

NGHIÊN CỨU QUÁ TRÌNH HẤP PHỤ CÁC CHẤT HOẠT ĐỘNG BỀ MẶT ANION TRÊN BỀ MẶT ĐẤT ĐÁ VĨA MỎ BẠCH HỔ

ThS. Kiều Anh Trung, KS. Lương Văn Tuyên, KS. Ngô Hồng Anh
 KS. Bùi Thị Hương, ThS. Trịnh Thanh Sơn
 Viện Dầu khí Việt Nam
 Email: trungka.epc@vpi.pvn.vn

Tóm tắt

Quá trình hấp phụ các chất hoạt động bề mặt anion thuộc họ sulfonate (Alpha olefin sulfonate, Linear alkylbenzene sulfonate, Branched alpha olefin sulfonate và Petroleum sulfonate) trên đá cát kết mỏ Bạch Hổ trong điều kiện tĩnh và động đã được nghiên cứu. Kết quả thí nghiệm cho thấy, trong điều kiện dòng chảy liên tục, quá trình hấp phụ động thường chịu ảnh hưởng bởi yếu tố thể tích rỗng không xâm nhập và quá trình giải hấp bằng đẩy nước ngay sau nút chất hoạt động bề mặt làm cho lượng chất hoạt động bề mặt hấp phụ lên bề mặt đất đá vữa thấp hơn nhiều trong điều kiện hấp phụ tĩnh. Ngoài ra, nhóm tác giả giới thiệu phương pháp phân tích tương đối hiệu quả để xác định nồng độ chất hoạt động bề mặt anion sử dụng thiết bị trắc quang đơn giản dựa trên sự cạnh tranh tương tác đối với cetyltrimethylammonium chloride (CTAC) giữa methyl orange (MO) và chất hoạt động bề mặt anion.

Từ khóa: Hấp phụ, chất hoạt động bề mặt anion, mỏ Bạch Hổ.

1. Mở đầu

Trong các giải pháp công nghệ tăng thu hồi dầu bằng phương pháp hóa học, chất hoạt động bề mặt thường được sử dụng nhằm làm giảm sức căng bề mặt liên diện dầu - nước, tăng hệ số đẩy, thay đổi đặc tính thấm của bề mặt đất đá vữa, giúp cho việc lôi kéo dầu trong các hang hốc ra ngoài các kênh dẫn được dễ dàng. Tuy nhiên, một vấn đề lớn ảnh hưởng đến hiệu quả tăng thu hồi dầu, đặc biệt là hiệu quả kinh tế là sự thất thoát lượng chất hoạt động bề mặt trong quá trình bơm ép đẩy dầu. Khi một nút chất hoạt động bề mặt được đẩy qua các hệ thống không gian rỗng trong vỉa, thường bị giữ lại bởi các quá trình như: hấp phụ, kết tủa, bẫy cơ học [1], trong đó lượng chất hoạt động bề mặt bị thất thoát do yếu tố hấp phụ thường chiếm tỷ lệ lớn. Vì vậy, việc nghiên cứu và đánh giá khả năng hấp phụ của chất hoạt động bề mặt lên bề mặt đất đá vữa, xác định lượng chất hoạt động bề mặt thất thoát do hấp phụ lên bề mặt đất đá vữa sẽ giúp tính toán một cách tối ưu lượng chất hoạt động bề mặt cần thiết để đạt được hiệu quả thu hồi dầu cao nhất.

Trong quá trình nghiên cứu về nâng cao hệ số thu hồi dầu tại mỏ Bạch Hổ bằng phương pháp hóa học, nhóm tác giả đã xác định khả năng hấp phụ của các chất hoạt động bề mặt anion khác nhau trên bề mặt đất đá vữa trong trạng thái tĩnh và động, ở điều kiện nhiệt độ ổn định 80°C.

2. Quá trình hấp phụ trên bề mặt đất đá vữa

Hấp phụ chất hoạt động bề mặt trên đất đá vữa xuất hiện khi các phân tử chất hoạt động bề mặt tương tác

với bề mặt rắn, đặc biệt trong các hệ thống mao quản, dưới tác dụng của các lực vật lý như Van der Waals hay liên kết hydro. Sự hấp phụ của chất hoạt động bề mặt lên đất đá vữa có thể là đơn lớp hoặc đa lớp. Trong quá trình hấp phụ, lượng chất bị hấp phụ và cấu trúc lớp hấp phụ phụ thuộc chủ yếu vào cấu trúc phân tử chất hoạt động bề mặt, nồng độ chất hoạt động bề mặt, cấu trúc không gian rỗng, thành phần và đặc tính của đất đá vữa [2]. Cùng một chất hấp phụ nhưng trong môi trường có sự cạnh tranh bởi các tạp chất hoặc các chất hấp phụ khác sẽ làm cho khả năng hấp phụ lên cùng một bề mặt khác nhau. Do đó, cần xác định khả năng hấp phụ của từng đối tượng chất hoạt động bề mặt nghiên cứu trước khi tiến hành các thí nghiệm tăng thu hồi dầu bằng chất hoạt động bề mặt. Việc xác định khả năng hấp phụ của một chất hoạt động bề mặt thường được thực hiện trong các thí nghiệm ở trạng thái tĩnh hoặc động.

2.1. Hấp phụ chất hoạt động bề mặt tại trạng thái tĩnh (hấp phụ tĩnh) [3]

Sự hấp phụ tĩnh xác định đơn giản bằng việc cho chất hoạt động bề mặt tiếp xúc với mẫu đất đá vữa tại các nồng độ ban đầu khác nhau cho đến khi đạt được trạng thái cân bằng, không thay đổi nồng độ. Lượng chất hấp phụ được tính từ sự chênh lệch nồng độ trước và sau khi tiếp xúc với đất đá vữa. Qua thí nghiệm hấp phụ tĩnh có thể xác định được đường đẳng nhiệt hấp phụ (mô hình Langmuir), từ đó đánh giá khả năng hấp phụ của một chất thông qua các đại lượng đặc trưng.

Phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir:

$$A = A_m \times \frac{K \times C}{1 + K \times C} \quad (1)$$

Trong đó:

C: Nồng độ chất hoạt động bề mặt tại thời điểm cân bằng (mg/L hoặc g/L);

A: Lượng chất hoạt động bề mặt hấp phụ tại thời điểm cân bằng (mg/g hoặc $\mu\text{g/g}$);

A_m : Lượng chất hoạt động bề mặt hấp phụ cực đại (mg/g hoặc $\mu\text{g/g}$)

K: Hằng số Langmuir (L/mg hoặc L/g)

Để xác định được các tham số A_{max} và K, chuyển phương trình (1) về dạng:

$$\frac{C}{A} = \frac{1}{A_m} \times C + \frac{1}{A_m \times K} \quad (2)$$

Vẽ đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của C/A vào C sẽ được 1 đường thẳng. Từ hệ số góc và khoảng cắt trục tung sẽ xác định được đại lượng A_m và K đặc trưng cho khả năng hấp phụ của từng chất hoạt động bề mặt đối với đất đá vữa.

2.2. Hấp phụ chất hoạt động bề mặt tại trạng thái động (hấp phụ động)

Về mặt lý thuyết, quá trình hấp phụ một chất hoạt động bề mặt trong dung dịch lên bề mặt đất đá trong trạng thái động thường gồm 3 giai đoạn [4]:

- Nút chất hoạt động bề mặt di chuyển và xâm nhập trong không gian thể tích đất đá vữa;
- Phân tử các chất hoạt động bề mặt khuếch tán vào bên trong hệ mao quản của đất đá vữa và hấp phụ lên bề mặt. Trong giai đoạn này nồng độ chất hoạt động bề mặt sẽ tăng dần cùng với sự dịch chuyển của nút hoạt động bề mặt được bơm vào cho đến khi đạt giá trị ổn định;

- Dưới tác dụng của dòng nước đẩy ngay sau nút chất hoạt động bề mặt, sẽ diễn ra quá trình giải hấp. Các chất hoạt động bề mặt sẽ thoát ra khỏi hệ thống các lỗ rỗng và đi ngược trở vào dung dịch đẩy, ngoại trừ các phân tử chất hoạt động bề mặt được gắn chặt với bề mặt đất đá vữa sâu bên trong các lỗ rỗng hoặc được bẫy tại các vị trí mà dòng nước đẩy không xâm nhập vào.

Sự hấp phụ động được xác định bằng cách bơm dung dịch chất hoạt động bề mặt qua một mẫu core đã xác định trước độ thấm, độ rỗng và đo nồng độ hoạt động bề mặt tại đầu ra. Có nhiều phương pháp để xác định cân

bằng hấp phụ và lượng chất hoạt động bề mặt bị hấp phụ [1]. Phương pháp đơn giản nhất là bơm một dung dịch hoạt động bề mặt qua mẫu core, sau đó đẩy bằng nước muối đến khi không xác định được chất hoạt động bề mặt tại đầu ra. Thí nghiệm xác định hấp phụ động giúp đánh giá mô hình cũng như quá trình áp dụng thực tế trong thu hồi dầu.

Về nguyên tắc, tiến hành bơm dung dịch hoạt động bề mặt với lưu lượng được giữ ổn định. Lấy mẫu đầu ra theo từng phân đoạn và xác định nồng độ, cho đến khi nồng độ không thay đổi (tương đương nồng độ chất hoạt động bề mặt đầu vào). Sau đó, bơm đẩy bằng nước và tiếp tục theo dõi nồng độ đầu ra cho tới khi không phát hiện được chất hoạt động bề mặt. Sự chênh lệch giữa lượng chất hoạt động bề mặt bơm vào và tổng lượng chất hoạt động bề mặt trong các phân đoạn tại đầu ra sẽ cho biết lượng chất hoạt động bề mặt được giữ lại trong quá trình hấp phụ động và giải hấp với nước sau đó.

3. Thực nghiệm

3.1. Hóa chất

Các chất hoạt động bề mặt anion sử dụng trong các thí nghiệm hấp phụ trong nghiên cứu này bao gồm 4 chất thuộc họ sulfonate như Alpha olefin sulfonate - AOS 35% (Dowfax), Linear alkylbenzene sulfonate - LAS 30% (Dowfax), Branched alpha olefin sulfonate - A-168 40% (Siponate) và Petroleum sulfonate - TRS-40 (Witco).

Các chất được sử dụng để phân tích nồng độ chất hoạt động bề mặt bằng phương pháp trắc quang gồm: MO tinh khiết (Aldrich), CTAC 25% (Aldrich), CH_3COOH băng (Aldrich), ammonium acetate tinh khiết (Aldrich), NaCl tinh khiết (Aldrich).

Mẫu đất đá vữa lấy từ mỏ Bạch Hổ, được nghiền mịn đến kích cỡ khoảng 40 mesh (0,5mm), rửa sạch và sấy khô trong 24 giờ tại nhiệt độ 105°C trước khi sử dụng.

3.2. Phân tích chất hoạt động bề mặt anion bằng phương pháp trắc quang với thuốc thử MO [5]

Phương pháp xác định nồng độ chất hoạt động bề mặt anion trong nước dựa trên sự tương tác cạnh tranh giữa phân tử MO và phân tử chất hoạt động bề mặt anion với phân tử CTAC. Pha dung dịch thuốc thử gồm MO và CTAC (theo tỷ lệ 1:1 về thể tích) được dung dịch có màu vàng chanh. Lấy 3ml mẫu chất hoạt động bề mặt anion cho vào 6ml dung dịch thuốc thử, cho thêm 1ml dung dịch đệm để ổn định pH. Lắc kỹ trong 1 phút được

dung dịch màu vàng cam, sau đó đo độ hấp thụ quang xác định bước sóng tại đó cường độ hấp thụ đạt cực đại.

Lập đường chuẩn các chất hoạt động bề mặt nghiên cứu, xác định khoảng đo tuyến tính và giới hạn phát hiện của phương pháp (LoD) [6]. Sử dụng các đường chuẩn này để xác định nồng độ chất hoạt động bề mặt thu được trong mẫu.

$$LoD = \frac{3,3 \times SD}{a} \quad (3)$$

Trong đó:

SD: Độ lệch chuẩn của mẫu phân tích có nồng độ thấp nhất của đường chuẩn được đo lặp lại ít nhất 3 lần;

a: Hệ số góc của đường chuẩn.

3.3. Hấp phụ tĩnh [3]

Nhiệt độ trong các vỉa cát kết thuộc mỏ Bạch Hổ dao động từ 80 - 130°C. Trong các thí nghiệm đẳng nhiệt hấp phụ, nhóm tác giả tiến hành tại nhiệt độ ổn định 80°C. Nhìn chung, quá trình hấp phụ một chất tan tại một nồng độ xác định (ở đây là chất hoạt động bề mặt) từ dung dịch lên đất đá vỉa thường không chịu ảnh hưởng bởi yếu tố áp suất, nên các thí nghiệm xác định đẳng nhiệt hấp phụ ở trạng thái tĩnh thường được tiến hành tại điều kiện ổn định nhiệt độ (đẳng nhiệt) và áp suất khí quyển.

Pha từng dung dịch chất hoạt động bề mặt tại các nồng độ ban đầu khác nhau (C_o) trong nước muối có hàm lượng 3,5%, sau đó cho vào từng bình tam giác cùng một lượng đất đá (m), đặt lên máy lắc ngang. Khi quá trình hấp phụ đạt trạng thái cân bằng (sau khoảng 24 giờ), đưa mẫu đi phân tích nồng độ chất hoạt động bề mặt (C).

Lượng chất hoạt động bề mặt A (mg/g) đã hấp phụ trong đá được tính theo công thức sau:

$$A = \frac{(C_o - C)}{m} \times \frac{V}{1000} \quad (4)$$

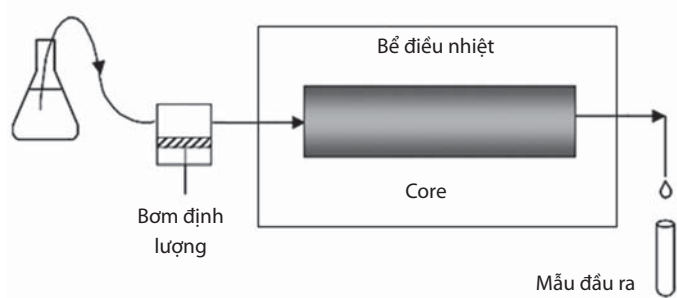
Trong đó:

C_o : Nồng độ chất hoạt động bề mặt ban đầu (mg/L);

C: Nồng độ chất hoạt động bề mặt trong dung dịch tại trạng thái cân bằng (mg/L);

V: Thể tích dung dịch hoạt động bề mặt (mL);

m: Khối lượng đất đá hấp phụ (g).



Hình 1. Mô hình bộ thiết bị đo hấp phụ động các chất hoạt động bề mặt

Sau khi có được các giá trị A (lượng chất đã hấp phụ trên đá) tương ứng với giá trị C (nồng độ dung dịch hoạt động bề mặt tại trạng thái cân bằng), vẽ đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của A vào C, đồng thời áp dụng mô hình Langmuir để xác định các tham số A_m và K.

3.4. Hấp phụ động [7]

Dung dịch chất hoạt động bề mặt được pha tại nồng độ 500mg/L trong nước muối có hàm lượng 3,5%. Mẫu đá được ép chặt vào trong xylanh đựng mẫu có đường kính khoảng 1,5cm và chiều dài 10cm (sand pack). Độ rỗng của các mẫu trong khoảng 35 - 38%. Một hệ thống bơm điều chỉnh lưu lượng và thu mẫu được kết nối với đầu vào và đầu ra của xylanh. Chất hoạt động bề mặt và nước muối bơm ép sẽ được bơm đẩy qua mẫu xylanh. Tại đầu ra các ống nghiệm được chuẩn bị sẵn để lấy mẫu. Toàn bộ hệ mẫu được đặt trong bể điều nhiệt để giữ cho nhiệt độ luôn ổn định tại 80°C.

Mẫu trước tiên được bơm bão hòa nước. Sau đó, dung dịch chất hoạt động bề mặt được đẩy với lưu lượng không đổi (khoảng $1,5V_{pore}$ /giờ). Cứ mỗi $0,3 V_{pore}$ lại lấy mẫu đầu ra để phân tích nồng độ chất hoạt động bề mặt. Dung dịch chất hoạt động bề mặt được bơm đến khi nồng độ chất hoạt động bề mặt ở đầu ra không đổi và xấp xỉ với nồng độ đầu vào. Lúc này, tiến hành bơm đẩy bằng dung dịch nước muối 3,5% cho tới khi không phát hiện chất hoạt động bề mặt tại đầu ra.

Lượng chất hoạt động bề mặt A ($\mu\text{g/g}$) được giữ lại trong đá được tính theo công thức:

$$A = \frac{(C_o \times \frac{V_o}{1000} - \sum_1^n C_i \times \frac{V_i}{1000})}{m} \times 1000 \quad (5)$$

Trong đó:

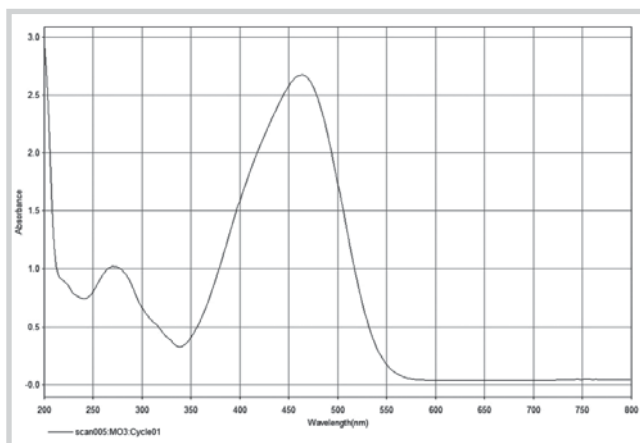
C_o : Nồng độ chất hoạt động bề mặt ban đầu (mg/L);

V_o : Tổng thể tích dung dịch chất hoạt động bề mặt bơm ép đến thời điểm đẩy nước (mL);

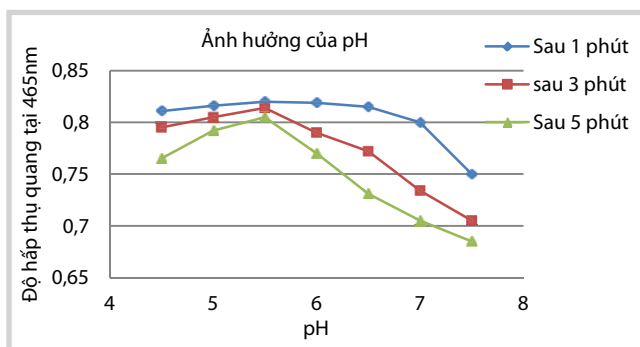
C_i : Nồng độ chất hoạt động bề mặt trong phân đoạn thứ i tại đầu ra (mg/L);

Bảng 1. Điều kiện thí nghiệm hấp phụ động

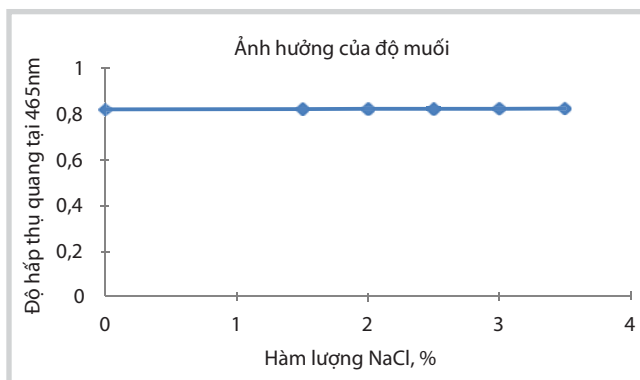
TT	Chất hoạt động bề mặt	Tốc độ bơm (V _{pore} /giờ)	Nồng độ đầu (ppm)	Khối lượng đá (g)	Độ rỗng (%)
1	AOS	1,503	500	53,08	35,08
2	LAS	1,505	500	55,51	37,27
3	A-168	1,510	500	55,05	33,58
4	TRS-40	1,506	500	55,24	37,95



Hình 2. Cực đại hấp thụ quang của hỗn hợp chất hoạt động bề mặt anion + thuốc thử tại 465nm



Hình 3. Ảnh hưởng của yếu tố pH đến xác định nồng độ chất hoạt động bề mặt anion bằng phương pháp trắc quang với thuốc thử Mo tại bước sóng 465nm



Hình 4. Ảnh hưởng của nồng độ NaCl đến xác định nồng độ chất hoạt động bề mặt anion bằng phương pháp trắc quang với thuốc thử Mo tại bước sóng 465nm

V_i: Thể tích phân đoạn thứ i tại đầu ra (mL);

n: Tổng phân đoạn của toàn bộ quá trình thí nghiệm;

m: Khối lượng đất đá vữa trong mẫu core (g).

4. Kết quả và thảo luận

4.1. Đánh giá khả năng phân tích chất hoạt động bề mặt anion bằng phương pháp trắc quang với thuốc thử MO

- Bước sóng hấp thụ cực đại

Dung dịch thuốc thử và chất hoạt động bề mặt anion được quét trên thiết bị phân tích UV-Vis UV-200-RS của MRC trong khoảng từ 200 - 800nm cho thấy đỉnh hấp thụ cực đại tại 465nm (Hình 2). Như vậy, có thể sử dụng bước sóng tại 465nm để tiến hành lập đường chuẩn và xác định nồng độ các chất hoạt động bề mặt anion bằng phương pháp trắc quang với thuốc thử MO [8].

- Ảnh hưởng của pH

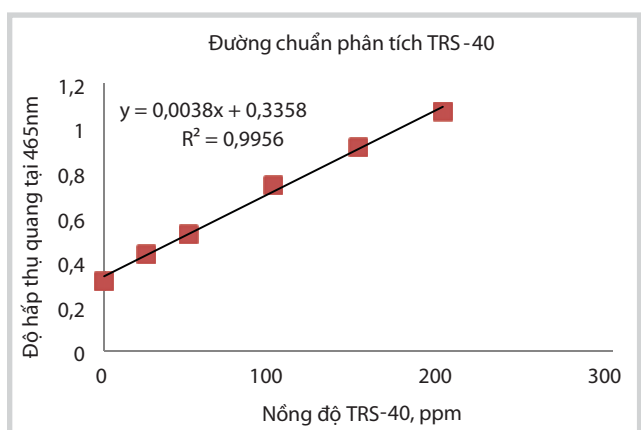
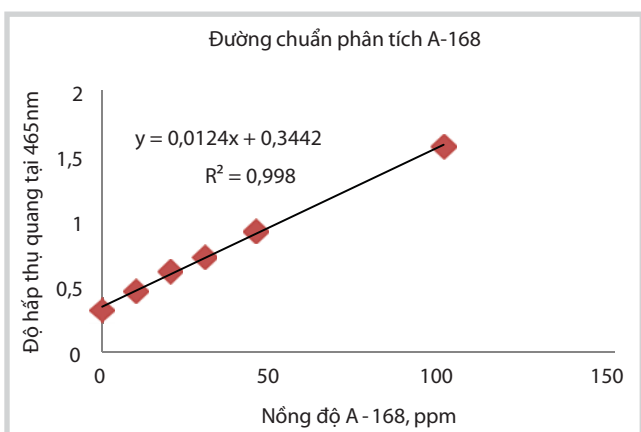
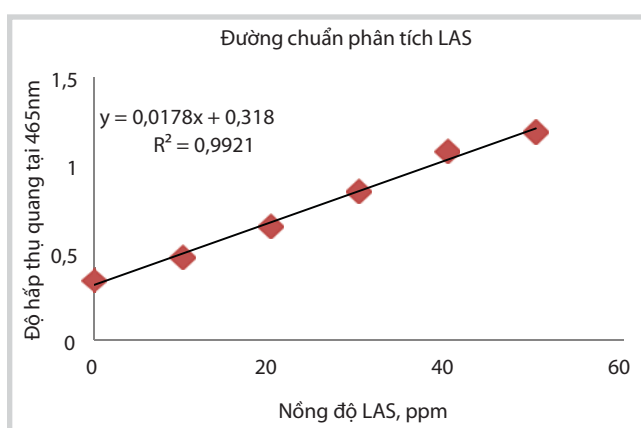
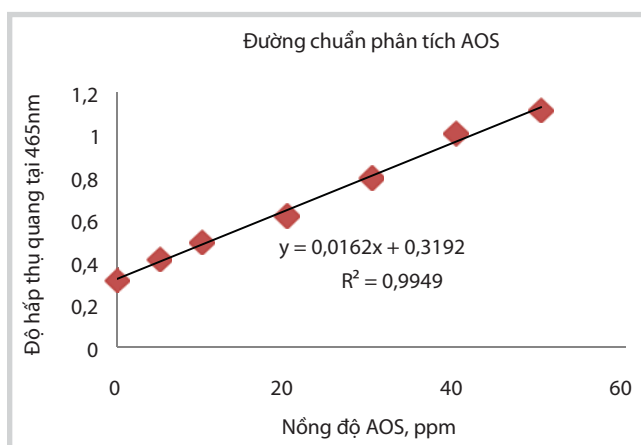
Mẫu chứa chất hoạt động bề mặt anion tại nồng độ 50mg/L được bổ sung thêm dung dịch đệm tại các pH khác nhau từ 4 ~ 8, sau đó thêm thuốc thử và đo tại bước sóng 465nm theo thời gian. Kết quả thu được cho thấy tại giá trị pH = 5,6 độ hấp thụ quang là lớn nhất và ổn định nhất, giá trị cường độ hấp thụ (Abs) gần như không đổi trong vòng 3 phút đầu tiên (Hình 3). Do vậy, trong các phương pháp trắc quang với thuốc thử MO để xác định các chất hoạt động bề mặt anion cần bổ sung đệm acetate để giữ giá trị pH khoảng 5,6 trong suốt quá trình đo.

- Ảnh hưởng của nồng độ NaCl

Để phù hợp với thực tế trong quá trình đẩy dầu, nhóm tác giả đã tiến hành khảo sát độ hấp thụ quang với hàm lượng muối tăng dần từ 0 - 3,5% đối với mẫu chất hoạt động bề mặt tại nồng độ 50mg/L, pH = 5,6. Kết quả thu được cho thấy, với hàm lượng NaCl trong khoảng 0 - 3,5% (tương đương với độ muối của nước biển), độ hấp thụ quang hầu như không khác so với mẫu nước cất. Vì vậy, trong các thí nghiệm sau, chất hoạt động bề mặt gốc sẽ được pha trong nước muối với hàm lượng 3,5%. Đồng thời, có thể khẳng định sự pha loãng nồng độ NaCl trong quá trình hấp phụ hay phân tích mẫu không ảnh hưởng đến phương pháp đo.

- Đường chuẩn của các chất hoạt động bề mặt nghiên cứu

Áp dụng phương pháp trắc quang với thuốc thử MO cho các chất hoạt động bề mặt nghiên cứu, nhóm tác giả đã lập đường chuẩn cho từng chất, khoảng tuyến tính và giới hạn phát hiện được (Bảng 2). Các giá trị hệ số tương



Hình 5. Đường chuẩn các chất hoạt động bề mặt nghiên cứu

Bảng 2. Kết quả lập đường chuẩn các chất hoạt động bề mặt anion bằng phương pháp trắc quang với thuốc thử MO (bước sóng 465nm, pH = 5,6, hàm lượng NaCl 3,5%)

Chất hoạt động bề mặt	Khoảng tuyến tính (ppm)	Giới hạn phát hiện LoD (ppm)	R ²
AOS	0 - 50	1,92	99,4
LAS	0 - 50	3,78	99,2
TRS-40	0 - 200	20,36	99,5
A-168	0 - 100	2,07	99,8

quan (R²) đều đạt trên 99%, chứng tỏ phương pháp trắc quang với thuốc thử MO chính xác và tin cậy, có thể áp dụng để phân tích nồng độ các chất hoạt động bề mặt anion trong môi trường nước muối.

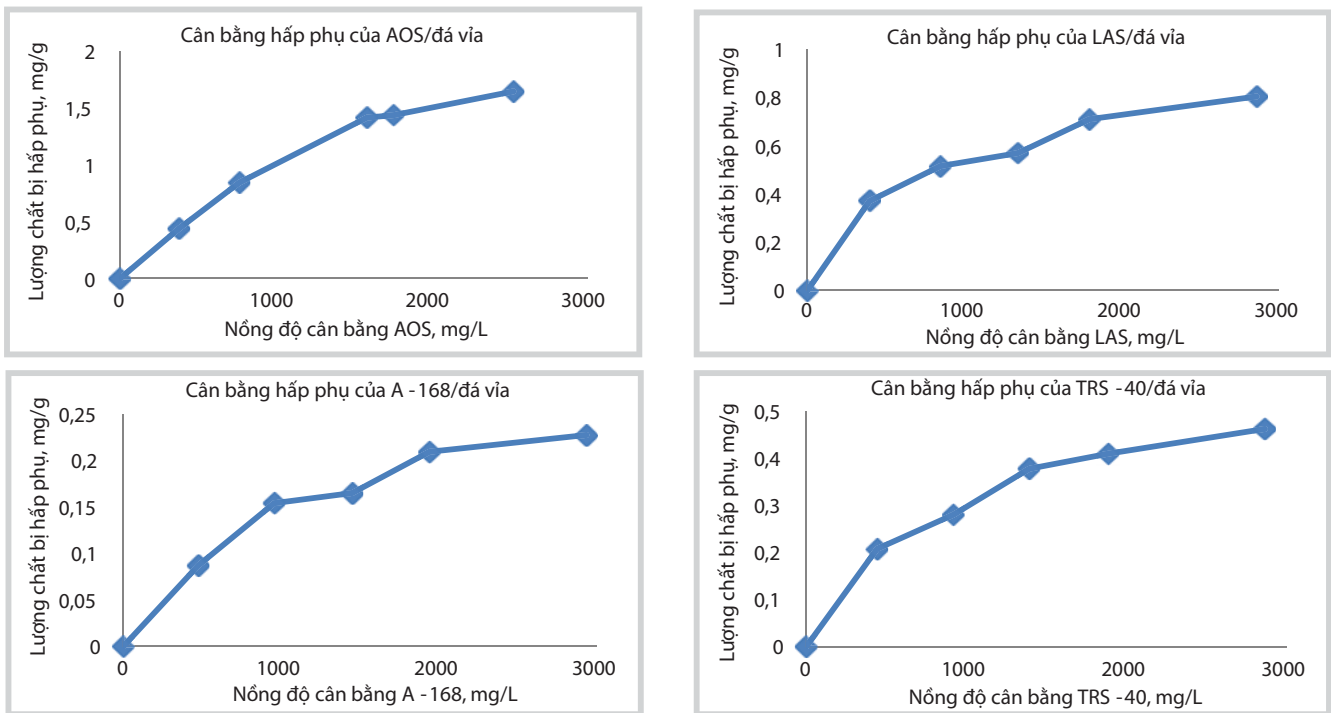
4.2. Kết quả xác định khả năng hấp phụ tĩnh

Các thí nghiệm hấp phụ tĩnh được tiến hành tại nhiệt độ ổn định, các chất hoạt động bề mặt được tiếp xúc với đất đá vĩa trong khoảng thời gian 24 giờ và được khuấy trộn đều. Sau 24 giờ, lấy mẫu đo nồng độ chất hoạt động bề mặt tại thời điểm cân bằng (C), từ đó xác định lượng chất hoạt động bề mặt bị hấp phụ tại thời điểm cân bằng (A) theo công thức (4). Đường hấp phụ đẳng nhiệt (adsorption isotherm) biểu diễn sự phụ thuộc của A vào C được biểu diễn như Hình 6.

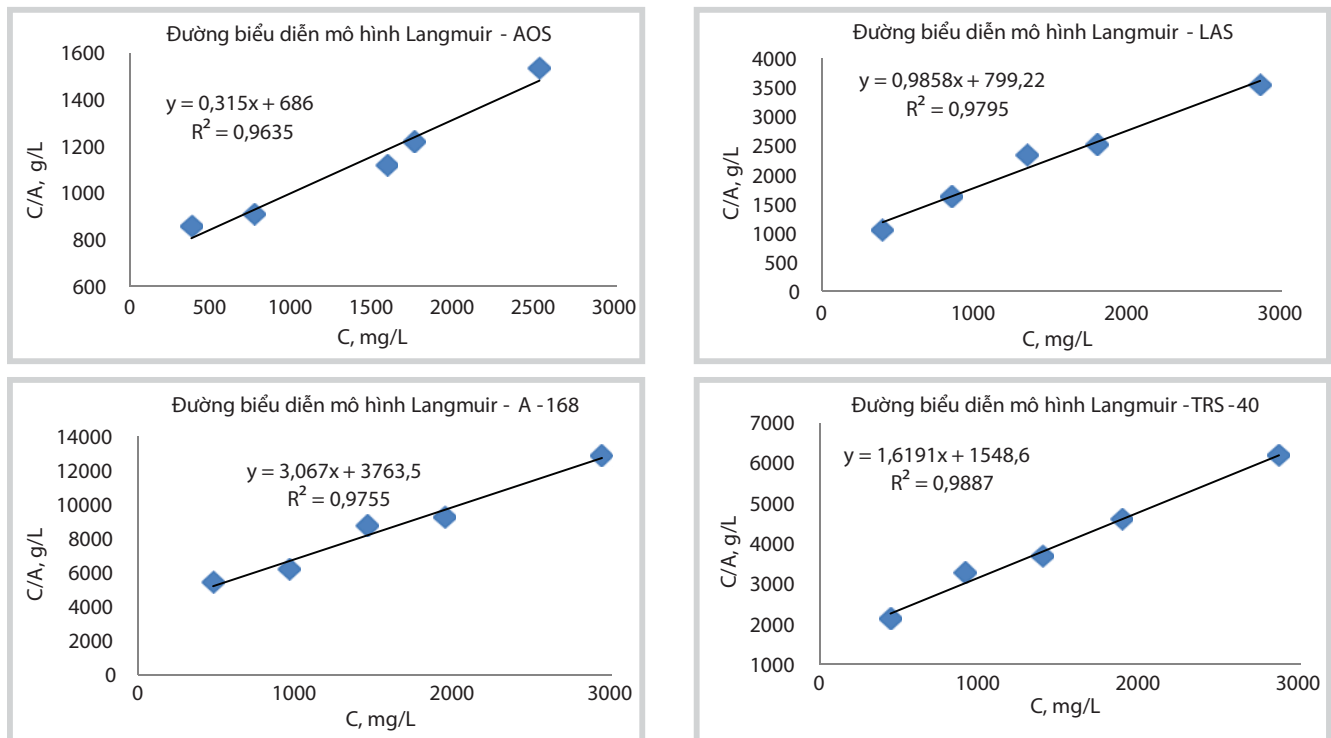
Từ các kết quả thu được, nhóm tác giả áp dụng mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir để xác định các hằng số đặc trưng cũng như đánh giá sơ bộ về khả năng hấp phụ của các chất hoạt động bề mặt trên đất đá vĩa. Từ đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của giá trị C/A với C, nhóm tác giả xác định được các đường biểu diễn tuyến tính (Hình 7), từ đó xác định được các tham số của mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir là các giá trị A_m và K (Bảng 3).

Từ kết quả các tham số thu được, nhóm tác giả rút ra một số đánh giá về quá trình hấp phụ tĩnh các chất hoạt động bề mặt trên đá cát kết mỏ Bạch Hổ như sau:

- Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir phản ánh khá phù hợp đối với sự hấp phụ của các chất hoạt động bề mặt lên đất đá vĩa nghiên cứu trong trạng thái tĩnh;
- Hấp phụ của các chất hoạt động bề mặt lên đất đá vĩa chủ yếu là sự hấp phụ đơn lớp;
- Giá trị K của mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir thu được có giá trị khá nhỏ ($\approx 10^{-3}$ L/g), chứng tỏ sự tương tác giữa các chất hoạt động bề mặt với bề mặt đất cát kết mỏ Bạch Hổ là khá yếu (năng lượng hấp phụ thấp);
- Chất hoạt động bề mặt AOS và LAS có dung lượng hấp phụ cực đại lớn có thể do cấu trúc phân tử mạch thẳng (linear) và do đó dễ dàng chui vào các hang hốc của hệ thống xốp đất đá vĩa.



Hình 6. Đường đẳng nhiệt hấp phụ các chất hoạt động bề mặt trong điều kiện tĩnh (80°C)



Hình 7. Đường biểu diễn sự phụ thuộc của giá trị C/A vào C theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir

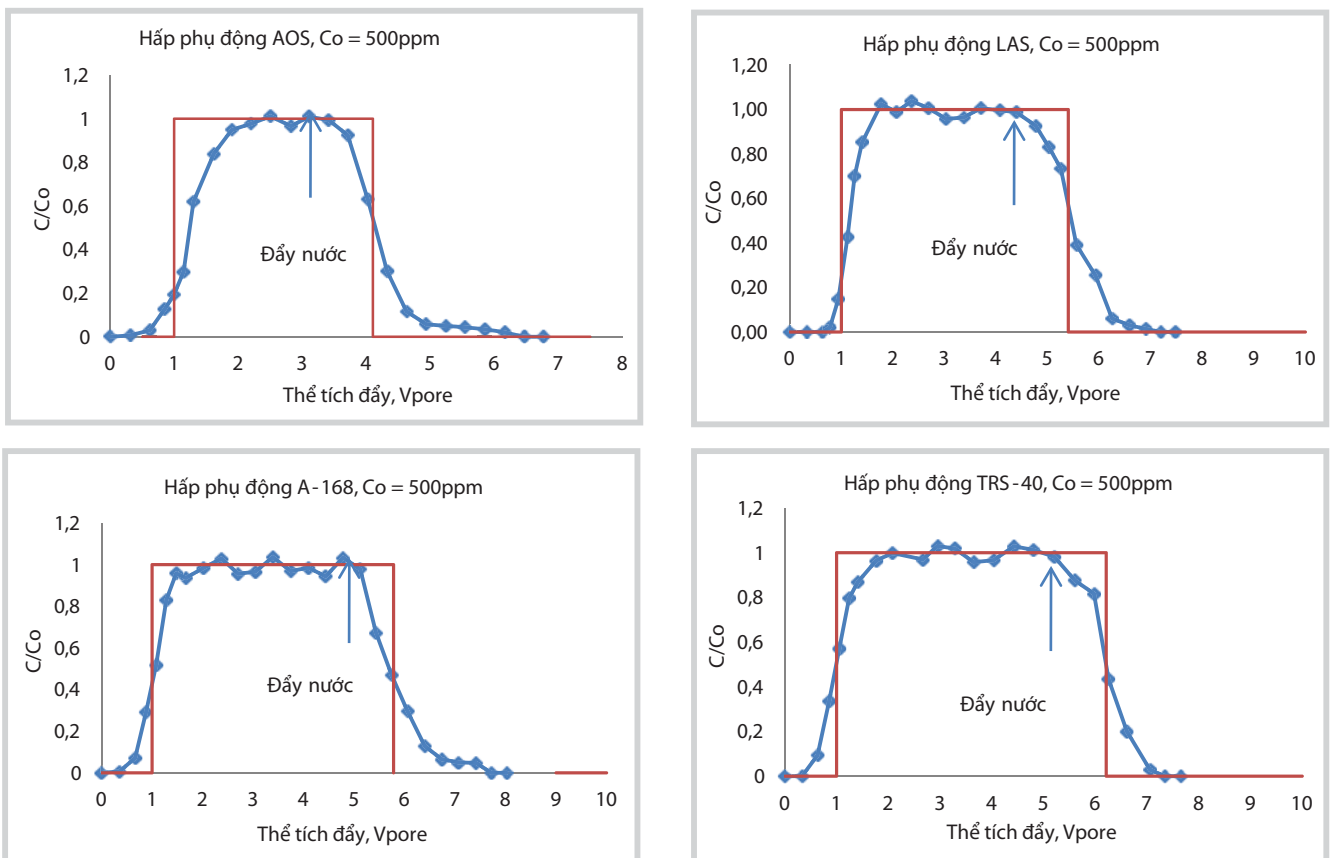
Bảng 3. Kết quả xác định các giá trị dung lượng hấp phụ cực đại (A_m) và hằng số Langmuir (K) trong thí nghiệm hấp phụ tĩnh

Chất hoạt động bề mặt	A_m (mg/g)	K (L/g)	R^2 (%)
AOS	3,18	$0,45 \cdot 10^{-3}$	96,3
LAS	1,02	$1,23 \cdot 10^{-3}$	97,9
A-168	0,33	$0,82 \cdot 10^{-3}$	97,5
TRS-40	0,62	$1,04 \cdot 10^{-3}$	98,8

4.3. Kết quả xác định khả năng hấp phụ động

Kết quả thí nghiệm và phân tích nồng độ chất hoạt động bề mặt các phân đoạn tại đầu ra (theo quy trình tại mục 3. Thực nghiệm) được thể hiện trong Hình 8.

Kết quả cho thấy, chất hoạt động bề mặt thường bắt đầu xuất hiện tại thời điểm khoảng $0,3 - 0,6V_{pore}$ và đạt bão



Hình 8. Đường biểu diễn sự thay đổi nồng độ chất hoạt động bề mặt tại đầu ra trong thí nghiệm hấp phụ động (80°C)

hòa sau khoảng $3V_{pore}$. Đồng thời sau khi đẩy tiếp bằng nước muối, khoảng $3,5V_{pore}$ thì chất hoạt động bề mặt không còn xuất hiện (dưới ngưỡng phát hiện của phương pháp phân tích). Về mặt lý thuyết [4], nếu không có các vị trí thể tích rỗng mà chất hoạt động bề mặt không thể xâm nhập (inaccessible pore volume - IPV) thì phải sau khoảng $1V_{pore}$ mới xuất hiện chất hoạt động bề mặt. Tuy nhiên, chỉ sau khoảng $0,3V_{pore}$ đã bắt đầu xuất hiện chất hoạt động bề mặt, chứng tỏ trong mẫu core có một lượng đáng kể thể tích rỗng mà chất hoạt động bề mặt không thể xâm nhập. IPV là hiện tượng một phần thể tích chứa các phân tử chất tan (chất hoạt động bề mặt) di chuyển nhanh hơn sự di chuyển của các phân tử chất nền (nước muối) mà không xảy ra hiện tượng hấp phụ hoặc lưu giữ trong các lỗ xốp. Kết quả xác định lượng chất hoạt động bề mặt được giữ lại trong quá trình hấp phụ động theo công thức (5) được tóm tắt trong Bảng 4.

So sánh với kết quả hấp phụ tĩnh cho thấy đối với quá trình hấp phụ động, lượng chất hoạt động bề mặt được giữ lại sau khi đẩy bằng nước khá nhỏ ($9 \sim 25\mu\text{g/g}$), tuy nhiên so sánh tương quan khả năng hấp phụ giữa các chất là khá tương đồng như trong hấp phụ tĩnh. Trong điều kiện dòng chảy liên tục, tốc độ chuyển khối đến bề mặt đất đá, tương tác giữa chất hoạt động bề mặt và bề

Bảng 4. Kết quả xác định lượng chất hoạt động bề mặt giữ lại trong thí nghiệm hấp phụ động

Chất hoạt động bề mặt	Lượng chất hoạt động bề mặt được giữ lại sau khi đẩy nước ($\mu\text{g/g}$)
AOS	24,71
LAS	14,19
A-168	11,63
TRS-40	9,44

mặt đất đá vữa, thời gian đạt cân bằng hấp phụ và ảnh hưởng bởi thể tích rỗng không xâm nhập có thể làm cho lượng chất hoạt động bề mặt hấp phụ lên bề mặt đất đá sẽ ít hơn so với trong điều kiện tĩnh. Quá trình đẩy nước ngay sau khi bơm bão hòa chất hoạt động bề mặt chính là quá trình giải hấp. Tùy theo tương tác và cân bằng của chất hoạt động bề mặt với đất đá vữa mà sự giải hấp của các chất hoạt động bề mặt, hòa tan trở lại vào dòng nước sẽ khác nhau.

5. Kết luận

Qua các kết quả nghiên cứu, nhóm tác giả đã đánh giá đầy đủ khả năng hấp phụ của một số chất hoạt động bề mặt anion thường được sử dụng để tăng cường thu hồi dầu trên bề mặt đất đá vữa cát kết lấy từ mỏ Bạch Hổ trong trạng thái tĩnh và động tại điều kiện nhiệt độ ổn

định. Nghiên cứu cũng giới thiệu phương pháp phân tích đơn giản và tương đối hiệu quả để xác định nồng độ chất hoạt động bề mặt anion bằng phương pháp trắc quang.

Trong điều kiện dòng chảy liên tục, quá trình hấp phụ động thường chịu ảnh hưởng bởi yếu tố thể tích rỗng không xâm nhập và quá trình giải hấp bằng đẩy nước ngay sau nút chất hoạt động bề mặt làm cho lượng chất hoạt động bề mặt hấp phụ lên bề mặt đất đá vữa (9,44 ~ 24,71 μ g/g) thấp hơn nhiều trong điều kiện hấp phụ tĩnh (0,62 ~ 3,18mg/g).

Cơ chế hấp phụ - giải hấp có ý nghĩa quan trọng trong tăng cường thu hồi dầu bằng phương pháp hóa học. Khi mới được bơm vào vỉa chất hoạt động bề mặt sẽ hấp phụ ngay trên bề mặt đất đá vữa và chui vào các khe rỗng, lỗ rỗng rất nhỏ. Khi nước bơm ép đẩy chất hoạt động bề mặt sâu vào trong vỉa thì chất hoạt động bề mặt đã hấp phụ sẽ được giải hấp tăng hiệu quả của quá trình thu hồi dầu.

Tài liệu tham khảo

1. P.Somasundaran, L.Zhang. *Adsorption of surfactants on minerals for wettability control in improved oil recovery processes*. Journal of Petroleum Science and Engineering. 2006; 52: p. 198 - 212.
2. Laurier L.Schramm. *Surfactants - Fundamentals and applications in the petroleum industry*. Cambridge University Press. 2010.
3. Jozsef Toth. *Adsorption - Theory, modeling and analysis*. Marcel Dekker Inc. 2002.
4. M.R. Böhmer. *Adsorption and micellization of surfactants: Comparison of theory and experiment*. Dortor Thesis, Landbouwniversiteit Wageningen, Germany. 1991.
5. Q.He, H.Chen. *Flow injection spectrophotometric determination of anionic surfactants using methyl orange as chromogenic reagent*. Fresenius Journal of Analytical Chemistry. 2000; 367(3): p. 270 - 274.
6. B.J.Clack, T.Frost, M.A.Russell. *UV Spectroscopy - Techniques, instrumentation, data handling*. Chapman & Hall. 1993.
7. R.F.Mezzomo, P.Moczydlower, A.N.Sanmartin, C.H.V.Araujo. *A new approach to the determination of polymer concentration in reservoir rock adsorption tests*. SPE/DOE Improved Oil Recovery Symposium, Tulsa, Oklahoma, US. 13 - 17 April, 2002.
8. E.A.Wulkow, Dieter Hummel. *Identification and analysis of surface-active agents by infrared and chemical methods*. Interscience Publishers. 1962.
9. Mohammad Amin Safarzadeh, Seyyed Alireza Tabatabaei Nejad, Eghbal Sahraei. *Experimental Investigation of the effect of calcium lignosulfonate on adsorption phenomenon in surfactant alternative gas injection*. Journal of Chemical and Petroleum Engineering. 2011; 45(2): p. 141 - 151.

Study on the static and dynamic adsorption of anionic surfactants onto the sandstone of Bach Ho oil field

Kieu Anh Trung, Luong Van Tuyen, Ngo Hong Anh
Bui Thi Huong, Trinh Thanh Son
Vietnam Petroleum Institute

Summary

The adsorption of anionic surfactants (alpha olefin sulfonate, linear alkylbenzene sulfonate, branched alpha olefin sulfonate and petroleum sulfonate) onto the sandstone of Bach Ho oil field has been studied by static and dynamic methods. In the continuous flow condition, the dynamic adsorption process was influenced by some factors such as the inaccessible pore volume (IPV) and the desorption by later water flooding, and as a result, the capacity of dynamic adsorption was much lower than that of the static adsorption. Besides, the authors present a simple and reliable spectrophotometric method for determination of the concentration of anion surfactants based on the competition for cetyltrimethylammonium chloride (CTAC) between the acidic dye methyl orange (MO) and anionic surfactant.

Key words: Adsorption, anionic surfactants.