

Bài báo khoa học

Nghiên cứu hệ chất hoạt động bề mặt dùng cho thu hồi dầu tăng cường trong tầng móng mỏ Bạch Hổ

Phạm Hữu Tài^{1,2,3}, Nguyễn Xuân Huy^{1,2,*}, Nguyễn Việt Khôi Nguyên³, Lương Hải Linh³

¹ Khoa Kỹ thuật Địa chất và Dầu khí, Trường Đại học Bách Khoa TP.HCM; phtai.sdh17@hcmut.edu.vn; nxhuy@hcmut.edu.vn

² Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh; phtai.sdh17@hcmut.edu.vn; nxhuy@hcmut.edu.vn

³ Đại học Dầu khí Việt Nam; taiph@pvu.edu.vn; nguyennvk@pvu.edu.vn; linhlh@pvu.edu.vn

*Tác giả liên hệ: nxhuy@hcmut.edu.vn; Tel.: +84-966873824

Ban Biên tập nhận bài: 12/2/2022; Ngày phản biện xong: 28/3/2022; Ngày đăng bài: 25/4/2022

Tóm tắt: Mỏ Bạch Hổ bắt khai thác từ khoảng năm 1986 với trữ lượng dầu tại chỗ ước tính trên 500 triệu tấn dầu quy đổi. Hiện tại, mỏ đã đưa vào giai đoạn khai thác tam cấp. Một số khu vực được chọn để nghiên cứu và thử nghiệm cho các dự án thu hồi dầu tăng cường (EOR). Tuy nhiên, do mức độ phức tạp trong cấu trúc địa chất nên nhiều nghiên cứu không thành công. Nghiên cứu sử dụng các kết quả thí nghiệm để đề xuất hệ chất hoạt động bề mặt cho EOR trong một khu vực của mỏ Bạch Hổ. Các chất hoạt động bề mặt được lựa chọn, sàng lọc từ 7 chất khác nhau. Hệ chất hoạt động bề mặt được kết hợp từ 2–4 chất sẽ được bơm ép vào mẫu lõi để đánh giá khả năng thu hồi dầu. Chất hoạt động bề mặt gốc anionic cho kết quả tốt khi dùng ở nhiệt độ và độ khoáng hóa cao. Hệ 4 chất gồm LAS: AOS: ALAX: XSA-1416D với tỉ lệ % theo khối lượng 5,75:23:58,75:12,5 cho kết quả. Lượng dầu thu hồi ở các thí nghiệm bơm ép tăng thêm khoảng 30%. Kết quả nghiên cứu cho thấy tiềm năng của hệ chất hoạt động bề mặt trong điều kiện nhiệt độ và độ khoáng hóa cao. Tổng nồng độ chất hoạt động bề mặt khoảng 1000ppm sẽ là lựa chọn kinh tế cho dự án thu hồi dầu tăng cường.

Từ khóa: Chất hoạt động bề mặt; Thu hồi dầu tăng cường; Thí nghiệm bơm ép mẫu lõi; Mỏ Bạch Hổ.

1. Mở đầu

Việc sử dụng chất hoạt động bề mặt trong tăng cường thu hồi dầu được nghiên cứu từ những năm 1968 [1]. Nghiên cứu sử dụng chất hoạt động bề mặt để kết hợp với dầu tạo thành trạng thái nhũ tương. Nghiên cứu [2] đề xuất khả năng sử dụng dung dịch chất hoạt tính bề mặt như một pha phụ trợ để tăng khả năng thu hồi dầu. Những nghiên cứu sau đó chỉ ra quá trình xà phòng hóa trong điều kiện vỉa giúp ích trong việc giảm sức căng bề mặt pha [3], mở rộng biên độ để đạt được độ mặn tối ưu cho việc hình thành vi nhũ tương [4].

Đến nay, có nhiều mỏ trên thế giới áp dụng thành công bơm ép hệ chất hoạt động bề mặt để nâng cao hệ số thu hồi dầu từ đến 60% trên mẫu lõi từ mỏ Minas Oil Field [5], Loma Novia Field [6], Wichita County Regular Field [7]. Nồng độ các chất hoạt động thay đổi tùy theo đặc tính mỏ. Một số mỏ kết hợp từ 2 chất hoạt tính bề mặt để tăng hiệu quả thu hồi dầu [8–10].

Hiện tại ở Việt Nam, việc áp dụng thu hồi dầu tăng cường đã được nghiên cứu và triển khai trong những năm gần đây nhưng việc nghiên cứu chưa được thực hiện một cách hệ thống và bài bản nên hiệu quả chưa cao [11]. Nổi bật nhất là nghiên cứu [12] ở nhiệm vụ khoa học năm 2009 về “Nghiên cứu sử dụng gel và các chất hoạt động bề mặt để nâng cao hệ số thu hồi dầu mỏ” do Viện Khoa học vật liệu ứng dụng chủ trì. Nghiên cứu đưa ra công thức hệ hóa phẩm hệ chất hoạt động bề mặt bền nhiệt. Kế tiếp có thể kể là luận án tiến sĩ [13] về đề xuất hệ chất hoạt động bề mặt dùng trong thu hồi tăng cường dầu cho mỏ Bạch Hổ và mỏ Rồng được thực hiện ở Viện khoa học Vật liệu năm 2012. Việc áp dụng công nghệ tăng cường thu hồi dầu ở Việt Nam cần phải triển khai thận trọng và dựa trên cơ sở khoa học [11] do các giải pháp thu hồi dầu tăng cường đòi hỏi chi phí cao và rủi ro lớn, đặc biệt là mức độ phức tạp của các mỏ sẽ triển khai dự án thu hồi dầu tăng cường.

Mỏ Bạch Hổ là mỏ dầu lớn nhất của Việt Nam, có trữ lượng lớn (ước tính trữ lượng tại chỗ trên 500 triệu tấn dầu quy đổi với đối tượng khai thác chính là tầng đá móng. Tuy nhiên, sau gần 24 năm khai thác (từ tháng 09/1988), sản lượng dầu khai thác từ mỏ BH đã suy giảm nghiêm trọng. Từ mức trên 12 triệu tấn đạt đỉnh năm 2001 (và duy trì đến 2004) chỉ còn khoảng 5 triệu tấn năm 2011 [11]. Để duy trì áp suất vỉa, đảm bảo sản lượng khai thác, phương pháp bơm ép nước đã được áp dụng từ năm 1993 [14]. Tuy nhiên, do cấu tạo địa chất phức tạp, đá móng nứt nẻ hang hốc, nên hiện tượng ngập nước tại một số giếng khai thác đã sớm xuất hiện. Đến nay, số lượng giếng khai thác ở mỏ Bạch Hổ bị ngập nước ngày càng tăng, mức độ ngập nước ngày càng trầm trọng, một số giếng đã phải ngừng khai thác.

Do vậy, để bảo đảm và gia tăng hệ số thu hồi dầu tại mỏ Bạch Hổ, bên cạnh vấn đề duy trì áp suất vỉa bằng bơm ép nước hoặc bơm ép khí, cần phải tìm kiếm các tác nhân có khả năng cải thiện hiệu quả đẩy dầu của nước và khí. Giải pháp tiềm năng chính là sử dụng các chất hoạt động bề mặt.

Hầu hết các chất hoạt động bề mặt thương mại dùng cho thu hồi dầu tăng cường hoạt động ở nhiệt độ tối đa 120°C [15–16]. Với đặc điểm nhiệt độ cao đến 140°C ở mỏ Bạch Hổ là một thách thức lớn trong việc lựa chọn loại chất hoạt động bề mặt phù hợp. Thêm vào đó, độ khoáng hóa trên 40 mg/l và tổng hàm lượng cation hóa trị II cao hơn 2100 mg/l [17–18].

Nhiều nghiên cứu đã đưa ra các kết quả nghiên cứu cho thấy sự kết hợp của các chất hoạt động bề mặt có thể cải thiện khả năng bền nhiệt, mở rộng giới hạn tạo thành vi nhũ trong dãy độ khoáng hóa cao hơn [19–25]. Vì vậy, trong nghiên cứu này sẽ thực hiện theo hướng khảo sát tỉ lệ tương hợp của các chất hoạt động bề mặt để có thể tạo nên hệ dung dịch chất hoạt động bề mặt đáp ứng yêu cầu kỹ thuật ở mỏ Bạch Hổ.

Nghiên cứu được thực hiện dựa trên các thí nghiệm để đưa ra hệ chất hoạt động bề mặt phối trộn từ một số đơn chất hoạt động bề mặt tổng hợp và sản phẩm thương mại. Hệ dung dịch chất hoạt động phải đảm bảo các yếu tố như tan trong nước biển và bền nhiệt phù hợp với điều kiện trong tầng đá móng mỏ Bạch Hổ.

Vì vậy, việc nghiên cứu cơ sở khoa học để xây dựng hệ chất hoạt động bề mặt bền nhiệt ứng dụng trong công nghệ tăng cường thu hồi dầu tại các vỉa thuộc mỏ Bạch Hổ sẽ góp phần đáp ứng yêu cầu cấp thiết và lâu dài của ngành công nghiệp dầu khí Việt Nam.

2. Phương pháp nghiên cứu

2.1. Đối tượng nghiên cứu

Bạch Hổ thuộc lô 09–1 bồn trũng bề Cửu Long, cách Vũng Tàu khoảng 120 km về phía Đông Nam. Diện tích bề mặt của mỏ khoảng 120–130 km² với chiều sâu mực nước biển là 50 m. Vía dầu có chiều sâu lớn (3000–5000 m), nhiệt độ cao (90–170°C), gồm nhiều đới tượng khai thác có cấu trúc địa chất, đặc điểm thấm chứa và tính chất dầu vỉa biến đổi hết sức phức tạp. Móng nứt nẻ là thành hệ chứa dầu khí rất đặc biệt ở mỏ Bạch Hổ với tầng chứa dày. Khung đá có cấu tạo phức tạp không chứa dầu và không có độ thấm. Dầu tập trung đến các đới nứt nẻ. Sự phân đới thể hiện theo chiều ngang và thẳng đứng. Mạng nứt nẻ hiệu dụng

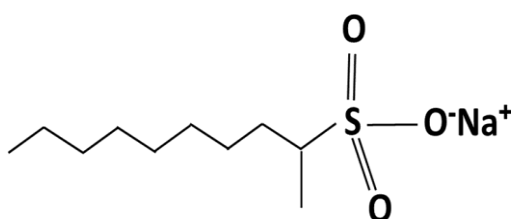
đa phần có nguồn gốc kiến tạo. Tính chất độ rỗng và độ thấm liên quan đến các dạng khe nứt lớn và vi khe nứt.

Việc bơm nước vào tầng đá móng được bắt đầu từ tháng 6 năm 1993. Đến cuối năm 1999 đã ghi nhận hơn 20 giếng có nước trong sản phẩm, chiếm gần 30% tổng quỹ giếng khai thác. Để nâng cao hiệu quả của phương pháp bơm ép nước, nhiều giải pháp điều chỉnh quá trình khai thác và bơm ép nước tầng đá móng mỏ Bạch Hổ đã được thực hiện như: bơm ép nước vào phần đáy ngập nước của thân dầu và duy trì áp suất lớn hơn áp suất bão hoà, hạn chế sự tách khí. Phương pháp bơm ép nước theo chu kỳ nhằm thay đổi hướng của dòng thấm thông qua việc tối ưu hoá lượng nước bơm ép và lượng chất lỏng khai thác cũng được thực hiện. Tuy nhiên, quá trình ngập nước vẫn tiếp tục diễn ra và một số giếng hiện nay không còn tiếp tục sản xuất nữa. Những giải pháp nâng cao hiệu quả khai thác đang được nghiên cứu để áp dụng cho mỏ Bạch Hổ.

2.2. Các chất hoạt động bề mặt

Các chất hoạt động bề mặt dùng trong nghiên cứu thuộc nhóm các chất hoạt hóa âm (*anionic surfactant*). Các chất hoạt động bề mặt này khi bị phân cực, đầu phân cực mang điện âm. Các chất hoạt tính bề mặt có đầu phân cực âm thường được dùng trong thu hồi dầu tăng cường do khả năng bền nhiệt cao, hoạt động trong dãy độ khoáng hóa rộng, mức độ bị hấp thụ lên khung đá ít và giá thành thấp hơn so với chất hoạt động bề mặt có đầu phân cực dương [26–28]. Trong nghiên cứu này, 10 chất hoạt động bề mặt hoạt hóa âm được pha trộn tổ hợp từ 2 đến 4 chất để đánh giá khả năng thu hồi dầu.

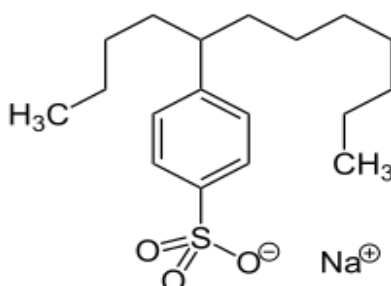
2.2.1. Alpha-Olefin Sulfonate (AOS)



Hình 1. Cấu trúc phân tử AOS.

AOS là sản phẩm thương mại của công ty Stephan. AOS có đuôi hydrocarbon mạch thẳng hay ít phân nhánh như Hình 1. AOS bền nhiệt, tan tốt trong nước, chịu được độ mặn và độ cứng cao, với nhiệt độ vừa lên đến 120°C, có khả năng giảm sức căng bề mặt hệ dầu – dung dịch xuống giá trị thấp và tăng cường tính tan cho nhiều chất hoạt động bề mặt trong môi trường nước biển có độ cứng cao với tổng lượng chất rắn hòa tan 22% [28].

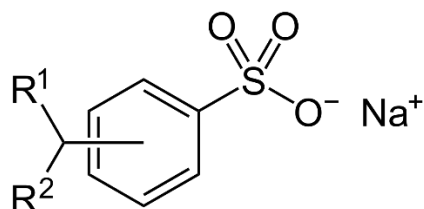
2.2.2. Linear Alkylbenzene Sulfonate (LAS)



Hình 2. Cấu trúc phân tử LAS.

LAS là sản phẩm thương mại của công ty TICO. LAS có mạch alkyl thẳng từ C10 – C13, chủ yếu là C12 như Hình 2. LAS bền nhiệt và có khả năng giảm giá trị sức căng bề mặt pha dầu–dung dịch chất hoạt động bề mặt xuống giá trị thấp. LAS khó tan trong nước biển, tạo kết tủa với cation Mg^{2+} , Ca^{2+} có trong nước biển.

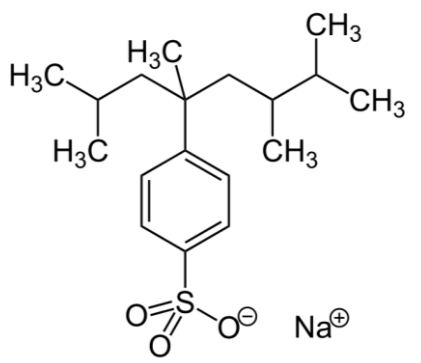
2.2.3. Heavy linear alkylbenzene sulfonate (HLAS)



Hình 3. Cấu trúc phân tử HLAS [29].

HLAS là sản phẩm thương mại của công ty Oil Chem Technology. HLAS có đuôi kỵ nước dạng mạch thẳng và dài C16 – C26. HLAS ít tan trong nước nhưng tan vô hạn trong dung môi hữu cơ.

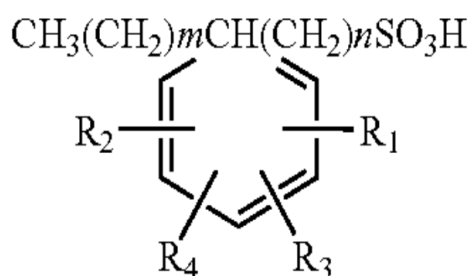
2.2.4. Branched alkylbenzene sulfonate (BAS)



Hình 4. Cấu trúc phân tử BAS [30].

BAS là sản phẩm thương mại của công ty Oil Chem Technology. BAS có đuôi kỵ nước dạng mạch nhánh như Hình 4, khó tan trong nước biển.

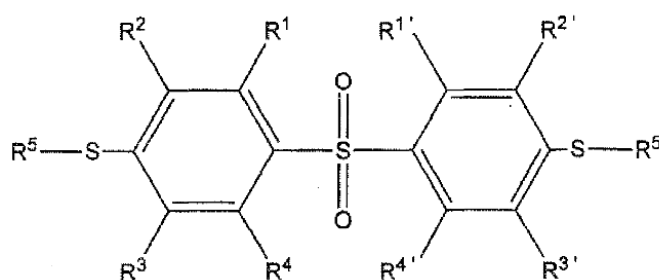
2.2.5. Arylalkyl xylene sulfonic acid C14–16 (XSA–1416)



Hình 5. Cấu trúc phân tử XSA–1416 [31].

XSA–1416 là sản phẩm thương mại của công ty Oil Chem Technology. Dạng thương mại của XSA–1416 có nồng độ 96% dạng dung dịch đặc quánh, màu sẫm, rất khó tan trong nước biển.

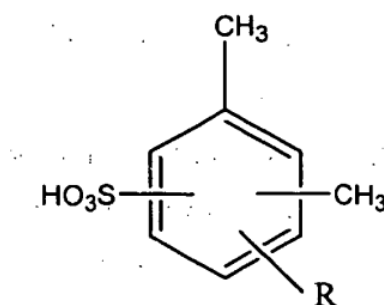
2.2.6. Diaryl alkyl xylene sulfonate C14–16 (XSA–1416D)



Hình 6. Cấu trúc phân tử XSA–1416D [32].

Tương tự như XSA–1416, XSA–1416D là sản phẩm thương mại của công ty Oil Chem Technology. Dạng thương mại của XSA–1416D có nồng độ 96% dạng dung dịch đặc quánh, màu sẫm, rất khó tan trong nước biển.

2.2.7. Heavy linear arylalkyl xylene sulfonic acid (ALAX–1416)



Hình 7. Cấu trúc phân tử ALAXX–1416 [33].

ALAX–1416 là sản phẩm thương mại của công ty Oil Chem Technology. ALAX–1416 rất khó tan trong nước biển. Tương tự như XSA–1416, ALAX–1416 được đóng chai ở dạng dung dịch nồng độ 96%.

2.3. Đặc tính nước biển dùng pha chế, dầu thô và đá móng khu vực mỏ Bạch Hổ

2.3.1. Nước biển

Nước biển khu vực mỏ BH có các tính chất đặc trưng và thành phần được trình bày ở Bảng 1.

Bảng 1. Tính chất và thành phần nước biển khu vực mỏ Bạch Hổ [12].

TT	Chỉ số	Đơn vị	Giá trị
1	Độ pH		7,28
2	Khối lượng riêng	kg/l	1,026
3	Độ mặn	%	3,66
4	Thành phần Na ⁺	mg/l	11 421
5	Thành phần K ⁺	mg/l	296
6	Thành phần Ca ⁺⁺	mg/l	1 162
7	Thành phần Mg ⁺⁺	mg/l	956
8	Thành phần HCO ₃ ⁻	mg/l	151,3
9	Thành phần Cl ⁻	mg/l	22 216
10	Thành phần SO ₄ ³⁻	mg/l	1,025

Theo giá trị các chỉ số đo được như ở Bảng 1, nước biển khu vực mỏ Bạch Hổ có độ mặn (Na^+) và độ cứng cao (Ca^{++} , Mg^{++}).

2.3.2. Dầu thô

Bảng 2. Thành phần dầu thô mỏ Bạch Hổ [12].

TT	Chỉ số	Đơn vị	Giá trị
1	Tỉ trọng	oAPI	39,85
2	Hàm lượng S	% khối lượng	0,03
3	Độ nhớt động lực	cP	0,819
4	Độ nhớt động học ở 70oC	m2/s	3,44
5	Hàm lượng paraffin	% khối lượng	29
6	Hàm lượng nito	% khối lượng	0,04
7	Chỉ số acid	mg KOH/g	0,06
8	Hàm lượng muối	% khối lượng	37,53
9	Hàm lượng nhựa	% khối lượng	1,97
10	Hàm lượng asphaltene	% khối lượng	0,77

Theo các chỉ số phân tích, dầu Bạch Hổ là loại dầu nhẹ, hàm lượng lưu huỳnh thấp, độ nhớt thấp. Tuy nhiên, hàm lượng nhựa và paraffin cao.

2.3.3. Đá móng

Bảng 3. Thành phần hóa học đá móng mỏ Bạch Hổ [12].

TT	Chỉ số	Đơn vị	Giá trị
1	SiO ₂	% khối lượng	72,9
2	Al ₂ O ₃	% khối lượng	13,6
3	Fe ₂ O ₃	% khối lượng	2,98
4	K ₂ O	% khối lượng	2,69
5	Na ₂ O	% khối lượng	4,14
6	CaO	% khối lượng	1,45
7	MgO	% khối lượng	1,25
8	SO ₄ ²⁻	% khối lượng	0,12
9	CO ₂	% khối lượng	0,44

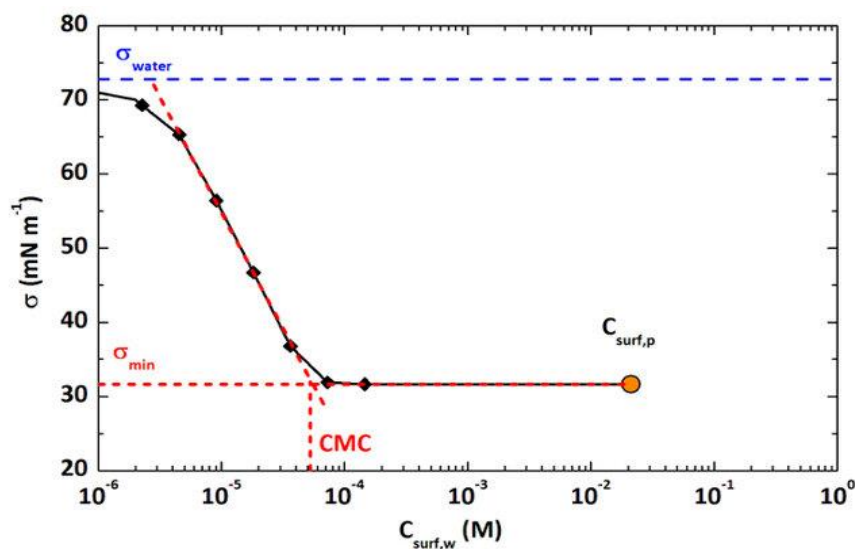
Từ các chỉ số do của đá móng mỏ Bạch Hổ cho thấy đá có tính acid với thành phần khối lượng SiO₂ khoảng 70%.

2.4. Lựa chọn, sàng lọc và xây dựng công thức tổ hợp chất hoạt động bề mặt

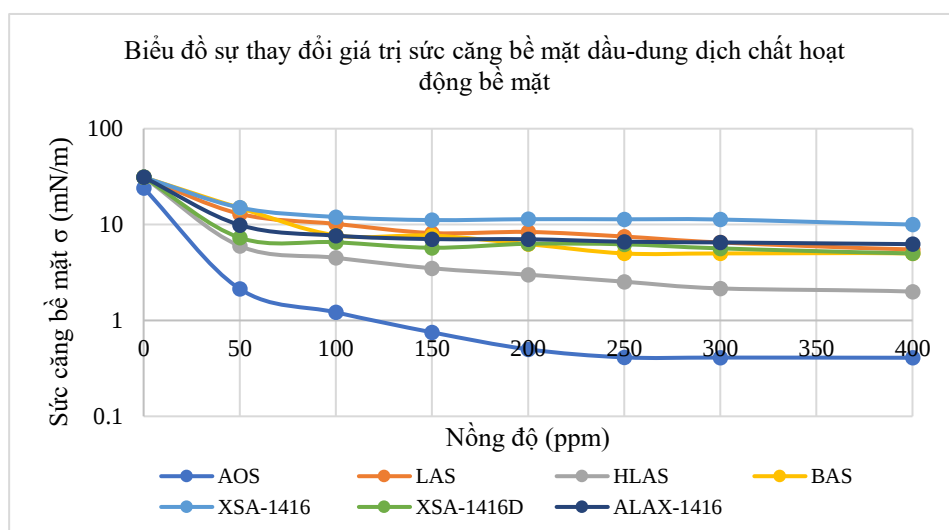
Việc lựa chọn các chất hoạt động bề mặt hợp phần không chỉ dựa vào các tiêu chí về kinh tế mà còn phải đảm bảo các yêu cầu kỹ thuật đối với chất hoạt động bề mặt trong thu hồi dầu tăng cường. Do các điều kiện đặc trưng của mỏ Bạch Hổ như nhiệt độ và độ khoáng hóa cao nên các chất hoạt động bề mặt được chọn ở nhóm anionic sulfonate. Các chất hoạt động bề mặt được dùng để sàng lọc và tổ hợp gồm AOS, LAS, BAS, XSA-1416, XSA-1416D và ALAX-1416. Đây là các chất hoạt động bề mặt thuộc nhóm anionic sulfonate thương mại có thể đáp ứng được một phần các yêu cầu kỹ thuật trong việc áp dụng cho thu hồi dầu tăng cường [34–37].

Giá trị nồng độ micella tới hạn (CMC) của dung dịch chất hoạt động bề mặt là đại lượng quan trọng để xác định khả năng giảm giá trị sức căng bề mặt của hệ dầu–dung dịch chất hoạt động bề mặt. Tại giá trị nồng độ tới hạn này, sức căng bề mặt hệ dung dịch không giảm thêm dù có tăng nồng độ chất hoạt động bề mặt như Hình 8 [38–39]. Các chất hoạt tính bề mặt sau khi sàng lọc được pha với nước biển với nồng độ 100 ppm. Ngoại trừ AOS, các chất hoạt động bề mặt khác đều cho ra hệ dung dịch đục. Trong các thí nghiệm kế tiếp, AOS vẫn được dùng nước biển để tạo dung dịch. 06 chất hoạt động bề mặt còn lại dùng nước cất để pha chế.

Giá trị sức căng bề mặt của từng dung dịch ở các nồng độ khác nhau được đo bằng thiết bị Spinning Drop Tensionmeter và thể hiện ở Hình 9.



Hình 8. Sự thay đổi của giá trị sức căng bề mặt của dung dịch chất hoạt động bề mặt tại điểm nồng độ tới hạn CMC [38].



Hình 9. Giá trị sức căng bề mặt theo nồng độ chất hoạt động bề mặt.

Giá trị nồng độ micelle tới hạn của các chất hoạt động bề mặt dùng trong quá trình nghiên cứu được thể hiện trên Bảng 4.

Bảng 4. Giá trị CMC của các chất hoạt động bề mặt.

TT	Chất hoạt động bề mặt	Nồng độ CMC	σ (mN/m)
1	AOS	200	0,414
2	LAS	300	5,716
3	HLAS	250	2,537
4	BAS	300	4,823
5	XSA-1416	300	11,290
6	XSA-1416D	300	5,642
7	ALAX-1416	100	7,666

AOS được chọn làm chất hoạt động bề mặt chính để tổ hợp với từng chất hoạt động bề mặt khác theo các tỉ lệ khác nhau. Hệ chất hoạt động sau khi được pha trộn sẽ được ủ ở 140°C, tương đương với nhiệt độ vữa sản phẩm để đánh giá mức độ ổn định của hệ dung dịch và sự thay đổi của sức căng bề mặt trong 31 ngày.

Bảng 5. Khảo sát hệ 2 cấu tử (2 chất hoạt động bề mặt).

TT	Hệ chất hoạt động bề mặt	Tỉ lệ	Trạng thái	Sức căng bề mặt ngày thứ 1 (mN/m)	Sức căng bề mặt ngày thứ 31 (mN/m)
1	AOS:XSA-1416D	9:1	Trong suốt	0,385	0,482
2	AOS:XSA-1416	4:1	Trong, có cặn	0,371	0,705
3	AOS:ALAX-1416	5:1	Trong, có cặn	0,445	1,750
4	AOS:BAS	3:1	Đục ở ngày 31	0,248	0,487
5	AOS:LAS	1:4	Đục ở ngày 7	–	

Trong các hệ chất hoạt động bề mặt đã thực hiện thì hệ AOS:XSA-1416D tỉ lệ 9:1 vẫn giữ trạng thái trong suốt sau 31 ngày ủ với sự thay đổi sức căng bề mặt không đáng kể. Kết quả này chứng tỏ hệ AOS:XSA-1416D bền nhiệt và tương thích với nước biển.

AOS trong tất cả các mẫu thử đã hỗ trợ cho chất hoạt động bề mặt còn lại tan tốt hơn trong nước biển. Tổng nồng độ chất hoạt động bề mặt trong mỗi mẫu thử là 1000 ppm, vượt xa so với mức CMC 100 ppm ở thí nghiệm đầu tiên với nước biển.

Trong 05 hệ dung dịch thí nghiệm ở trên, tuy hệ AOS:LAS đục ở ngày thứ 7 trong thời gian thí nghiệm nhưng đây là hệ có triển vọng nhất do tỉ lệ AOS:LAS thấp hơn 1. Cả 4 trường hợp còn lại, hệ ổn định khi tỉ lệ AOS chiếm phần nhiều hơn từ 3 lần (AOS:BAS) đến 9 lần (AOS:XSA-1416D).

Các kết quả của hệ 2 chất hoạt tính bề mặt đều chưa đáp ứng được các yêu cầu kỹ thuật cho thu hồi dầu tăng cường nên nghiên cứu sẽ tiếp tục thí nghiệm trên hệ 3 cấu tử (hệ 3 chất hoạt động bề mặt). Từ kết quả của hệ 2 chất hoạt động bề mặt, sự hiện diện của AOS đã hỗ trợ rất tốt quá trình tan của các chất hoạt động bề mặt khác trong nước biển. Thêm vào đó, LAS cho khả năng tan tốt nhất trong nước biển so với các chất hoạt động bề mặt còn lại nên LAS sẽ được cho thêm vào các hệ 2 cấu tử đã thí nghiệm ở trên.

Bảng 6. Khảo sát hệ 3 cấu tử (3 chất hoạt động bề mặt).

TT	Hệ chất hoạt động bề mặt	Tỉ lệ	Trạng thái	Sức căng bề mặt ngày thứ 1 (mN/m)	Sức căng bề mặt ngày thứ 31 (mN/m)
1	AOS:XSA-1416D:LAS	8:1:1	Trong suốt	0,371	0,445
2	AOS:XSA-1416:LAS	6:1:1	Trong suốt	0,334	0,557
3	AOS:ALAX-1416:LAS	5:1:1	Trong suốt	0,371	0,742
4	AOS:BAS:LAS	3:1:1	Trong suốt	0,286	0,469

Các hệ gồm ba chất hoạt động bề mặt sau 31 ngày ủ đều trong chứng tỏ hệ ba cấu tử có tính tương hợp với nước biển tốt hơn hệ hai cấu tử, tuy nhiên sức căng bề mặt vẫn chưa đạt giá trị đủ thấp nên tiếp tục nghiên cứu hệ 4 cấu tử để khảo sát tối ưu.

Theo kết quả các khảo sát trên, hệ AOS:XSA-1416D:LAS (8:1:1) tương hợp tốt với nước biển và cho σ ổn định ở mức thấp khoảng 0,3–0,4 mN/m sau 31 ngày ủ. Tuy nhiên, giá trị này vẫn chưa đủ thấp. Do đó, tiến hành phối trộn hệ bốn cấu tử với việc thay đổi tỉ lệ XSA-1416D:LAS với tổng nồng độ hai chất hoạt động bề mặt này luôn là 200 ppm và trong 800 ppm còn lại. Lượng AOS được giảm xuống và thay vào đó là một hoặc nhiều chất HDBM khác.

Bảng 7. Khảo sát hệ hơn 3 cấu tử.

TT	Hệ chất hoạt động bề mặt	Tỉ lệ	Trạng thái	Sức căng bề mặt ngày thứ 1 (mN/m)	Sức căng bề mặt ngày thứ 31 (mN/m)
1	AOS:XSA–1416D:LAS:ALAX–1416	70:4:16:10	Trong suốt	0,297	0,37
2	AOS:XSA–1416D:LAS:BAS	70:4:16:10	Trong suốt	0,223	0,464
3	AOS:XSA–1416D:LAS:BAS:ALAX–1416	70:4:16:5:5	Đục sau 14 ngày		

Theo kết quả từ Bảng 7, phương án 1 với hệ 4 cấu tử AOS:XSA–1416D:LAS:ALAX–1416 với tỉ lệ 70:4:16:10 cho kết quả tốt nhất theo mức độ ổn định sức căng bề mặt. Hệ 4 cấu tử này được tổ chức quy hoạch thực nghiệm để xác định nồng độ tối ưu cho từng thành phần.

Tổ hợp 4 cấu tử được chia ra 3 nhóm. Nhóm N1 là tổng nồng độ XSA–1416D:LAS theo tỉ lệ 1:4. Nhóm N2 là nồng độ AOS. Nhóm N3 là nồng độ ALAX–1416.

Bảng 8. Kết quả thí nghiệm theo quy hoạch.

TT	N1	N2	N3	Tổng	Sức căng bề mặt Sigma (mN/m)
1	275	550	150	975	0,37
2	275	550	100	925	0,33
3	275	500	150	925	0,45
4	275	500	100	875	0,33
5	225	550	150	925	0,37
6	225	550	100	875	0,41
7	225	500	150	875	0,37
8	225	500	100	825	0,37
9	208	525	125	858	0,45
10	292	525	125	942	0,37
11	250	483	125	858	0,37
12	250	567	125	942	0,33
13	250	525	83	858	0,33
14	250	525	167	942	0,41
15	250	525	125	900	0,31
16	250	525	125	900	0,29
17	250	525	125	900	0,30
18	250	525	125	900	0,31
19	250	525	125	900	0,30
20	250	525	125	900	0,30

3. Phân tích kết quả và thảo luận

Tiến hành tối ưu hóa hệ chất hoạt động bề mặt trên phần mềm tối ưu hóa thống kê MiniTab theo kết quả thí nghiệm ở Bảng 8 với biến số là các giá trị nồng độ N1, N2, và N3 và hàm tham chiếu Sigma. Quy hoạch thực nghiệm bậc hai của Box–Hunter [40] xác định tương quan của phương trình hồi quy Sigma theo 3 nhóm yếu tố: từng yếu tố riêng lẻ, bình phương từng yếu tố, và tương tác của cặp 2 yếu tố. Phương trình tương quan của Sigma theo các yếu tố N1, N2, N3 có dạng:

$$Sigma = a_0 + a_1N_1 + a_2N_2 + a_3N_3 + a_4N_1^2 + a_5N_2^2 + a_6N_3^2 + a_7N_1N_2 + a_8N_1N_3 + a_9N_2N_3$$

Kết quả tính hệ số tương quan từ phương trình hồi quy cho ra như Bảng 9.

Bảng 9. Hệ số tương quan các số hạng trong phương trình hồi quy Sigma.

Số hạng	Hệ số tương quan	Hệ số SE	T	P
Hằng số	8,23397	2,44208	3,372	0,007
N1	-0,02370	0,00608	-3,899	0,003
N2	-0,01718	0,00771	-2,22	0,050
N3	-0,00565	0,00566	-0,998	0,342
N1*N1	0,00006	0,00001	8,896	0,000
N2*N2	0,00002	0,00001	3,564	0,005
N3*N3	0,00004	0,00001	5,205	0,000
N1*N2	-0,00002	0,00001	-2,591	0,027
N1*N3	0,00004	0,00001	4,319	0,002
N2*N3	-0,00002	0,00001	-2,591	0,027

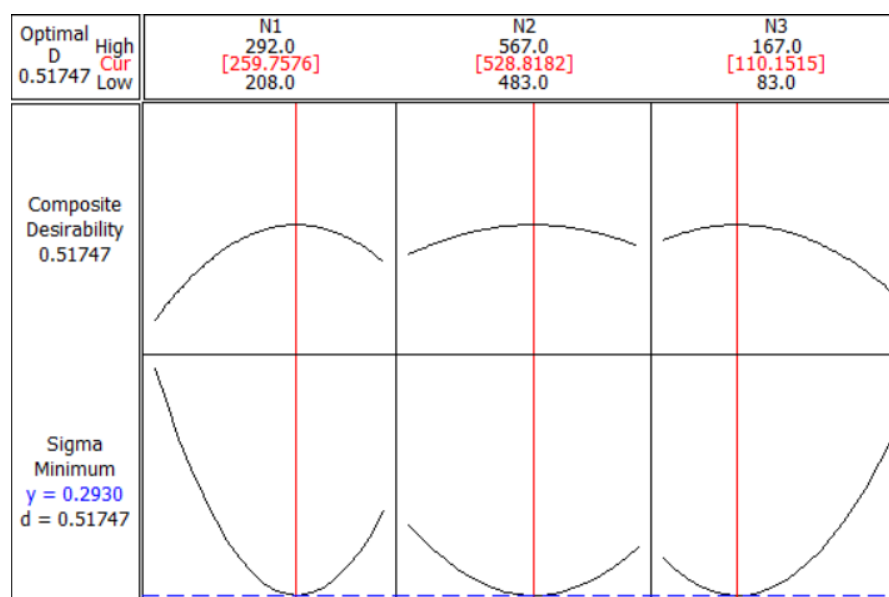
$$S = 0.0163729 \quad \text{PRESS} = 0.0189232$$

$$R\text{-Sq} = 94.33\% \quad R\text{-Sq(pred)} = 59.98\% \quad R\text{-Sq(adj)} = 89.23\%$$

Phương trình hồi quy tương quan Sigma cho kết quả thí nghiệm ở Bảng 8:

$$\begin{aligned} \text{Sigma} = & 8,23397 - 0,02370N_1 - 0,01718N_2 - 0,00565N_3 + 0,00006N_1^2 \\ & + 0,00002N_2^2 + 0,00004N_3^2 - 0,00002N_1N_2 + 0,00004N_1N_3 - \\ & - 0,00002N_2N_3 \end{aligned}$$

Giá trị tối ưu cũng được xác định từ Hình 10 là N1 = 259,7 ppm; N2 = 528,8 ppm; N3 = 110,1 ppm. Sức căng bề mặt tại điểm tối ưu đạt $\sigma = 0,293 \text{ mN/m}$.



Hình 10. Biểu đồ giá trị tối ưu Sigma của các nồng độ N1, N2, N3.

Vậy hệ tối ưu cho giá trị σ nhỏ nhất là $0,293 \text{ mN/m}$ có thành phần:
XSA-1416D:LAS:AOS:ALAX-1416 = 52:207:5297:112=5,75%:23%:58.75%:12.5%.

Hệ chất hoạt động bề mặt 4 cấu tử được điều chế để tiến hành bơm ép trên mẫu lõi.

Bảng 10. Thông tin mẫu lõi và kết quả bơm ép.

Mẫu lõi	Chiều dài	Đường kính	Độ bão hòa nước dư	Thể tích rỗng	Độ rỗng	Độ thấm	Lượng dầu thu hồi bằng hệ hóa phẩm	
	cm	cm	%	cm ³	%	mD	ml	%
1	7	5	31	19,7	14,45	103	3,81	28
2	7	5	29	16,4	11,74	142	2,67	32

4. Kết luận

Căn cứ vào đặc điểm vỉa và tính chất của dầu cũng như các điều kiện địa chất, cho thấy phương pháp bơm ép chất hoạt động bề mặt có tiềm năng to lớn nghiên cứu đối với tầng đá móng mỏ Bạch Hổ.

Hệ 4 chất hoạt động bề mặt loại anion họ sulfonate: LAS, AOS, ALAX, XSA-1416D với tỉ lệ phối trộn tối ưu là 5,75% : 23% : 58,75% : 12,5% theo khối lượng (tương ứng nồng độ theo ppm 52:207:5297:112) hoạt động tốt ở 140°C, đảm bảo các chỉ tiêu kỹ thuật như là bền trong môi trường nhiệt độ cao, độ cứng và độ mặn nước biển cao, giảm sức căng bề mặt dầu–nước xuống thấp.

Kết quả bơm ép trên mẫu lõi cho thấy hệ số thu hồi từ hệ hóa phẩm đạt khoảng 30% trên hai mẫu lõi.

Công thức hệ chất hoạt động bề mặt có thể chỉ áp dụng cho một khu vực đặc trưng với đặc tính nhiệt độ và độ khoáng hóa theo thí nghiệm. Các khu vực khác đòi hỏi phải thực hiện lại quy trình thí nghiệm để xác định công thức hệ chất hoạt động với tỉ lệ mới phù hợp cho khu vực đó.

Đóng góp của tác giả: Xây dựng ý tưởng nghiên cứu, viết bản thảo: P.H.T.; Thí nghiệm: N.V.K.N.; Xử lý số liệu: L.H.L.; Chỉnh sửa bài báo: N.X.H.

Lời cảm ơn: Chúng tôi xin cảm ơn Trường Đại học Bách Khoa, ĐHQG-HCM đã hỗ trợ thời gian và phương tiện vật chất cho nghiên cứu này (BK-SDH-2021-1780304). Nhóm tác giả xin cảm ơn Trường Đại học Dầu khí Việt Nam (PVU) đã hỗ trợ thời gian và phương tiện vật chất và kinh phí cho nghiên cứu này.

Lời cam đoan: Tập thể tác giả cam đoan bài báo này là công trình nghiên cứu của tập thể tác giả, chưa được công bố ở đâu, không được sao chép từ bất kỳ nghiên cứu nào trước đây; không có sự tranh chấp lợi ích trong nhóm tác giả.

Tài liệu tham khảo

1. Gogarty, W.B.; Tosch, W.C. Miscible-Type Waterflooding: Oil Recovery with Micellar Solutions. *J. Pet. Sci. Technol.* **1968**, *20*(12), 1407–1414.
2. Hill, H.J.; Reisberg, J.; Stegemeier, G.L. Aqueous Surfactant Systems For Oil Recovery. *J. Pet. Sci. Technol.* **1973**, *25*(02), 186–194.
3. Liu, S.; et al. ASP Process: Wide Range of Conditions for Good Recovery. SPE Symposium on Improved Oil Recovery. 2008, SPE-113936-MS.
4. Hirasaki, G.J.; Miller, C.A.; Puerto, M. Recent Advances in Surfactant EOR. *SPE J.* **2011**, *16*(04), 889–907.
5. Bou-Mikael, S. et al.. Minas Surfactant Field Trial Tests Two Newly Designed Surfactants with High EOR Potential. SPE Asia Pacific Oil and Gas Conference and Exhibition. 2000, SPE-64288-MS.
6. Foster, W.R. A Low-Tension Waterflooding Process. *J. Pet. Sci. Technol.* **1973**, *25*(02), 205–210.
7. Strange, L.K.; Talash, A.W. Analysis of Salem Low-Tension Waterflood Test. *J. Pet. Sci. Technol.* **1977**, *29*(11), 1380–1384.
8. Kremesec, V.J.; Raterman, K.T.; Taggart, D.L. Laboratory Evaluation of a Crude–Oil–Sulfonate/Nonionic–Cosurfactant Micellar Fluid. *SPE Reservoir Eng.* **1988**, *3*(03), 801–808.
9. Jones, S.C.; Dreher, K.D. Cosurfactants in Micellar Systems Used for Tertiary Oil Recovery. *Soc. Pet. Eng. J.* **1976**, *16*(03), 161–167.

10. Salager, J.L. et al. Mixing Rules for Optimum Phase–Behavior Formulations of Surfactant/Oil/Water Systems. *Soc. Pet. Eng. J.* **1979**, 19(05), 271–278.
11. Trung, P.V.T.P.N. Áp dụng công nghệ tăng cường thu hồi dầu: Triển khai thận trọng và phải dựa trên cơ sở khoa học. *Tạp chí Dầu khí* **2018**, tr. 8.
12. Tùng, N.P. Nghiên cứu sử dụng gel và các chất hoạt động bề mặt để nâng cao hệ số thu hồi dầu mỏ. Viện KHCN Việt Nam 2008, tr. 106.
13. Ý, L.T.N. Nghiên cứu xây dựng hệ chất hoạt động bề mặt bền nhiệt ứng dụng trong công nghệ tăng cường thu hồi dầu tại mỏ Bạch hổ và mỏ Rồng. Viện Khoa học Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam 2012, tr. 145.
14. Đắc, N.V. Trữ lượng dầu mỏ của Việt Nam. *PetroTimes*, 2011, tr. 4.
15. Puerto, M., et al. Surfactant Systems for EOR in High–Temperature, High–Salinity Environments. *SPE J.* **2013**, 17(01), 11–19.
16. Ayirala, S. et al. Microscale Interactions of Surfactant and Polymer Chemicals at Crude Oil/Water Interface for Enhanced Oil Recovery. *SPE J.* **2020**, 25(04), 1812–1826.
17. Bavière, M.; Bazin, B.; Noik, C. Surfactants for EOR: Olefin Sulfonate Behavior at High Temperature and Hardness. *SPE Reservoir Eng.* **1988**, 3(02), 597–603.
18. Salman, M., et al. Application of Miscible Ethane Foam for Gas EOR Conformance Low–Permeability Heterogeneous Harsh Environments. *SPE J.* **2020**, 25(04), 1871–1883.
19. Massarweh, O.; Abushaikh, A.S. The use of surfactants in enhanced oil recovery: A review of recent advances. *Energy Reports* **2020**, 6, 3150–3178.
20. Budhathoki, M. et al. 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*, **2016**, 488, 36–45.
21. Cholpraves, C. et al. The Systematic Screening Methodology for Surfactant Flooding Chemicals in Enhanced Oil Recovery. Computer Aided Chemical Engineering, A. Espuña, M. Graells, and L. Puigjaner, Editors, Elsevier 2017, 991–996.
22. Maheshwari, Y.K. A Comparative Simulation Study of Chemical EOR Methodologies (Alkaline, Surfactant and/or Polymer) Applied to Norne Field E–Segment. 2011.
23. Jin, L. et al. Physics based HLD–NAC phase behavior model for surfactant/crude oil/brine systems. *J. Pet. Sci. Technol. Eng.* **2015**, 136, 68–77.
24. Nguyen, T.T. Application of the Hydrophilic–Lipophilic Deviation Concept to Surfactant Characterization and Surfactant Selection for Enhanced Oil Recovery. *J. Surfactants Deterg.* **2019**, 22(5), 983–999.
25. Wang, S. et al. Design of extended surfactant–only EOR formulations for an ultrahigh salinity oil field by using hydrophilic lipophilic deviation (HLD) approach: From laboratory screening to simulation. *Fuel* **2019**, 254, 115698.
26. Li, Y. et al. Mixtures of Anionic/Cationic Surfactants: A New Approach for Enhanced Oil Recovery in Low–Salinity, High–Temperature Sandstone Reservoir. *SPE J.* **2016**, 21(04), 1164–1177.

27. Nafisifar, A.; Manshad, A.K.; Shadizadeh, S.R. Primary Evaluation of a New Green Synthesized Anionic Surfactant, Micellar Behavior Analysis, and Flooding in Sandstone Reservoirs: Application in Chemical Enhanced Oil Recovery. *SPE J.* **2022**, 27(01), 771–789.
28. Chen, Y. et al. Ethoxylated Cationic Surfactants for CO₂ EOR in High Temperature, High Salinity Reservoirs, in SPE Improved Oil Recovery Symposium. 2012, pp. SPE–154222–MS.
29. Ivan Greager, J.H.S.; de Wet, J.P.; Desmet, M.A.; Jansen, W.; Jacobson, P.; Dancuart, L.P.F. production of linear alkyl benzene. Sasol Technology (Proprietary) Limited, 2010.
30. George A.; Smith, S.S.A.; Raeda M.; Smadi, Anantaneni, P.R. Solid alkylbenzene sulfonates and cleaning compositions having enhanced water hardness tolerance, U.S. Patent, Editor. Huntsman Petrochemical Corporation, 2003.
31. Berger, P.D.; Berger, C.; Cao, G.; Hsu, O.S. Oliver Yehung Hsu, Polyalkylated arylalkyl sulfonic acids and their salts, in United States Patent. Oil Chem Technologies, Sugar Land, TX (US) US, 2009.
32. Kanda HisaakiKako–Gun, K.H.K.–g., Yamaguchi Hiroki Kako–Gun, Method for producing 1,2–benzisothiazol–3–one compound. European Patent Application, 2014.
33. Campbell Curt B. S.G.P. Under–neutralized alkylxylene sulfonic acid composition for enhanced oil recovery processes, E. Patent, Editor. 2011.
34. Adibhatla, B.; Mohanty, K.K. Oil Recovery From Fractured Carbonates by Surfactant–Aided Gravity Drainage: Laboratory Experiments and Mechanistic Simulations. *SPE Reservoir Eval. Eng.* **2013**, 11(01), 119–130.
35. Ahmadall, T. et al. Reducing Surfactant Adsorption in Carbonate Reservoirs. *SPE Reservoir Eng.* **2013**, 8(02), 117–122.
36. Bazin, B. et al. An Advanced Methodology for Surfactant Based Pilot Design. Society of Petroleum Engineers, 2011.
37. Guo, L. et al. Dynamic interfacial tensions of alkyl alcohol polyoxypropylene–oxyethylene ether sulfonate solutions. *J. Pet. Sci. Technol. Eng.* **2016**, 141, 9–15.
38. Noziere, B. et al. Extraction and Characterization of Surfactants from Atmospheric Aerosols. *J. Visualized Exp.* **2017**, 122, 55622.
39. Wade, W.H. et al. Interfacial Tension and Phase Behavior of Surfactant Systems. *Soc. Pet. Eng. J.* **1978**, 18(04), 242–252.
40. Box, G.E.P.; Hunter, J.S. Multi–Factor Experimental Designs for Exploring Response Surfaces. *Ann. Math. Stat.* **1957**, 28(1), 195–241.

An experimental investigation into enhancing oil recovery using surfactant system in White Tiger field

Pham Huu Tai^{1,2,3}, Nguyen Xuan Huy^{1,2*}, Nguyen Viet Khoi Nguyen³, Luong Hai Linh³

¹ Faculty of Geology and Petroleum Engineering, Ho Chi Minh City University of Technology (HCMUT); phtai.sdh17@hcmut.edu.vn; nxhuy@hcmut.edu.vn

² Vietnam National University Ho Chi Minh City; phtai.sdh17@hcmut.edu.vn; nxhuy@hcmut.edu.vn

³ PetroVietnam University; taiph@pvu.edu.vn; nguyennvk@pvu.edu.vn; linhhlh@pvu.edu.vn

Abstract: The White Tiger field has been producing since 1980s with the original oil in place was estimated about 500 million tons of oil equivalent. The tertiary production stage was studied and applied in last five years at several spots. However, due to the complexity of the reservoir, there were unsuccessful pilots. The research using experimental results to propose the surfactant system for fractured basement rock of the White Tiger field. The surfactants were screened, selected, and combined from 7 different surfactants. The combination was tested by group of 2 surfactant to 4 surfactant systems. The 2 core flooding experiments with the selected surfactant system were conducted on reservoir rock cores to evaluate the oil recovery. The anion surfactants performed good result in stability under high temperature and high salinity condition. The group of 4 anion surfactants LAS: AOS: ALAX: XSA-1416D with ratio 5.75%:23%:58.75%:12.5% satisfied technical requirements for the enhanced oil recovery solution and used for the following steps. The oil recovery from core flooding experiment by previous surfactant solution achieved the additional oil recovery by 1000 ppm surfactant solution was about 30%. The result proposes a low concentration surfactant flooding for basement rock at high temperature condition. The 1000 ppm total concentration of surfactant suggests a reasonable costs for an enhanced oil recovery project.

Keywords: Surfactant system; Enhanced oil recovery; Core flooding; White Tiger.