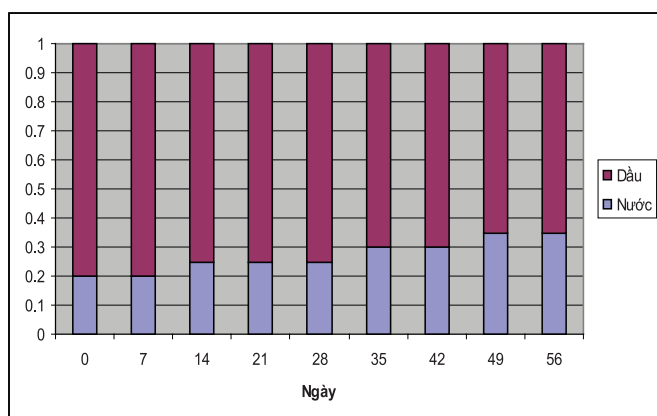
Hình 5. Biến thiên CMC của các chất hoạt động bề mặt trong quá trình thử nhiệt ở 130°C



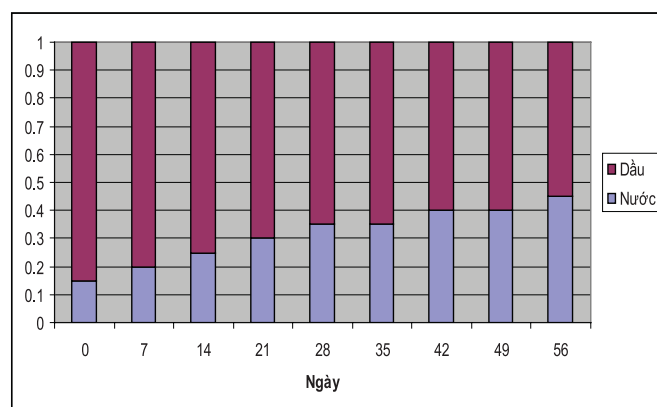
Hình 6. Khả năng hóa nhũ của SLES trong quá trình thử nhiệt ở 130°C



Hình 7. Khả năng hóa nhũ của AOS trong quá trình thử nhiệt ở 130°C



Hình 8. Khả năng hóa nhũ dầu của NP9 trong quá trình thử nhiệt ở 130°C



Hình 9. Khả năng hóa nhũ dầu của CAS trong quá trình thử nhiệt ở 130°C

Từ các kết quả thí nghiệm về khả năng hóa nhũ dầu/nước của các chất hoạt động bề mặt ở nhiệt độ cao có thể rút ra một số kết luận như sau:

- Trong quá trình thử nghiệm, ở nhiệt độ cao, hoạt tính của các chất hoạt động bề mặt bị giảm theo thời gian. Sự biến thiên tỷ lệ dầu nước trong mỗi trường hợp chính là sự biến thiên sức căng bề mặt liên diện giữa hai pha

dầu - nước (IFT). Nhìn chung, sức căng bề mặt liên diện giữa hai pha có xu hướng tăng dưới ảnh hưởng của nhiệt độ cao trong một thời gian dài.

- Khả năng chịu nhiệt ở 130°C của các chất có thể sắp xếp theo thứ tự giảm dần: AOS, NP9, SLES, CAS.

3.2. Ảnh hưởng của nồng độ muối và thành phần muối lên đặc tính của chất hoạt động bề mặt

Trong thực tế, tại các giàn khai thác ở Việt Nam, hầu hết đều sử dụng nước biển để bơm vào giếng bơm ép. Trong quá trình lưu chuyển trong vỉa, nước biển tương tác với nước vỉa làm thay đổi thành phần hóa học ban đầu. Thành phần của nước biển và nước vỉa có thể ảnh hưởng rất lớn tới hoạt tính của chất hoạt động bề mặt trong quá trình chuyển động và lưu giữ trong vỉa, vì vậy việc xem xét những ảnh hưởng của nước biển, nước vỉa tới đặc tính của chất hoạt động bề mặt là hết sức cần thiết. Các nghiên cứu cơ bản trên thế giới cho thấy, trong điều kiện vỉa các chất hoạt động bề mặt có thể bị ảnh hưởng bởi nhiều yếu tố: phân hủy sinh học, phân hủy nhiệt, kết tủa bởi nồng độ muối cao [8] (đặc biệt là do sự có mặt của các ion kim loại hóa trị 2 như Ca và Mg). Khi bị kết tủa với ion kim loại, nồng độ chất hoạt động bề mặt trong dung dịch sẽ giảm đi, đồng thời hoạt tính bề mặt cũng giảm, do các đầu ưa nước trong phân tử bị phong tỏa bởi ion kim loại.

Trong phần này, các thí nghiệm được tiến hành để xác định ảnh hưởng của ion Ca lên đặc tính của các chất hoạt động bề mặt. Các chất hoạt động bề mặt được pha ở dạng 1% (trên CMC) trong dung dịch NaCl 3,5% với sự có mặt của ion Ca²⁺ ở các nồng độ khác nhau, dung dịch được ủ ở 130°C và quan sát hiện tượng kết tủa của các mẫu. Do nước biển và nước vỉa thường chứa ion Ca²⁺ và Mg²⁺ ở nồng độ 300 - 1.500ppm nên các dải nồng độ Ca²⁺ thử nghiệm cũng nằm trong khoảng này.

Kết quả trong Bảng 1 cho thấy ở nồng độ Ca 800ppm sau 56 ngày thử nhiệt, không xảy ra hiện tượng kết tủa SLES, dung dịch chỉ chuyển đục do phân hủy nhiệt và tạo thành dạng vi nhũ tương. Tuy nhiên, ở nồng độ 1.400ppm trở lên, SLES bị kết tủa bởi Ca chỉ sau 7 ngày thử nhiệt. Nhìn vào bảng có thể thấy rõ miễn kết tủa của SLES theo thời gian và nồng độ của Ca trong dung dịch. Ở nồng độ 900ppm sau 49 ngày thử nhiệt bắt đầu xảy ra hiện tượng kết tủa. Ngưỡng chịu đựng tối đa của SLES là 1.300ppm sau 14 ngày thử nhiệt.

Bảng 1. Ảnh hưởng của nồng độ Ca theo thời gian ủ nhiệt SLES

Thời gian (ngày) C _{Ca} (ppm)	0	7	14	21	28	35	42	49	56
200	T	T	T	T	T	T	T	T	T
300	T	T	T	T	T	T	T	T	T
400	T	T	T	T	T	T	T	T	T
500	T	T	T	T	T	T	T	T	T
600	T	T	T	T	T	T	T	T	T
700	T	T	T	T	T	T	T	T	T
800	T	T	T	T	T	T	T	T	T
900	T	T	T	T	T	T	T	KT	KT
1000	T	T	T	T	T	T	KT	KT	KT
1100	T	T	T	T	T	T	KT	KT	KT
1200	T	T	T	T	T	KT	KT	KT	KT
1300	T	T	T	KT	KT	KT	KT	KT	KT
1400	T	KT	KT	KT	KT	KT	KT	KT	KT
1500	T	KT	KT	KT	KT	KT	KT	KT	KT

Ghi chú: T: trong; KT: kết tủa

Bảng 2. Ảnh hưởng của nồng độ Ca theo thời gian ủ nhiệt AOS

Thời gian (ngày) C _{Ca} (ppm)	0	7	14	21	28	35	42	49	56
200	T	T	T	T	T	T	T	T	T
300	T	T	T	T	T	T	T	T	T
400	T	T	T	T	T	T	T	T	T
500	T	T	T	T	T	T	T	T	T
600	T	T	T	T	T	T	T	T	T
700	T	T	T	T	T	T	T	T	T
800	T	T	T	T	T	T	T	T	T
900	T	T	T	T	T	T	KT	KT	KT
1000	T	T	T	T	T	KT	KT	KT	KT
1100	T	T	T	T	KT	KT	KT	KT	KT
1200	T	T	T	T	KT	KT	KT	KT	KT
1300	T	T	KT	KT	KT	KT	KT	KT	KT
1400	T	KT	KT	KT	KT	KT	KT	KT	KT
1500	T	KT	KT	KT	KT	KT	KT	KT	KT

Ghi chú: T: trong; KT: kết tủa

Ngưỡng chịu Ca của AOS kém hơn so với SLES, sau 35 ngày thử nhiệt, ở nồng độ Ca 900ppm dung dịch đã bắt đầu kết tủa. Ngưỡng chịu Ca của AOS là 1.300ppm, sau 7 ngày thử nhiệt (Bảng 2).

Kết quả trong Bảng 3 cho thấy NP9 không bị kết tủa bởi ion Ca trong khoảng 200 - 1.500ppm sau 56 ngày thử nhiệt. Môi trường chỉ bị mờ đục do quá trình solvat hóa bị hạn chế. Do chất hoạt động bề mặt không sinh ion nên phân tử không xảy ra hoặc khó xảy tương tác

với các ion kim loại trong môi trường. Đây cũng là đặc tính phổ biến của các chất hoạt động bề mặt không sinh ion.

So với các chất trên, CAS dễ bị kết tủa bởi ion Ca hơn trong quá trình thử nhiệt. Ở nồng độ Ca 600ppm, dung dịch bị kết tủa sau 42 ngày thử nhiệt. Ở nồng độ 1.100ppm, dung dịch bị kết tủa sau 7 ngày thử nghiệm. Ngưỡng chịu nhiệt của CAS là 1.000ppm trong thời gian 7 ngày.

Bảng 3. Ảnh hưởng của nồng độ Ca theo thời gian ủ nhiệt NP9

Thời gian (ngày) \ C _{Ca} (ppm)	0	7	14	21	28	35	42	49	56
200	T	T	T	T	T	T	T	T	T
300	T	T	T	T	T	T	T	T	T
400	T	T	T	T	T	T	T	T	T
500	T	T	T	T	T	T	T	T	T
600	T	T	T	T	T	T	T	T	T
700	T	T	T	T	T	T	T	T	T
800	T	T	T	T	T	T	T	T	T
900	T	T	T	T	T	T	T	T	T
1000	T	T	T	T	T	T	T	T	T
1100	T	T	T	T	T	T	T	T	T
1200	T	T	T	T	T	T	T	T	T
1300	T	T	T	T	T	T	T	T	T
1400	T	T	T	T	T	T	T	T	T
1500	T	T	T	T	T	T	T	T	T

Ghi chú: T: trong

Bảng 4. Ảnh hưởng của nồng độ Ca theo thời gian ủ nhiệt CAS.

Thời gian (ngày) \ C _{Ca} (ppm)	0	7	14	21	28	35	42	49	56
200	T	T	T	T	T	T	T	T	T
300	T	T	T	T	T	T	T	T	T
400	T	T	T	T	T	T	T	T	T
500	T	T	T	T	T	T	T	T	T
600	T	T	T	T	T	T	T	KT	KT
700	T	T	T	T	T	KT	KT	KT	KT
800	T	T	T	T	KT	KT	KT	KT	KT
900	T	T	KT	KT	KT	KT	KT	KT	KT
1000	T	T	KT	KT	KT	KT	KT	KT	KT
1100	T	KT	KT	KT	KT	KT	KT	KT	KT
1200	T	KT	KT	KT	KT	KT	KT	KT	KT
1300	T	KT	KT	KT	KT	KT	KT	KT	KT
1400	T	KT	KT	KT	KT	KT	KT	KT	KT
1500	T	KT	KT	KT	KT	KT	KT	KT	KT

Ghi chú: T: trong; KT: kết tủa

Có thể thấy, trong môi trường có nồng độ ion Ca cao thì việc sử dụng CAS sẽ bị hạn chế. Trong những trường hợp này có thể sử dụng NP9 kết hợp cùng với các chất khác để hạn chế sự ảnh hưởng của các ion kim loại hóa trị 2.

Từ các kết quả trên có thể kết luận ion kim loại hóa trị hai (Ca, Mg) có khả năng gây kết tủa các chất hoạt động bề mặt anion và lưỡng tính, ảnh hưởng này khác nhau tùy thuộc vào dạng chất hoạt động bề mặt, đối với chất hoạt động bề mặt không sinh ion, Ca (ở nồng độ 200 - 1.500ppm) không gây ảnh hưởng, kết tủa chất hoạt động

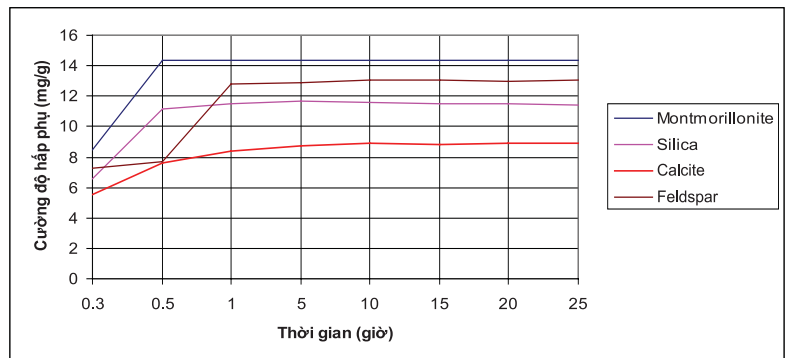
bề mặt. Vì vậy, khi sử dụng các chất này trong bơm ép thì cần thiết phải tính toán xác định nồng độ Ca trong môi trường để tính toán khả năng chất hoạt động bề mặt bị kết tủa từ đó bổ sung thêm các phụ gia cần thiết để hạn chế tối đa ảnh hưởng này. Trong thực tế, ít khi sử dụng một hợp chất hoạt động bề mặt riêng lẻ cho quá trình bơm ép. Người ta thường sử dụng kết hợp 2 hay 3 loại cùng với nhau để có được hiệu ứng cộng hưởng về tính năng hoạt động bề mặt hoặc để hạn chế bớt các yếu tố ảnh hưởng từ bên ngoài [16, 19, 20].

3.3. Ảnh hưởng của đá chứa tới khả năng hấp phụ của các chất hoạt động bề mặt

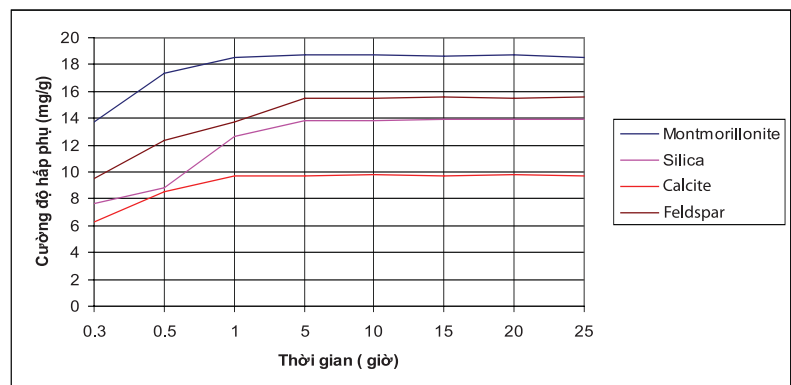
Tương tác giữa các chất hoạt động bề mặt và môi trường lỗ rỗng cát kết xảy ra theo ít nhất hai cơ chế. Theo cơ chế thứ nhất, sự hấp phụ gây ra bởi các tương tác trực tiếp giữa các chất hoạt động bề mặt với bề mặt lỗ rỗng như tương tác tĩnh điện hoặc là các tương tác vật lý khác như liên kết hydro, lực Van der Waals. Cơ chế thứ hai là các chất hoạt động bề mặt bị bẫy lại trong các lỗ rỗng do kết tủa và nằm lại trong đó. Trong trường hợp thứ nhất, sau khi hấp phụ sẽ có quá trình giải hấp phụ khi tiếp tục bơm ép nước, nhưng trong trường hợp thứ hai thì quá trình giải hấp phụ sẽ khó xảy ra hoặc xảy ra rất chậm. Vì trong vỉa cát kết thường có các thành phần chính là sét, silica, feldspar, và calcite nên thí nghiệm hấp phụ được thử nghiệm trên các chất này.

Theo kết quả trên đồ thị, SLES bị hấp phụ trên các loại khoáng rất khác nhau. Cường độ hấp phụ cao nhất xảy ra đối với montmorillonite 14,37mg/g và feldspar 13,1mg/g. Cường độ hấp phụ trên silica và calcite nhỏ hơn, tương ứng với 11,5mg/g và 8,9mg/g. Kết quả này có thể giải thích do diện tích bề mặt của silica và calcite nhỏ hơn so với hai loại khoáng đầu nên độ hấp phụ xảy ra kém hơn. Đường động học cũng cho thấy hấp phụ cân bằng xảy ra đối với các loại khoáng khác nhau cũng tại các thời điểm khác nhau. Nhưng nhìn chung, cân bằng hấp phụ xảy ra sau một giờ tiếp xúc giữa SLES và các loại khoáng.

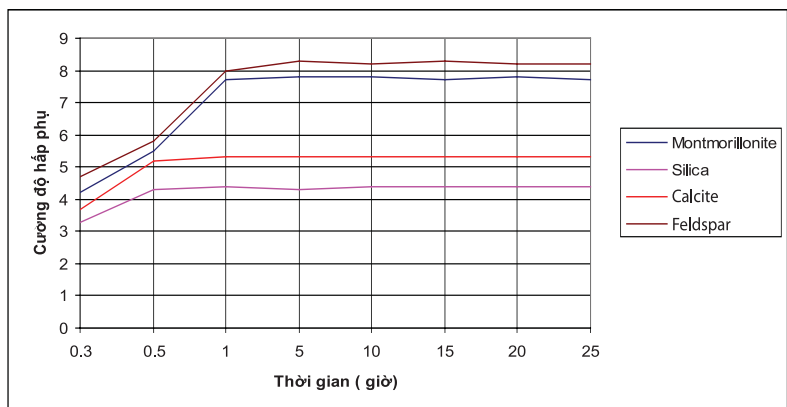
So với SLES cường độ hấp phụ của các loại khoáng đối với AOS lớn hơn so với SLES. Cường độ hấp phụ cao nhất trong trường hợp khoáng là montmorillonite (đạt 18,7mg/g) tiếp sau là feldspar, silica và cuối cùng là calcite. Trên đồ thị Hình 11, hấp phụ cân bằng đối với AOS xảy ra chậm hơn so với SLES (sau 5 giờ tiếp xúc). Nguyên nhân có sự khác nhau về độ hấp phụ SLES và AOS có thể là do chiều dài mạch carbon khác nhau (AOS có chiều dài mạch carbon là 14C - 18C, còn SLES có chiều dài mạch 12C) và sự có mặt của



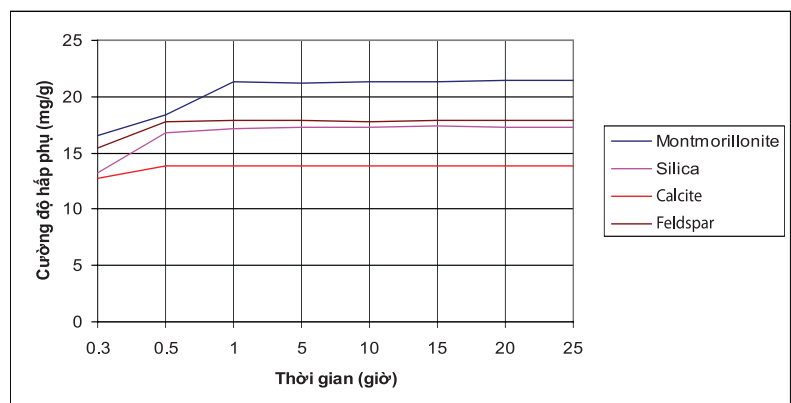
Hình 10. Động học hấp phụ của SLES trên các loại khoáng khác nhau



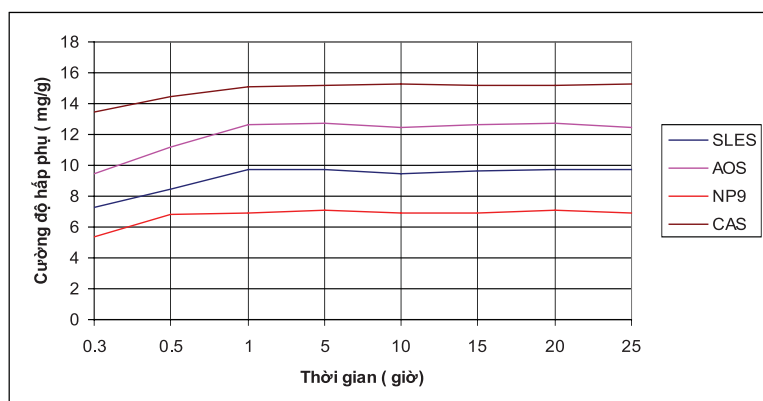
Hình 11. Động học hấp phụ của AOS trên các loại khoáng khác nhau



Hình 12. Động học hấp phụ của NP9 trên các loại khoáng khác nhau



Hình 13. Động học hấp phụ của CAS trên các loại khoáng khác nhau



Hình 14. Động học hấp phụ của các chất hoạt động bề mặt trên mẫu cát kết mỏ Bạch Hổ

các nhóm ưa nước khác nhau trong phân tử của cả hai chất. Xét về mặt cấu trúc phân tử, AOS có cấu trúc phân tử gọn hơn so với SLES (SLES ngoài nhóm sulfate ra còn có 2 - 3 nhóm ethylene oxid) do đó dễ bị hấp phụ và hấp phụ nhiều hơn SLES trên cùng một đối tượng khoáng.

Khác với hai chất trên, cường độ hấp phụ đối với NP9 thấp hơn hẳn. Sự hấp phụ trên feldspar lớn hơn (8,3mg/g) so với trên các khoáng còn lại (7,7mg/g; 4,3mg/g; 5,2mg/g tương ứng với montmorillonite, silica và calcite). Thời gian đạt hấp phụ cân bằng tương tự so với các chất trên, sau 1 giờ tiếp xúc (Hình 12).

Nguyên nhân của việc hấp phụ ít hơn trên các khoáng là do phân tử NP9 không sinh ion. Đầu ưa nước của chúng không tích điện nên không xảy ra tương tác với bề mặt của khoáng, do đó chúng bị hấp phụ ít hơn rất nhiều, mặc dù phần kỵ nước có mạch C ngắn hơn. Đây là ưu điểm của NP9, sử dụng chúng cho bơm ép thu hồi dầu do ít bị hấp phụ bởi các khoáng.

Kết quả trên Hình 13 cho thấy mức độ hấp phụ của CAS trên các loại khoáng cao hơn các chất còn lại khá nhiều. Hấp phụ cực đại xảy ra trên montmorillonite (đạt 21,3mg/g), thấp nhất trên calcite (đạt 13,9mg/g). Nguyên nhân chính là các loại khoáng trên đều tích điện âm, trong khi đó CAS là chất hoạt động bề mặt lưỡng tính, trong phân tử tồn tại hai nhóm tích điện dương và điện âm. Sự hấp phụ xảy ra do tương tác giữa phần mang điện âm của khoáng và phần mang điện dương của CAS.

Từ các thí nghiệm trên rút ra nhận xét, các chất hoạt động bề mặt nghiên cứu đều bị hấp phụ trên các khoáng có mặt trong thành phần cát kết. Mức độ hấp phụ khác nhau đối với mỗi chất hoạt động bề mặt và khác nhau đối với từng loại khoáng. Mức độ hấp phụ của khoáng montmorillonite và feldspar đối với chất hoạt động bề mặt

lớn hơn so với hai loại khoáng silica và calcite. Trong số các chất hoạt động bề mặt thì mức độ bị hấp phụ có thể sắp xếp theo thứ tự tăng dần như sau: NP9, SLES, AOS, CAS.

Song song với các thí nghiệm hấp phụ chất hoạt động bề mặt trên từng loại khoáng riêng lẻ, thí nghiệm hấp phụ các chất này trên mẫu đá cát kết cũng được tiến hành. Kết quả trong Hình 14 cho thấy trên mẫu cát kết mỏ Bạch Hổ, CAS bị hấp phụ nhiều nhất (cường độ hấp phụ đạt 15,3mg/g) sau đó đến AOS (cường độ hấp phụ đạt 12,7mg/g), thấp nhất là NP9 (7,1mg/g). Hấp phụ cân bằng xảy ra sau

một giờ tiếp xúc với mẫu cát kết và mức độ hấp phụ của các chất hoạt động bề mặt trên cát kết nhỏ hơn so với trên từng loại khoáng riêng biệt. Với mức độ hấp phụ như trên, chưa tính đến khả năng bị kết tủa trong vỉa thì lượng chất hoạt động bề mặt bơm vào với nồng độ (đã tính hệ số pha loãng) phải lớn hơn CMC rất nhiều lần mới có tác dụng đẩy dầu ra khỏi lỗ rỗng. Thực tế trong vỉa, ngoài thành phần khoáng ra còn có dầu, khí hòa tan, nước vỉa với các thành phần ion kim loại nên quá trình hấp phụ và giải hấp phụ của các chất hoạt động bề mặt xảy ra rất phức tạp. Quá trình tạo nhũ của dung dịch chất hoạt động bề mặt với dầu thô trong vỉa sẽ tạo ra hệ mới và động học hấp phụ hay giải hấp phụ (đẩy dầu ra khỏi vỉa) vẫn còn đang được nghiên cứu.

3.4. Xây dựng tổ hợp các chất hoạt động bề mặt

Trên cơ sở xác định ảnh hưởng của các yếu tố nhiệt độ, khoáng, các phương án thực nghiệm cũng đã được tiến hành để xây dựng tổ hợp chất hoạt động bề mặt có tính năng phù hợp nhất cho các thí nghiệm đẩy dầu. Có nhiều cách để lựa chọn tổ hợp các chất hoạt động bề mặt như quy hoạch thực nghiệm, xây dựng các biểu đồ trạng thái và xác định các thông số đi kèm, đặc biệt là đo sức căng bề mặt của toàn hệ qua đó chọn ra một tổ hợp có đặc tính tối ưu. Thực tế cho thấy việc phối trộn các chất hoạt động bề mặt ở các nồng độ khác nhau sau đó xác định lại đặc tính của cả hệ trong điều kiện nhiệt độ cao là công việc tốn rất nhiều thời gian và số thí nghiệm lập có thể tới hàng trăm thí nghiệm. Do đó, để tài chọn hướng xác định trạng thái pha (hóa nhũ, chuyển khối dầu nước) để đánh giá tính năng của các hệ chất hoạt động bề mặt thông qua đó rút ra các kết quả so sánh tương đối giữa các hệ. Cách bố trí thí nghiệm này giảm được rất nhiều thời gian đo đạc và trong cùng một khoảng thời gian có thể xác định được đặc tính của rất nhiều mẫu khác nhau.

Bảng 5. Khả năng tạo nhũ của các tổ hợp theo các tỷ lệ phối trộn khác nhau

Tỷ lệ phối trộn	1:9	2:8	3:7	4:6	5:5	6:4	7:3	8:2	9:1
	Tỷ lệ O/W								
CAS: AOS	0,82	0,86	0,93	0,86	0,66	0,64	0,64	0,64	0,66
CAS: NP9	0,64	0,76	0,66	0,64	0,66	0,64	0,64	0,64	0,6
SLES: CAS	0,6	0,62	0,64	0,66	0,66	0,66	0,64	0,64	0,75
NP9: SLES	0,66	0,86	0,78	0,85	0,66	0,78	0,68	0,66	0,66
SLES: AOS	0,9	0,92	0,85	0,85	0,82	0,78	0,66	0,66	0,66
AOS: NP9	0,68	0,68	0,68	0,72	0,74	0,94	0,92	0,86	0,87

Trong các thí nghiệm này, các chất hoạt động bề mặt được phối trộn với nhau từng cặp với nồng độ tổng cộng 2%, phụ gia bằng 0,3% so với chất hoạt động bề mặt và cosurfactant bằng 20% khối lượng so với chất hoạt động bề mặt. Dung dịch này được trộn lẫn với dầu thô (có pha loãng 30% dầu hỏa) và ổn nhiệt ở 130°C trong 56 ngày. Quan sát mức độ hóa nhũ và chuyển pha của các mẫu từ đó rút ra kết luận. Tỷ lệ phối trộn được chọn là tỷ lệ ở đó quá trình chuyển pha, hóa nhũ xảy ra lớn nhất (tỷ lệ dầu/nước lớn nhất).

Kết quả thử nghiệm trạng thái pha dầu nước của hỗn hợp CAS và AOS ở các tỷ lệ khác nhau (Bảng 5) cho thấy ở tỷ lệ CAS: AOS = 3:7, sau 56 ngày thử nhiệt quá trình chuyển pha dầu nước xảy ra lớn nhất, tỷ lệ của pha dầu, nhũ so với toàn hệ là 0,93 (tỷ lệ ban đầu là 0,5). Điều này chứng tỏ ở tỷ lệ phối trộn trên, với sự có mặt của cosurfactant, sức căng bề mặt liên diện giữa hai pha giảm xuống thấp nhất. Ngay cả ở các tỷ lệ khác thì quá trình chuyển pha cũng xảy ra tương đối lớn, thể hiện ở các mẫu có ranh giới dầu nước mờ nhạt (phần vi nhũ tương). Sự chuyển pha dầu nước giảm dần khi nồng độ AOS giảm dần, nồng độ CAS tăng dần. Điều này cho thấy tác dụng trội của AOS trong tổ hợp và một lần nữa chứng tỏ mức độ bền nhiệt của AOS trong quá trình thử nhiệt.

Việc kết hợp giữa CAS và NP9 theo các tỷ lệ khác nhau không dẫn tới sự khác biệt nhiều về trạng thái pha, mặc dù có xảy ra quá trình chuyển khối dầu vào nước. Tỷ lệ xảy ra chuyển pha lớn nhất là CAS:NP9 = 2:8, với tỷ lệ pha dầu, nhũ so với toàn bộ tổ hợp là 0,76. Tỷ lệ này cho thấy sức căng bề mặt liên diện giữa dầu và nước giảm ít hơn so với tổ hợp trên. Khi nồng độ NP9 giảm đi và nồng độ CAS tăng lên (hai tỷ lệ cuối) thì việc chuyển pha đạt tới giới hạn (phần dung dịch ở dưới trong và không còn tạo thành các pha trung gian như ở các tỷ lệ khác). Có thể thấy khi phối CAS và NP9 thì vai trò chủ yếu trong việc tạo sức căng bề mặt liên diện thấp là do NP9.

Trong trường hợp phối trộn giữa SLES và CAS, kết quả cũng cho thấy sự chuyển pha tăng tương ứng theo chiều tăng nồng độ của SLES và giảm nồng độ của CAS. Tỷ lệ tối ưu nhất là SLES:CAS = 9:1. Tỷ lệ tạo nhũ dầu nước tương ứng là 0,75.

Khi phối trộn NP9 với SLES, kết quả chuyển pha xảy ra tốt hơn so với trường hợp của CAS + NP9 cũng như của CAS với SLES. Nhìn vào số liệu thấy rằng tỷ lệ tối ưu của hai chất này là 2:8 với tỷ lệ nhũ dầu trên toàn bộ hệ là 0,86. Tuy nhiên, ảnh chụp mẫu trong trường hợp này cho thấy có sự biến thiên các thành phần pha khi tỷ lệ thay đổi từ 2:8 tới 6:4, có thể do sự tương tác giữa các thành phần của hệ chất hoạt động bề mặt, các thành phần của dầu thô và cosurfactant ở nhiệt độ cao.

Kết quả thử nghiệm trong bảng cho thấy tổ hợp SLES + AOS cho khả năng hóa nhũ dầu nước rất tốt, tỷ lệ tối ưu giữa hai thành phần này là 2:8, tỷ lệ hóa nhũ là 0,92. Khi giảm dần nồng độ của SLES thì tỷ lệ hóa nhũ cũng giảm dần. Có thể thấy sức căng bề mặt liên diện dầu nước của tổ hợp này tạo ra hạ xuống thấp hơn các tổ hợp khác khi tỷ lệ phối trộn nằm trong khoảng 1:9 - 5:5. Cũng có thể thấy đây là hai chất hoạt động bề mặt anion, thông thường các chất loại này có khả năng làm giảm sức căng bề mặt xuống thấp hơn các chất hoạt động bề mặt không ion.

Kết quả phối trộn giữa NP9 và AOS cho thấy hiện tượng chuyển pha khác hẳn với trường hợp kết hợp AOS với SLES. Khi tỷ lệ AOS:NP9 tăng dần thì tỷ lệ tạo nhũ cũng tăng. Tỷ lệ này đạt mức cao nhất là 0,94 với tỷ lệ AOS là 6:4, sau đó giảm dần khi tiếp tục tăng nồng độ AOS. Quan sát thấy hiện tượng chuyển pha rất rõ ràng trong dãy thí nghiệm (màu sắc của pha nước chuyển sang màu vàng do các thành phần trong dầu thô chuyển vào dưới tác động của các chất hoạt động bề mặt và cosurfactant).

Như vậy, qua việc tiến hành các thí nghiệm chuyển pha có thể chọn ra các tỷ lệ tổ hợp các chất hoạt động bề mặt có khả năng tạo nhũ, chuyển pha lớn nhất.

Các tổ hợp này bao gồm:

1. AOS + NP9: với tỷ lệ 6:4
2. SLES + AOS: với tỷ lệ 2:8
3. NP9 + SLES: với tỷ lệ 2:8
4. SLES + CAS: với tỷ lệ 9:1
5. CAS + NP9: với tỷ lệ 2:8
6. CAS + AOS: với tỷ lệ 3:7.

Trong số 6 tổ hợp này, để chọn ra các tổ hợp tối ưu nhất, các thí nghiệm thử nhiệt lại được tiến hành lại để khảo sát độ bền nhiệt của các tổ hợp một lần nữa.

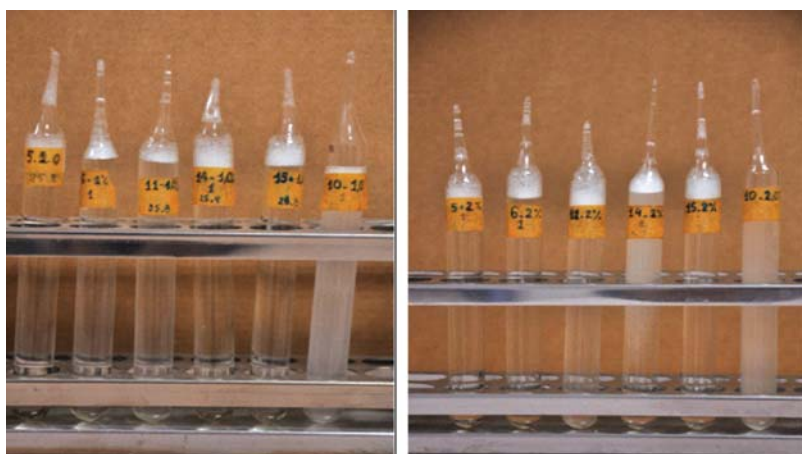
Kết quả thử nghiệm nhiệt cho thấy, ở nồng độ tổ hợp 1%, sau 56 ngày tổ hợp CAS + AOS bị đục (khả năng tạo bọt giảm hẳn), các tổ hợp khác vẫn trong và vẫn có khả năng tạo bọt (hoạt tính bề mặt của tổ hợp vẫn được duy trì). Nhưng ở nồng độ 2% có thêm tổ hợp CAS + NP9 bị đục. Điều này chứng tỏ nguyên nhân gây đục chủ yếu là do CAS. Vì vậy, hai tổ hợp này sẽ không được đưa vào thử nghiệm ở phần sau.

Với 4 tổ hợp còn lại, tiếp tục xác định khả năng làm giảm sức căng bề mặt với dầu thô trong điều kiện nhiệt độ 120°C và áp suất cao (do điều kiện thiết bị đo chỉ thực hiện được trong điều kiện 120°C).

Với hai tổ hợp: NP9 + SLES và SLES + CAS kết quả đo hình dạng giọt không như mong muốn. Ở nhiệt độ cao và áp suất cao, hai tổ hợp đã xảy ra hiện tượng mờ đục, camera không thu nhận được hình ảnh của giọt dầu mặc dù chúng vẫn có khả năng tạo nhũ với dầu thô (duy trì được khả năng giảm sức căng bề mặt dầu nước) và vẫn giữ được độ trong ở các thí nghiệm thử nhiệt trong ampul. Hiện tượng trên xảy ra có thể do tương tác giữa các thành phần trong tổ hợp: chất hoạt động bề mặt, cosurfactant và phụ gia tăng tính chịu nhiệt, thành phần khoáng trong nước biển. Các mối tương tác này xảy ra rất phức tạp trong điều kiện vỉa. Phạm vi của đề tài cũng như thời gian và thiết bị chưa cho phép làm rõ các mối tương tác này. Như vậy có thể thấy phương pháp đo hình dạng giọt không áp dụng được cho tổ hợp dạng này.

Từ các kết quả đo sức căng bề mặt liên diện dầu nước của các tổ hợp, nhóm tác giả đi đến kết luận chọn tổ hợp AOS + NP9 cùng các phụ gia trong thí nghiệm tiếp theo để xác định khả năng làm thay đổi góc dính ướt giữa bề mặt đá chứa và dầu.

Kết quả đo góc dính ướt của đá chứa (cát kết) với giọt dầu trong môi trường tổ hợp AOS + NP9 là 43,51°. Như phần tổng quan đã trình bày: khi góc thấm ướt nhỏ hơn 90° thì bề mặt chất rắn (đá chứa) sẽ nghiêng về phía thấm nước, khi góc thấm ướt lớn hơn 90° thì bề mặt chất rắn sẽ nghiêng về phía thấm dầu. Kết quả đo cho thấy tổ hợp chất hoạt động bề mặt đã làm thay đổi tính dính ướt của bề mặt đá chứa, làm bề mặt có tính thấm nước trội hơn. Có nghĩa là đã có sự tương tác của chất hoạt động bề mặt với bề mặt đá thông qua các tương tác phân cực, làm tăng sự hòa tan



Hình 15. Kết quả thử nghiệm nhiệt ở 130°C của các tổ hợp chất hoạt động bề mặt ở nồng độ 1% (ảnh trái) và 2% (ảnh phải). (Theo thứ tự từ trái sang phải: AOS + NP9; SLES + AOS; NP9 + SLES; CAS + NP9; SLES + CAS; CAS + AOS)

Bảng 6. Kết quả đo sức căng bề mặt của các tổ hợp chất hoạt động bề mặt tại điều kiện vỉa

TT	Số hiệu mẫu	Nhiệt độ	Thông số đo	Đơn vị	Giá trị
1	Nước biển	120°C	Sức căng bề mặt	mN/m	39,56
2	AOS + NP9	120°C	Sức căng bề mặt	mN/m	10,24
3	SLES + AOS	120°C	Sức căng bề mặt	mN/m	16,12
4	NP9 + SLES	90°C	Sức căng bề mặt	mN/m	Không đo được
5	SLES + CAS	90°C	Sức căng bề mặt	mN/m	Không đo được

các hợp phần trong dầu vào trong dung dịch chất hoạt động bề mặt. Điều này chứng tỏ hệ tổ hợp chất hoạt động bề mặt được lựa chọn có thể sử dụng trong tăng cường thu hồi dầu theo cơ chế thay đổi đặc tính dính ướt của đá chứa.

3.5. Thử nghiệm đẩy dầu bằng tổ hợp chất hoạt động bề mặt trên mô hình vỉa

Từ những cơ sở lý thuyết và thực tiễn trên, đề tài thiết kế thành phần của tổ hợp chất hoạt động bề mặt cho thử nghiệm như sau:

- + AOS: 36%
- + NP9: 24%
- + Cosurfactant: 12%
- + Phụ gia: 1,8%
- + Nước: 26,2%.

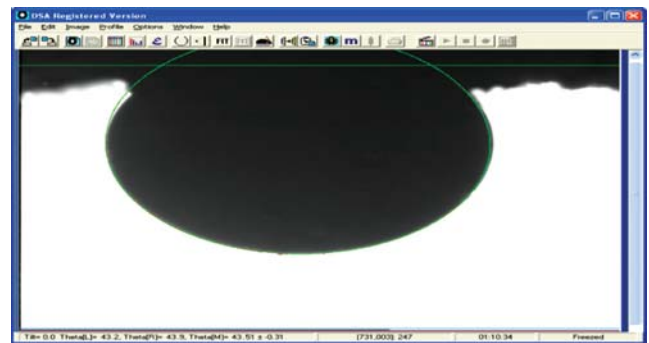
Tổ hợp này có các tính chất sau:

- + Độ nhớt: 60cst (40°C)
- + Sức căng bề mặt (đo ở dung dịch 0,1%): 15,26mN/m (so với không khí).

Thử nghiệm đẩy dầu được tiến hành trên 6 mô hình mẫu lõi cát kết Miocen với các thông số khác nhau được trình bày trong Bảng 7. Mẫu thử nghiệm có các thông số nằm trong khoảng giá trị trung bình trên. Mẫu có độ thấm nhỏ nhất là 85mD, mẫu có độ thấm lớn nhất là 657mD. Các độ thấm lớn hơn không được lựa chọn vì với các mẫu có độ thấm lớn, các chất hoạt động bề mặt sẽ đi rất nhanh qua mẫu, sức căng bề mặt nhỏ, do đó làm giảm độ nhớt của lưu thể đẩy, dẫn đến hiện tượng "rửa dầu". Trong thực tế, việc sử dụng chất hoạt động bề mặt cho các đối tượng có độ thấm lớn hoặc nhiều nút nê thường dẫn đến hiện tượng ngập nước sớm là do nguyên nhân này.

Kết quả đẩy dầu được trình bày trong các Hình 17 - 22.

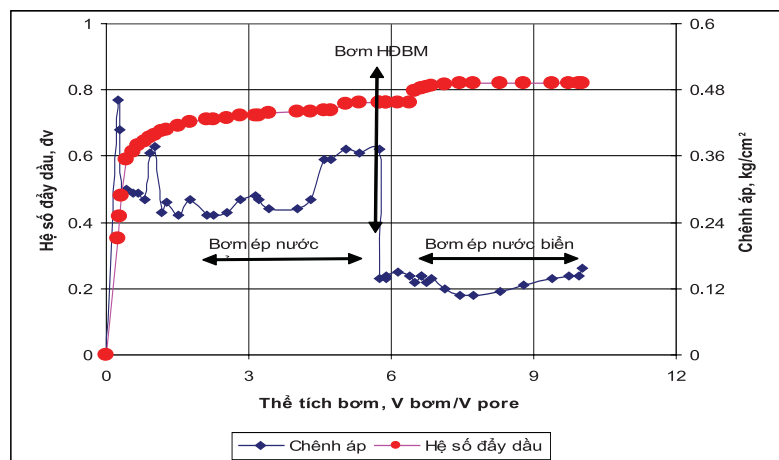
Các kết quả thử nghiệm cho thấy hệ số đẩy dầu trên các mô hình đều tăng khi sử dụng tổ hợp chất hoạt động bề mặt. Với cùng một chế độ bơm (mô phỏng áp suất, lưu lượng bơm trong thực tế) và cùng một nồng độ chất hoạt động bề mặt, các kết quả thu



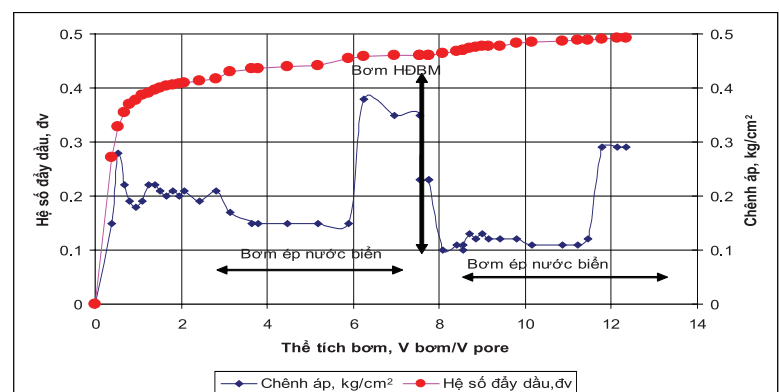
Hình 16. Kết quả đo góc dính ướt của dầu và đá chứa trong dung dịch tổ hợp AOS + NP9 tại điều kiện vỉa

Bảng 7. Thông số mô hình thử nghiệm

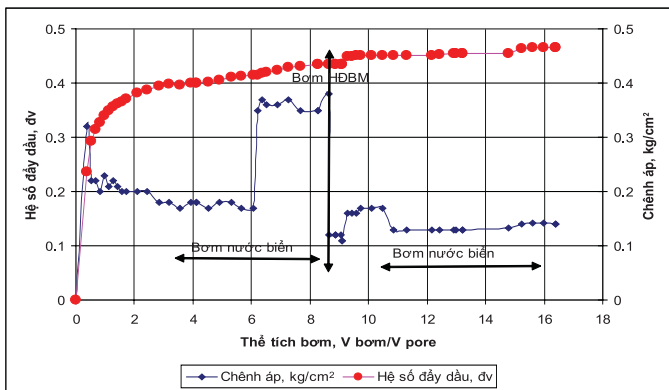
TT	Chiều dài (mm)	Đường kính (mm)	Độ rỗng %	Thể tích lỗ rỗng (cm ³)	Độ thấm khí (mD)
Mô hình 1	218,9	50	20,8	83,26	253
Mô hình 2	207,3	50	19,53	69,18	293
Mô hình 3	175	49,9	19,1	63,53	429
Mô hình 4	211,4	50,4	17,91	67,88	657
Mô hình 5	170,4	49,9	17,86	58,66	85
Mô hình 6	172,5	50,1	16,36	53,76	131



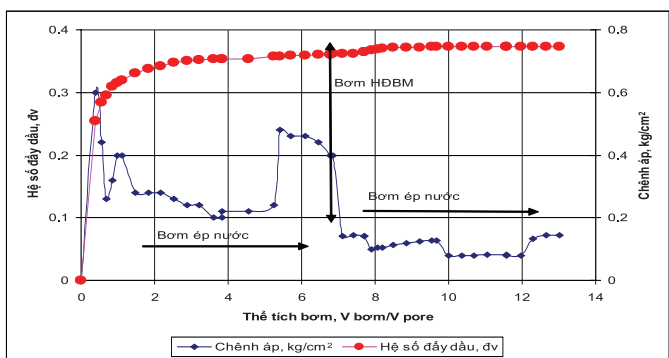
Hình 17. Động thái đẩy dầu trước và sau khi bơm chất hoạt động bề mặt - mô hình 1



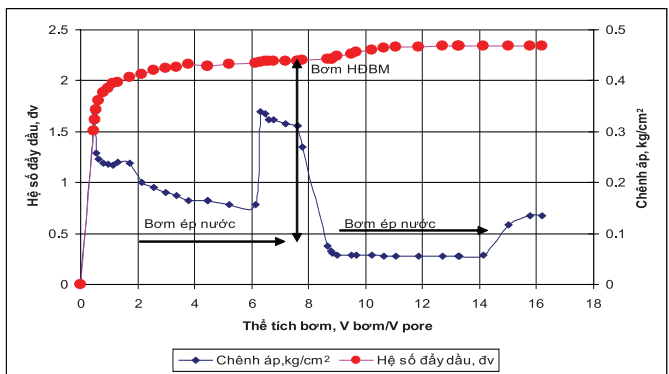
Hình 18. Động thái đẩy dầu trước và sau khi bơm chất hoạt động bề mặt - mô hình 2



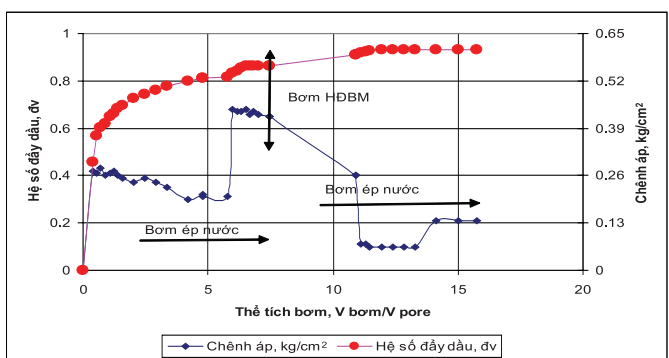
Hình 19. Động thái đẩy dầu trước và sau khi bơm chất hoạt động bề mặt - mô hình 3



Hình 20. Động thái đẩy dầu trước và sau khi bơm chất hoạt động bề mặt - mô hình 4



Hình 21. Động thái đẩy dầu trước và sau khi bơm chất hoạt động bề mặt - mô hình 5



Hình 22. Động thái đẩy dầu trước và sau khi bơm chất hoạt động bề mặt - mô hình 6

được là khác nhau đối với mỗi mô hình. Đồ thị chênh áp và kết quả phục hồi độ thấm cho thấy sau khi bơm hệ chất hoạt động bề mặt, độ thấm của các mẫu trong mô hình đều tăng lên (chênh áp giảm). Điều này chứng tỏ rằng chất hoạt động bề mặt đã làm thay đổi tính dính ướt của đá chứa, giảm độ nhớt của dầu và giúp tăng hiệu quả đẩy dầu ra ngoài. Nhìn chung, lượng dầu tăng thu hồi khác nhau giữa các mô hình và nằm trong khoảng 6 - 8%. Cá biệt cho mô hình 4 là 3,8%. Sự khác biệt này có thể do sự khác biệt giữa các đặc trưng về cấu trúc, thành phần, độ thấm, độ rỗng của mẫu lõi trong mô hình. Kết quả này cũng khá tương đồng với một số kết quả trong các nghiên cứu trước đây về đẩy dầu trên mô hình vỉa [17 - 20].

Căn cứ vào động thái đẩy dầu trong các mô hình (Hình 17 - 22), sau khi bơm ép chất hoạt động bề mặt, thể tích nước bơm vào để tiếp tục đẩy dầu cho tới điểm cân bằng (không đẩy dầu ra được nữa) nằm trong khoảng 1,5 - 3 Vpore. Thời điểm xuất hiện dầu sau khi bơm chất hoạt động bề mặt và đẩy tiếp bằng nước nằm trong khoảng 0,1 - 0,5 Vpore. Điều này cho thấy, trên mô hình, lượng dầu thu hồi thêm xuất hiện rất sớm và thời gian thu hồi khá ngắn. Như vậy có thể thấy ngay hiệu quả của việc đẩy dầu bằng chất hoạt động bề mặt. Có thể giải thích hiện tượng này bằng cơ chế đẩy dầu sớm do việc tăng hệ số quét của hệ chất hoạt động bề mặt. Do có độ nhớt cao (60cst), hệ chất hoạt động bề mặt này như một thể gel, có độ nhớt cao hơn của nước biển nên có thể làm gia tăng thể tích quét ở vùng tiếp xúc. Sau khi bị pha loãng bằng nước biển, chất hoạt động bề mặt tiếp tục thực hiện chức năng đẩy dầu tại những vùng xa hơn theo cơ chế giảm sức căng bề mặt dầu - đá, giảm độ nhớt của dầu. Cơ chế quét (tăng h_s) do gel nói trên kết hợp với các cơ chế đẩy (tăng h_d) của chất hoạt động bề mặt dẫn đến kết quả đẩy dầu dư bão hòa cuối cùng trong mẫu lõi giúp tăng thu hồi dầu. Hiện tượng này sẽ không xảy ra trong trường hợp bơm chất hoạt động bề mặt với nồng độ thấp. Nguyên nhân là với nồng độ thấp, hệ chất hoạt động bề mặt có độ nhớt thấp (do đặc tính làm giảm sức căng bề mặt), sẽ di chuyển rất nhanh qua các lỗ rỗng và chỉ có tác dụng đẩy dầu chứ không làm tăng hệ số quét. Tuy nhiên, trong thực tế, thời gian xuất hiện dầu tăng thu hồi có thể lâu hơn nhiều; thời gian quan sát và theo dõi có thể kéo dài phụ thuộc vào hướng vận động của dầu nước, mức độ liên thông giữa các giếng bơm ép với giếng khai thác. Hơn nữa trong thực tế, khi bơm ép chất hoạt động bề mặt tại một giếng bơm ép, người ta thường theo dõi sản lượng dầu thu hồi ở một hay nhiều giếng khai thác khác nhau.

Bảng 8. Kết quả xác định hệ số đẩy dầu trên các mô hình

Thông số	MH1	MH2	MH3	MH4	MH5	MH6
Độ thấm ban đầu của mẫu, mD	21,34	50,88	57,03	65,78	15,46	15,68
Độ thấm nước trước khi bơm hoạt động bề mặt, mD	9,21	13	13,86	26,54	2,6	6,41
Độ thấm nước sau khi bơm hoạt động bề mặt, mD	12,69	20,21	17,53	44,09	6,74	21,16
Hệ số phục hồi độ thấm sau khi bơm hoạt động bề mặt	1,38	1,55	1,26	1,66	2,59	3,3
Hệ số thu hồi dầu tương đối	7,43	8,53	7,19	3,8	6,66	8,01

4. Kết luận

Kết quả trình bày ở trên cho thấy, các chất hoạt động bề mặt có khả năng làm giảm sức căng bề mặt giữa 2 pha dầu nước, làm thay đổi tính dính ướt của đá chứa từ thấm dầu sang thấm nước. Trong điều kiện nhiệt độ và nồng độ khoáng cao, hoạt tính của các chất hoạt động bề mặt bị suy giảm theo thời gian. Thử nghiệm cho thấy, có hiện tượng hấp phụ chất hoạt động bề mặt trong đá chứa. Sự kết hợp chất hoạt động bề mặt anion và nonion tạo thành tổ hợp có khả năng chịu nhiệt và muối tốt hơn. Tổ hợp này dùng bơm ép đẩy dầu cho hệ số thu hồi dầu trung bình 7,56%, tuy nhiên trong thực tế con số này có thể thay đổi vì mô hình thử nghiệm không hoàn toàn giống với điều kiện thực tế ngoài mỏ. Theo tính toán, chỉ riêng trữ lượng dầu còn lại tại Miocen - Bạch Hổ vào khoảng hơn 30 triệu tấn, nếu áp dụng phương pháp này trên quy mô toàn mỏ thì hiệu quả gia tăng hệ số thu hồi dầu dự kiến sẽ đạt khoảng 1 - 2%, tương đương với hơn nửa triệu tấn dầu (giá trị khoảng 300 triệu USD) thu hồi tăng cường.

Kết quả nghiên cứu cho thấy, tiềm năng ứng dụng phương pháp bơm ép hệ chất hoạt động bề mặt cho tăng thu hồi dầu tại các đối tượng Miocen, mỏ Bạch Hổ hoặc cho các đối tượng tương đồng khác.

Tài liệu tham khảo

1. E.Acosta, et al. *The role of hydrophilic linkers. Surfactants and Detergents*. 2002; 5: p.151 - 157.
2. D.B. Levitt. *SPE - 100116*. 2006.
3. George J. Hirasaki, Claren A. Miler. *Surfactant based enhanced oil recovery and foam mobility control*. Technical report. USA. 2004.
4. J.George, Hirasaki. *SPE - 115386*. 2006.
5. J.George, Hirasaki. *Recent advances in surfactant EOR- SPE 115386*. 2008.
6. Jean - Louis Salager. *Surfactants type and use*.
7. Jungermann, E, Ed. *Cationic surfactant*. 1970.
8. Laurier L, Schramm. *Surfactants. Fundamentals*

and applications in the petroleum industry. 2000.

9. Milton J.Rosen. *Industrial utilization of Surfactant. Principle and practice*.
10. K.L.Mittal, Micellization. *Solubilization and microemulsions*. Plenum; New York. 1977.
11. P.Mukerjee. *Critical micelle concentrations of aqueous surfactant system*. Washington. 1971.
12. P.D.Berger, C.H.Lee. *Ultra- low concentration surfactants for sandston and limestone floods*. SPE 75186. 2002.
13. M.J.Pitts. *Use of surfactants for Improve petroleum recovery. NSF Workshop*. 2001.
14. D.A.Sabaniti, et al. *Linker molecules in surfactant mixtures*. Col and Int. Sci. 2003.
15. Schramm, L.L.Emulions. *Fundamentals and application in the petroleum industry*. Washington DC. 1992.
16. J.J.Tabber, Martin, F.D. *EOR screening criteria revisited - SPE reservoir engineering*. 1996.
17. K.Taugbol, T.Van Ly. *Chemical flooding of oil reservoirs*. Colloids and science A.1995; 103: p. 83.
18. Nguyễn Phương Tùng. *Báo cáo Hợp đồng "Nghiên cứu thí nghiệm lựa chọn các hỗn hợp chất hoạt tính bề mặt và phương pháp bơm ép chúng vào vỉa nhằm nâng cao hệ số đẩy dầu cho thân dầu móng Đông Nam Rồng*. 2007.
19. Phan Văn Đoàn, Trịnh Thanh Sơn và nnk. *Báo cáo Hợp đồng "Hoàn thiện công nghệ nâng cao hệ số thu hồi dầu cho các vỉa lục nguyên bằng những phương pháp hóa lý tổng hợp"*. 2010.
20. Phan Văn Đoàn, Trịnh Thanh Sơn và nnk. *Báo cáo Hợp đồng "Thử nghiệm công nghiệp công nghệ phức hợp vi sinh hóa lý tăng thu hồi dầu vỉa Miocen hạ Bạch Hổ"*. 2007.
21. Tạ Đình Vinh, Phan Văn Đoàn và nnk. *Báo cáo đề tài Tổng công ty Dầu khí Việt Nam "Nghiên cứu sử dụng phương pháp phức hợp vi sinh hóa lý cho tăng cường thu hồi dầu tầng Miocen mỏ Bạch Hổ"*. 2001.