

ỨNG DỤNG NANOSILICA BIẾN TÍNH CHO TĂNG CƯỜNG THU HỒI DẦU TẦNG MÓNG MỎ BẠCH HỔ

Phan Vũ Anh, Trịnh Thanh Sơn, Hoàng Long, Hoàng Linh, Cù Thị Việt Nga, Bùi Thị Hương, Đào Thị Hải Hà

Viện Dầu khí Việt Nam

Email: anhpv@vpi.pvn.vn

<https://doi.org/10.47800/PVJ.2022.12-01>

Tóm tắt

Sau khi đạt sản lượng đỉnh trong giai đoạn 2002 - 2003, sản lượng khai thác của mỏ Bạch Hổ đến nay đã giảm mạnh xuống còn khoảng 2 triệu tấn/năm. Để đảm bảo hiệu quả khai thác trong giai đoạn suy giảm sản lượng hiện nay, các nghiên cứu thử nghiệm và áp dụng công nghệ gia tăng hiệu quả khai thác và hệ số thu hồi dầu trở nên đặc biệt cấp thiết đối với tầng móng - đối tượng vẫn đang đóng góp tỷ trọng lớn nhất trong tổng sản lượng khai thác của Bạch Hổ.

Bài báo giới thiệu triển vọng áp dụng công nghệ nano cho tăng cường thu hồi dầu, đồng thời trình bày kết quả nghiên cứu chế tạo, đánh giá khả năng áp dụng hệ hóa phẩm kết hợp nanosilica biến tính và chất hoạt động bề mặt cho tăng cường thu hồi dầu trong điều kiện khai thác của tầng móng mỏ Bạch Hổ.

Từ khóa: Công nghệ nano, tăng cường thu hồi dầu, tầng móng, mỏ Bạch Hổ.

1. Giới thiệu

Trong các nhóm phương pháp tăng cường thu hồi dầu, các phương pháp khí và hóa học phù hợp với các mỏ ngoài khơi như Bạch Hổ. Tuy nhiên, vị trí tương đối xa bờ, cấu tạo địa chất phức tạp cùng với điều kiện khai thác khắc nghiệt đã hạn chế khả năng áp dụng các công nghệ nâng cao hệ số thu hồi dầu. Trở ngại chính đối với việc áp dụng nhóm phương pháp khí là nguồn cung và chi phí đầu tư hạ tầng ban đầu. Khó khăn chủ yếu trong việc áp dụng nhóm phương pháp hóa học là hàm lượng khoáng hóa cao của nước vỉa và nước bơm ép cùng với nhiệt độ tầng móng các khu vực khác nhau tại Bạch Hổ đang dao động ở mức 135 - 150°C gần như không đổi so với thời điểm bắt đầu đưa vào khai thác. Trong khi hóa phẩm cho tăng cường thu hồi dầu-chủ yếu có nguồn gốc hữu cơ như các chất hoạt động bề mặt, polymer-lại không bền ở điều kiện trên.

Công nghệ nano đã được nghiên cứu phát triển mạnh, ứng dụng trong xử lý môi trường, mỹ phẩm, y dược, năng lượng, vật liệu bề mặt, khai thác dầu khí và cả trong tăng

cường thu hồi dầu. Chúng loại hạt nano được nghiên cứu ứng dụng cho tăng cường thu hồi dầu khá đa dạng như: silica, oxide nhôm, oxide titanium, oxide sắt, nhôm, kẽm... có kích thước hạt dao động từ 1 - 200 nm, trong đó phổ biến nhất là nanosilica (Hình 1). Đây cũng chính là loại hạt nano được chế tạo và sử dụng trong nghiên cứu này. Tiềm năng áp dụng các hạt nanosilica cho tăng cường thu hồi dầu thể hiện ở khả năng phân tán nhanh, tỷ lệ diện tích bề mặt riêng lớn, chịu được điều kiện nhiệt độ và khoáng cao, có thể thâm nhập vào những kênh dẫn rất nhỏ trong đất đá, quy trình chế tạo và biến tính không quá phức tạp... Tuy cơ chế tác động của các hạt nanosilica trong từng pha, cũng như tại các bề mặt liên diện chưa hoàn toàn sáng tỏ nhưng kết quả nhiều nghiên cứu ở quy mô phòng thí nghiệm đã khẳng định hiệu quả rõ ràng của các hạt nanosilica trong việc thay đổi tính thấm ướt của đất đá vỉa, giảm sức căng liên diện dầu - nước cũng như gia tăng hệ số đẩy dầu trong đất đá.

Trong quá trình khai thác dầu khí, tính thấm ướt là chỉ tiêu quan trọng ảnh hưởng tới khả năng chảy của dòng chất lỏng qua vỉa. Tính thấm ướt là thông số thể hiện sự tương tác giữa chất lỏng và đá vỉa dưới các điều kiện khác nhau. Tính thấm ướt của đá vỉa với mỗi chất lỏng tùy thuộc vào cấu trúc kênh dẫn trong đất đá, điều kiện nhiệt độ, áp suất vỉa cũng như tương tác hóa lý giữa bề mặt đá và chất



Ngày nhận bài: 1/10/2022. Ngày phân biên đánh giá và sửa chữa: 1 - 19/10/2022.

Ngày bài báo được duyệt đăng: 13/12/2022.

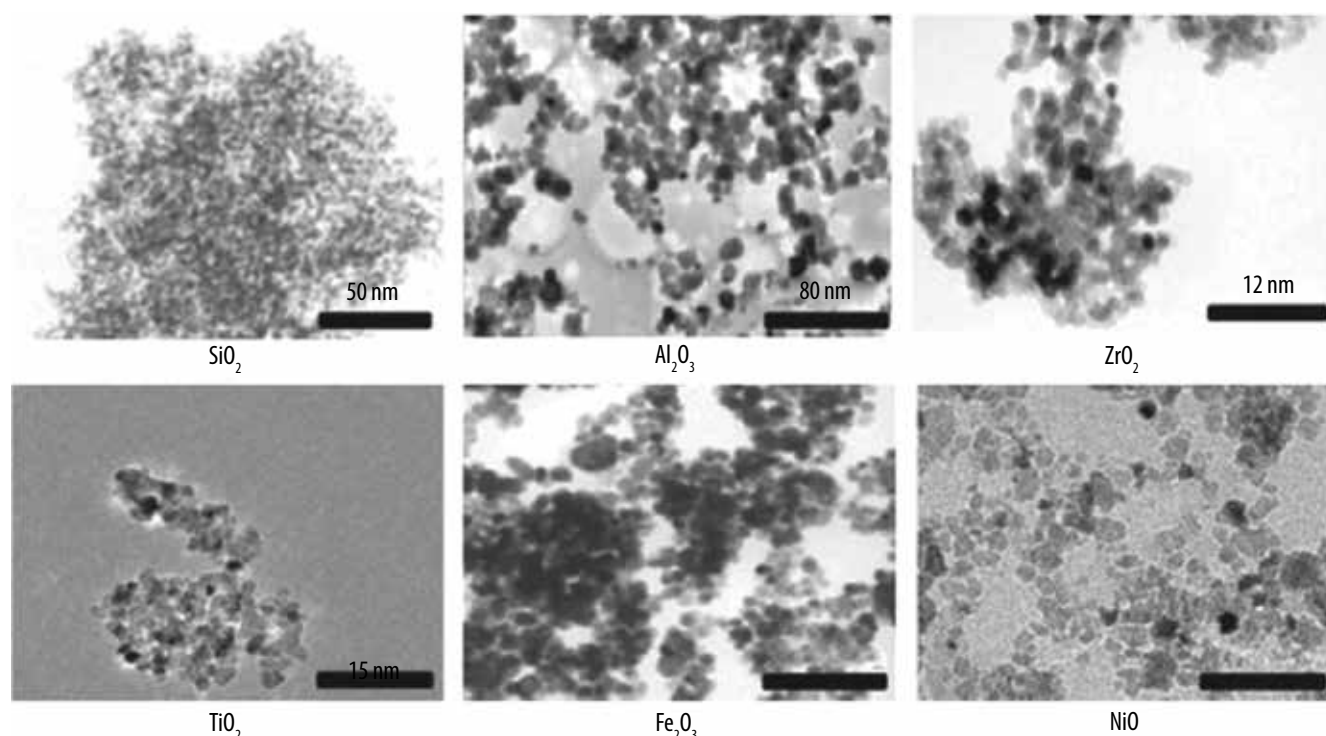
lông. Theo các nghiên cứu về tính thấm ướt của bề mặt, các nano vô cơ chia làm 3 loại: kỵ dầu và ưa nước, thấm ướt trung tính và kỵ nước và ưa dầu. Như vậy, độ thấm ướt của đất đá vỉa có thể bị thay đổi nhờ quá trình hấp phụ của hạt nano có đặc tính thích hợp lên bề mặt đất đá vỉa. Ví dụ, đất đá có tính thấm ướt dầu có thể thay đổi thành thấm ướt nước hơn nhờ hấp phụ loại nano kỵ dầu và ưa nước, từ đó nâng cao hiệu quả đẩy dầu. Ngược lại, các loại nano kỵ nước và ưa dầu có thể được sử dụng khi muốn cải thiện độ tiếp nhận nước của giếng bơm ép nước, giảm áp suất bơm ép cho các vỉa có độ thấm thấp [2].

Khi chất lỏng đẩy dầu có chứa hạt nano được bơm vào môi trường xốp là đá vỉa có thể xảy ra 4 hiện tượng: hấp phụ, giải hấp, bít nhét và chuyển động. Do các hạt nano nằm trong nhóm hạt Brown với đường kính nhỏ hơn 1 μm , 5 loại năng lượng bao gồm điện thế hút Van der Waals, lực đẩy của năng lượng điện tích lớp kép, lực đẩy Born, tương tác acid-base (bazơ) và năng lượng thủy động lực học sẽ là những yếu tố chính ảnh hưởng đến quá trình di chuyển cũng như tương tác giữa các hạt nano với nhau, với lưu thể và bề mặt đất đá vỉa [3].

Khi bề mặt đất đá chuyển thành ưa nước do hấp phụ hạt nano, tính kháng chảy dầu sẽ giảm, độ thấm tương đối của pha dầu (K_{r_o}) sẽ tăng, trong khi đó, độ thấm tương đối của pha nước (K_{r_w}) sẽ giảm đáng kể. Ngoài ra, khi có sự thâm nhập của các hạt nano vào các kênh mao quản, các

hạt nano có thể phân tán trong pha dầu cũng như hấp phụ trên bề mặt liên diện đất đá - dầu, một phần dầu trong các kênh mao quản nhỏ sẽ bị đẩy ra. Tuy nhiên, quá trình phân tán trong môi trường vỉa các hạt nano có khả năng keo tụ lại tạo kết cấu có kích thước lớn hơn, lắng đọng và bít các kênh dẫn nhỏ trong vỉa dẫn đến giảm độ xốp và độ thấm tuyệt đối (K) của đất đá. Đây là nguyên nhân chính cản trở việc ứng dụng trực tiếp các hạt nano vô cơ trong tăng cường thu hồi dầu. Để hạn chế nguy cơ trên, các hạt nano thường được biến tính để có thể sử dụng cho tăng cường thu hồi dầu. Mục đích của việc sử dụng tác nhân biến tính là thay thế nhóm chức bề mặt ban đầu bằng nhóm chức mới, từ đó làm thay đổi tính chất hóa lý của hạt theo hướng mong muốn. Tác nhân biến tính phù hợp sẽ giúp các hạt nano tăng khả năng phân tán và tồn tại lâu hơn trong môi trường vỉa, đồng thời lớp màng hấp phụ của chúng trên đất đá vỉa sẽ đủ mỏng để không làm thay đổi đường kính các kênh dẫn trong đất đá sau khi hấp phụ.

Nhiều phương pháp biến tính đang được áp dụng để cải tiến hoặc bổ sung tính chất hóa lý đặc biệt của các loại hạt nano. Tác nhân biến tính hữu cơ có thể là chất hoạt động bề mặt, acid béo hoặc silane và các dẫn xuất (Hình 2). Khi hóa phẩm dùng để biến tính bề mặt có các nhóm hydrocarbon với trọng lượng phân tử lớn thì các hạt nano sau biến tính có thể phân tán ổn định trong dung môi hữu



Hình 1. Ảnh chụp SEM một số hạt nano sử dụng cho tăng cường thu hồi dầu [1].

cơ và dầu. Việc biến tính bề mặt tạo ra các lớp bảo vệ để ngăn cản quá trình tái kết tụ của các hạt, giúp các hạt tăng khả năng phân tán trong lưu thể cũng như thâm nhập vào các mao quản có kích thước nhỏ của đất đá vỉa.

Kết quả thử nghiệm tại mỏ Bạch Hổ cho thấy tiềm năng áp dụng phương pháp bơm ép các chất hoạt động bề mặt cho tăng cường thu hồi dầu. Tuy nhiên, các chất hoạt động bề mặt đa số có nguồn gốc hữu cơ và khó bền trong điều kiện vỉa có nhiệt độ và hàm lượng khoáng hóa cao như trong đối tượng móng của Bạch Hổ. Nếu sử dụng trực tiếp dung dịch nano ngay cả khi đã biến tính, lượng hoạt chất cần sử dụng có thể phải lên đến 10 - 15% (thậm chí 30%), do đó chi phí triển khai công nghệ sẽ cao. Nhiều nghiên cứu cho thấy hệ hóa phẩm kết hợp sử dụng dung dịch nano với chất hoạt động bề mặt sẽ có các tính chất cộng hưởng đối với gia tăng hệ số thu hồi dầu [5].

Trên cơ sở đó, định hướng nghiên cứu của nhóm tác giả là giải pháp kết hợp chất hoạt động bề mặt và vật liệu nanosilica được biến tính bề mặt cho bơm ép tăng cường thu hồi dầu tại đối tượng móng mỏ Bạch Hổ. Nội dung thực hiện chính của nghiên cứu gồm lựa chọn các chất

hoạt động bề mặt có đặc tính đáp ứng với điều kiện vỉa; tổng hợp nanosilica từ các nguồn khác nhau; biến tính bề mặt hạt nanosilica; phối trộn hạt nanosilica với chất hoạt động bề mặt thành hệ hóa phẩm cho bơm ép tăng cường thu hồi dầu.

2. Nguyên liệu và phương pháp nghiên cứu

2.1. Nguyên liệu

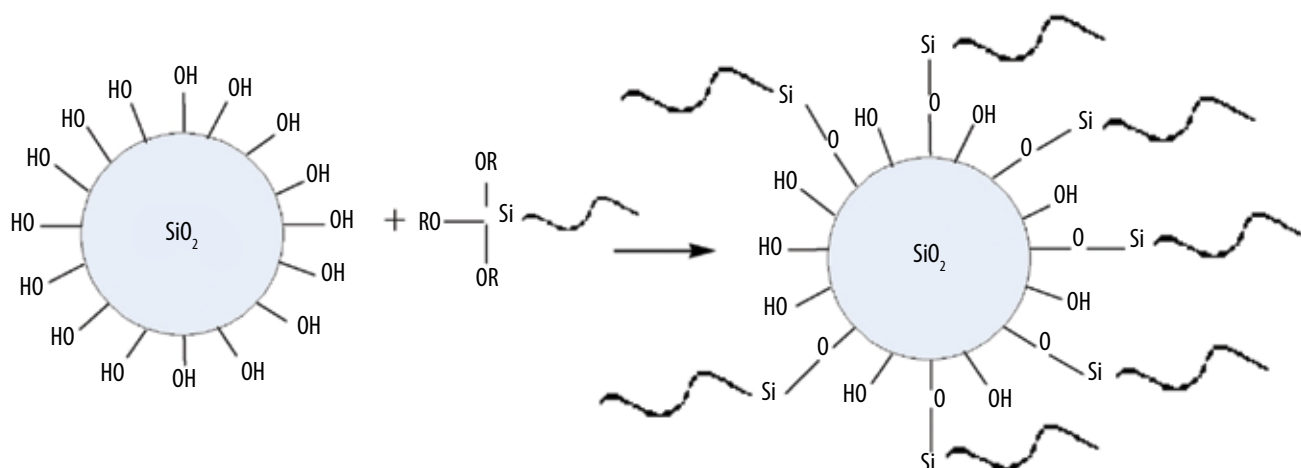
Các chất hoạt động bề mặt được đánh giá, nghiên cứu trong đề tài thuộc nhóm anion hoặc nhóm nonion (Bảng 1).

Các dung môi chính sử dụng gồm: ethanol, isopropanol, butanol, ethylene glycol monobutyl ether, hexanol, pentanol, toluene, xilene. Hóa chất cho tổng hợp nanosilica gồm: tetraethoxysilane (TEOS), vinyltriethoxysilane (VTES), 3-aminopropyl triethoxysilane (APTES), sodium silicate, ammonia, sulfuric acid, sodium tetraborate, nhựa trao đổi anion purolite E100.

Dầu thô và nước vỉa tầng móng mỏ Bạch Hổ sử dụng trong nghiên cứu được lấy từ giếng 923 - giàn 10.

Bảng 1. Danh sách các chất hoạt động bề mặt nghiên cứu

TT	Chất hoạt động bề mặt	Ký hiệu	Hoạt tính (%)	Xuất xứ
1	C ₁₂₋₁₄ alpha olefin sulfonate	AOS	98	Mỹ
2	Sodium lauryl ether sulfate	FLO30	44	Trung Quốc
3	Sodium alkylrauryl polyether sulfonate	NP10	90	Trung Quốc
4	Hexadecyl diphenilene oxide disulfonate	A168	44	Mỹ
5	C ₁₅₋₁₈ internal olefin sulfonate	TRS-40	35	Mỹ
6	Disodium decylbenzene disulfonate	FA-400	44	Trung Quốc
7	Nonylphenol ethoxylate	NP15	96	Trung Quốc
8	Linear alkylbenzene sulfonate	LAS	96	Trung Quốc



Hình 2. Biến tính bề mặt hạt nanosilica với dẫn xuất của silane [4].

2.2. Phương pháp nghiên cứu

2.2.1. Đánh giá và lựa chọn các chất hoạt động bề mặt

Sức căng bề mặt của chất hoạt động bề mặt được xác định theo 2 phương pháp vòng Du Noüy trên máy Radian seri 300 và phương pháp giọt treo trên máy DCA (dùng cho đo sức căng bề mặt ở nhiệt độ cao). Các chất hoạt động bề mặt được pha trong nước cất hoặc nước muối 3,5% tại các nồng độ từ 0,001 - 1% theo khối lượng. Pha dầu được sử dụng trong các thí nghiệm đo sức căng bề mặt liên diện là dầu hỏa.

Đánh giá khả năng tạo nhũ của các chất hoạt động bề mặt được thực hiện với hệ dung dịch chất hoạt động bề mặt 1% trong nước muối NaCl (nồng độ từ 0 - 5%) trộn cùng dầu theo tỷ lệ pha nước/dầu là 50/50 ở điều kiện nhiệt độ phòng (trong ống nghiệm nút kín và được lắc trong vòng 1 tuần để theo dõi).

Khả năng chịu muối và nhiệt của các chất hoạt động bề mặt được đánh giá gián tiếp thông qua theo dõi sự thay đổi các tính chất hóa lý như sức căng bề mặt, tách pha, độ đục...

Nồng độ chất hoạt động bề mặt anion dạng sulfonate trong nước được xác định bằng phương pháp đo trắc quang sử dụng phương pháp methyl da cam với thuốc thử là dung dịch methyl da cam và 1 chất hoạt động bề mặt cation đo tại bước sóng 465 nm.

Nồng độ các chất hoạt động bề mặt nonion dạng ethoxylate được xác định bằng phương pháp đo trắc quang, sử dụng phương pháp Iodine với thuốc thử là dung dịch KI3 đo tại bước sóng 372 nm. Thiết bị được sử dụng là UV-200-RS của hãng MRC.

Khả năng hấp phụ của chất hoạt động bề mặt trên đá chứa được tiến hành theo phương pháp hấp phụ tĩnh và phương pháp hấp phụ động.

Tính dính ướt của bề mặt đá được xác định theo phương pháp đo góc tiếp xúc trên hệ thống máy KRUSS G10.

2.2.2. Tổng hợp nanosilica

- Phương pháp sol-gel

Tổng hợp nanosilica từ tetraethoxysilane (TEOS) theo phương pháp sol-gel [6]. Nguồn TEOS được hòa vào dung dịch ethanol và được trộn đều bằng máy siêu âm trong 10 phút (dung dịch A). Dung dịch A được chuyển sang máy khuấy cơ, nước cất được máy bơm định lượng đưa vào với tốc độ 0,1 ml/phút, sau đó được siêu âm trong khoảng

thời gian 30 phút (dung dịch B). Tiếp tục bơm dung dịch ammonia với tốc độ 0,01 ml/phút vào dung dịch B và khuấy mạnh cho đến khi đạt được pH cần thiết và được chuyển sang bể siêu âm. Sau 60 phút siêu âm, sản phẩm được lọc và sấy khô ở 80 °C trong 24 giờ, nung ở 550 °C trong 3 giờ.

- Phương pháp kết tủa

Nanosilica được tổng hợp từ sodium silicate (Na_2SiO_3), còn gọi là thủy tinh lỏng theo phương pháp kết tủa [7]. Dung dịch H_2SO_4 được cho từ từ vào trong dung dịch thủy tinh lỏng trong điều kiện khuấy cơ liên tục và siêu âm ở nhiệt độ phòng, đến khi pH của hỗn hợp đạt giá trị bằng 2. Hỗn hợp tiếp tục được khuấy đến khi đồng nhất. Sau đó hỗn hợp gel được điều chỉnh đến pH = 8, ly tâm để tách kết tủa thu được, rửa bằng nước cất đến pH = 7. Kết tủa sau khi rửa được sấy khô và nung ở 550 °C trong 5 giờ để ổn định cấu trúc.

2.2.3. Biến tính và đánh giá hiệu quả biến tính hạt nanosilica

Các bước chuẩn bị chức năng hóa nanosilica bằng các silane hữu cơ như vinyltrimethoxysilane (VTES), (3-Aminopropyl) triethoxysilane (APTES)... Cho nanosilica (nSiO_2) vào trong $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ theo tỷ lệ $\text{nSiO}_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1\text{g}/20\text{ml}$. Khuấy hồi lưu và cho thêm các silane vào hỗn hợp theo tỷ lệ $\text{nSiO}_2/\text{silane} = 1\text{g}/1\text{ml}$, nhiệt độ $T = 80^\circ\text{C}$, thời gian $t = 24$ giờ. Lọc, sấy sản phẩm.

Hình dạng và kích thước hạt silica được xác định bằng hiển vi điện tử quét (SEM) trên máy JSM-5300 - Nhật Bản, tại Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Hấp phụ và khử hấp phụ N_2 (BET) diện tích bề mặt của nanosilica được xác định bằng phương pháp hấp phụ và khử hấp phụ N_2 ở nhiệt độ 70 °K, thực hiện trên thiết bị Micromeritics TriStar 3000 V6. 07A, tại Trường Đại học Sư phạm Hà Nội.

Phân bố kính thước hạt nanosilica được xác định theo phương pháp tán xạ laser trên thiết bị Scatterlizing Malvon 9000 (Mỹ) của Viện Khoa học Vật liệu. Xác định thành phần cấu trúc của hạt nano biến tính được thực hiện trên thiết bị đo phổ hồng ngoại FT-IR của Viện Khoa học Vật liệu.

2.2.4. Đánh giá trên mô hình vật lý/via

Mẫu lõi được xử lý, xác định các chỉ tiêu cần thiết và lắp vào bộ giữ mẫu, nâng áp suất và nhiệt độ lên tới điều kiện thí nghiệm 140 °C, áp suất nén hông 150 atm, áp suất hiệu dụng 100 atm.

Bơm bão hòa dầu cho mẫu (thể tích bơm từ 3 - 5 thể tích lỗ rỗng), xác định độ thấm dầu K_0 .

Đẩy dầu bằng nước biển với thể tích bơm 4 - 5 V_{pore} và lưu lượng 15cm³/giờ. Tiếp tục bơm đẩy dầu bằng nước biển ở lưu lượng 30 cm³/giờ, đến khi không còn xuất hiện dầu. Xác định hệ số thu hồi dầu bởi nước bơm ép và độ thấm nước.

Bơm hệ hóa phẩm cho tăng thu hồi dầu với thể tích 0,15 V_{pore} ủ mẫu qua 24 giờ sau đó đẩy bằng nước cho đến khi không còn xuất hiện dầu. Xác định độ thấm nước sau đẩy dầu.

Mô phỏng quá trình đẩy dầu theo khu vực trong vỉa được thực hiện trên phần mềm Eclipse 300.

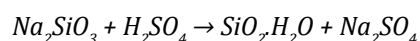
3. Một số kết quả nghiên cứu

3.1. Lựa chọn các chất hoạt động bề mặt

Dựa trên các kết quả đánh giá về khả năng tạo nhũ với dầu thô, mức độ hấp phụ trên đất đá vỉa, tính chịu nhiệt và chịu muối của các chất hoạt động bề mặt sử dụng trong nghiên cứu, AOS, NP10, NP15 đã được chọn cho các nghiên cứu phối trộn hóa phẩm tiếp theo. Mặc dù các chất này chịu được nhiệt và muối, tuy nhiên để hạn chế nguy cơ hấp phụ trên bề mặt đất đá vỉa và tăng hiệu quả làm giảm sức căng bề mặt liên diện dầu nước, chúng vẫn cần kết hợp với các chất hỗ trợ như dung môi, chất cải thiện độ bền nhiệt... Kết quả nghiên cứu lựa chọn các chất đồng hoạt động bề mặt cho thấy butanol và IPA phù hợp nhất và không bị phân hủy ở điều kiện nhiệt độ vỉa cao. Trong thực tế, cả IPA và butanol đều có khả năng tan 1 phần trong nước và một phần trong dầu, butanol tan trong dầu nhiều hơn, còn IPA tan trong nước nhiều hơn. Việc bổ sung các chất này cùng với chất hoạt động bề mặt sẽ tạo điều kiện thuận lợi cho việc nhũ hóa dầu, hình thành kiểu vi nhũ mong muốn trong tăng thu hồi dầu. Kết quả thực nghiệm cho thấy, hệ tối ưu dựa trên khả năng giảm sức căng bề mặt có thành phần 1.500 ppm AOS, 1.085 ppm NP10, 202 ppm butanol và 202 ppm IPA. Kết quả phối trộn thực tế theo điều kiện tối ưu cho kết quả sức căng bề mặt của hệ là 0,73 mN/m.

3.2. Tổng hợp nano silica theo cơ chế kết tủa

Nanosilica được tổng hợp từ nguồn natri silicate dựa trên phản ứng trung hòa giữa natri metasilicate và acid (HCl, H₂SO₄). Dung dịch natri metasilicate được đưa vào trong dịch acid nồng độ loãng trong điều kiện khuấy mạnh để tránh thay đổi pH cục bộ trong quá trình hình thành gel. Phản ứng kết tủa silica diễn ra như sau:

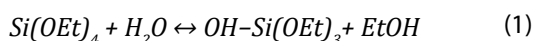


Kết quả tổng hợp ở các điều kiện khác nhau cho thấy, ở tốc độ khuấy thấp, quá trình chuyển khối không đồng đều, dẫn đến tủa có kích thước lớn hơn (50 - 100 nm) so với tốc độ khuấy cao (15 - 40 nm). Sử dụng sóng siêu âm trong quá trình tổng hợp giúp giảm kích thước hạt đáng kể. Kết quả thực nghiệm đã chỉ ra điều kiện tối ưu cho tổng hợp nanosilica từ thủy tinh lỏng trong phòng thí nghiệm:

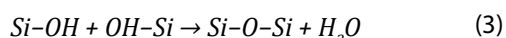
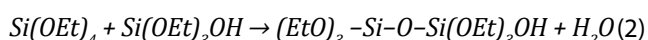
- Nồng độ tối ưu ban đầu của thủy tinh lỏng 0,5 M (tính theo SiO₂);
- Nồng độ tối ưu ban đầu của dung dịch H₂SO₄ là 0,5 M;
- Tốc độ khuấy tối ưu: 500 vòng/phút;
- Tốc độ thời gian siêu âm: 10 phút.
- Năng lượng siêu âm: 60% với công suất máy siêu âm 110 W;
- pH môi trường ban đầu là 2.

3.3. Tổng hợp nanosilica theo cơ chế sol-gel

Nanosilica được tiến hành theo phương pháp sol-gel (kỹ thuật Stober) gồm các phản ứng của TEOS với nước trong dung môi là cồn có trọng lượng phân tử thấp, xúc tác cho quá trình là ammonia. Phương pháp sol-gel là một trong các phương pháp phổ biến tổng hợp nano-silica gồm phản ứng thủy phân và phản ứng ngưng tụ. Trong quá trình này, sol của muối silicate hoặc silicon alkoxide chuyển hóa thành liên kết polymer tạo gel. Quá trình thủy phân của TEOS xảy ra khi được trộn lẫn với nước và ethanol:



Phản ứng ngưng tụ xảy ra giữa 2 nhóm -OH hoặc 2 nhóm -OH và một nhóm ethoxy để tạo cầu oxygen và nước hoặc ethanol.



Sự có mặt của xúc tác acid hoặc base, các chất điện ly sẽ ảnh hưởng đến quá trình ngưng tụ. Cơ chế của 2 quá trình này khi có mặt xúc tác acid và base có thể tuân theo công thức (1) và (2). Quá trình thủy phân trong môi trường acid hay base cũng đều liên quan đến cấu trúc gel. Đối với Si(OR)_{4-n}(OH)_n trong môi trường acid (pH tốc độ của phản ứng thủy phân và phản ứng ngưng tụ dẫn đến tăng động học của phản ứng. Sơ đồ tổng hợp nanosilica theo phương pháp sol-gel từ TEOS với xúc tác là ammonia.

Quá trình tổng hợp nanosilica bằng phương pháp sol-gel cũng chịu ảnh hưởng của nhiều thông số như nồng độ TEOS ban đầu, tỷ lệ nước, nồng độ xúc tác, tốc độ thêm xúc tác, tác động cơ học của quá trình khuấy. Kết quả thực nghiệm cho thấy thông số tối ưu quá trình tổng hợp nanosilica từ TEOS tại phòng thí nghiệm:

- Nồng độ TEOS: 0,6 M;
- Nồng độ H₂O: 4 M;
- Nồng độ NH₃: 0,7 M;
- Dung môi: Ethanol;
- Tốc độ khuấy: 600 vòng/phút;
- Siêu âm: 60 phút tại mức năng lượng 60% với công suất máy siêu âm 110 W.

3.4. Biến tính bề mặt nanosilica

Các hạt nanosilica có đặc tính ưa nước do có các nhóm hydroxyl tồn tại trên bề mặt. Khi phân tán vào trong môi trường nước, liên kết giữa các nhóm OH trên bề mặt hạt làm cho các hạt nanosilica keo tụ lại với nhau làm giảm hạt tính của hạt. Việc biến tính bề mặt làm cho các hạt trở nên kỵ nước một phần do đó làm giảm tính keo tụ của các hạt. Tác nhân biến tính bề mặt hạt nanosilica được sử dụng trong đề tài là các silane hữu cơ vinyltriethoxysilane (VTES) và 3-aminopropyl triethoxysilane (APTES).

Cho nanosilica (nSiO₂) vào trong C₂H₅OH tuyệt đối theo tỷ lệ nSiO₂/C₂H₅OH = 1g/20ml. Khuấy hồi lưu và cho thêm silane vào hỗn hợp theo tỷ lệ SiO₂/Silane = 1g/1ml, nhiệt độ T = 80°C, thời gian t = 24 giờ. Sau đó thu và sấy sản phẩm. Mẫu nanosilica ký hiệu F-SiO₂ M9 được chọn để tiến hành chức năng hóa bằng các chất hữu cơ VTES và APTES.

Các hạt nano sau biến tính được sấy khô và pha với nồng độ từ 0,5 - 5% trong hệ dung môi IPA/butanol (tỷ lệ 1:1 về thể tích). Khuấy ở tốc độ 30 vòng/phút, trong 20 phút, sau đó tiến hành siêu âm với thời gian 15 phút, năng lượng siêu âm 40%. Các mẫu được phân đều vào ống nghiệm và đánh giá khả năng sa lắng.

Kết quả thử nghiệm khả năng phân tán của các hạt nano biến tính trong dung môi sau thời gian 7 ngày cho thấy, ở nồng độ dưới 3% các hạt biến tính với VTES cho khả năng phân tán tốt, không bị sa lắng, tuy nhiên ở nồng độ từ 3% trở lên, các mẫu đều có hiện tượng bị sa lắng một phần. Đối với hạt biến tính với APTES cho thấy ở nồng độ 1% các hạt có khả năng phân tán ổn định sau 7 ngày, còn ở các nồng độ lớn hơn, bị sa lắng một phần. Điều này

có thể giải thích do độ kỵ nước của hạt biến tính với VTES lớn hơn nên ít bị kết tụ, dễ dàng phân tán và ổn định hơn. Trên cơ sở này, nghiên cứu sẽ sử dụng các hạt nanosilica biến tính với VTES để phối hợp với tổ hợp chất hoạt động bề mặt cho tăng cường thu hồi dầu.

3.5. Chế tạo và đánh giá hệ nanosilica kết hợp chất hoạt động bề mặt

Đưa từ từ nanosilica vào 1 phần hỗn hợp IPA:butanol (tỷ lệ 1:1) khuấy và giữ ở điều kiện này trong khoảng thời gian từ 20 phút, siêu âm hỗn hợp 10 phút sau đó dùng siêu âm, duy trì khuấy hỗn hợp để cho vào phần chất hoạt động bề mặt. Các chất hoạt động bề mặt được khuấy trộn với phần còn lại của hỗn hợp isopropanol:butanol. Bước này giúp việc phân tán chất hoạt động bề mặt tốt hơn với các dung môi, tạo môi trường thuận lợi để tiếp xúc hiệu quả với nanosilica đã chức năng hóa. Hệ chất hoạt động bề mặt này đã được tối ưu hóa nồng độ tỷ lệ. Đổ hệ dung môi/nanosilica vào hỗn hợp chất hoạt động bề mặt, khuấy 300 vòng/phút và giữ ở điều kiện này trong khoảng thời gian từ 30 - 45 phút để phân tán hoàn toàn.

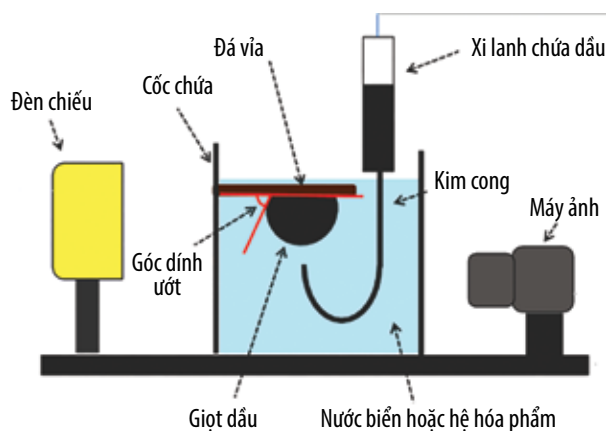
Kết quả đánh giá ảnh hưởng sự có mặt của các hạt nanosilica biến tính trong hệ chất hoạt động bề mặt cho thấy hạt nanosilica có tác dụng hỗ trợ làm giảm sức căng bề mặt của hệ chất hoạt động bề mặt tuy không nhiều. Đối với hệ AOS:NP10 sức căng bề mặt giảm từ 0,73 mN/m xuống 0,55 mN/m ở nồng độ nanosilica là 500 ppm, trong khi đó sức căng bề mặt của hệ AOS:NP15 giảm xuống 0,62 mN/m ở nồng độ 700 ppm. Mặc dù tỷ lệ giảm sức căng bề mặt của 2 hệ khi có mặt nanosilica là khoảng 25% tuy nhiên lượng dùng nano cho hệ AOS:NP15 lớn hơn so với hệ còn lại.

Kết quả đo góc dính ướt nước trong các môi trường khác nhau trên hệ thống thiết bị (Hình 3) cho thấy trong môi trường nước biển góc dính ướt trên đá vôi là 122,4°, trong môi trường có thêm nanosilica, góc dính ướt giảm xuống 96,9°. Góc dính ướt trong môi trường hệ AOS:NP15-nanosilica là 56,48° và trong hệ AOS:NP10-nanosilica là 42° (Bảng 2).

Như vậy, các hạt nanosilica có khả năng phối hợp với chất hoạt động bề mặt làm giảm sức căng bề mặt dầu nước và làm thay đổi tính dính ướt của dầu với đá chứa. Trong các hệ chất hoạt động bề mặt được lựa chọn, hệ AOS:NP10 kết hợp với hạt nanosilica biến tính với VTES ở nồng độ 1.000 ppm cho kết quả ưu thế hơn hệ còn lại. Vì vậy, hệ hóa phẩm này sẽ được sử dụng để thử nghiệm trên mô hình vật lý vữa.

3.6. Đánh giá hiệu quả hệ nanosilica - chất hoạt động bề mặt trên mô hình vật lý via

Việc thử nghiệm bơm hóa phẩm nhằm tăng cường thu hồi dầu trên mô hình via, đánh giá ảnh hưởng của hóa phẩm lên độ thấm của via cũng như xác định hiệu quả gia tăng hệ số thu hồi dầu của hệ hóa phẩm. Trên mô hình, sự thay đổi độ thấm của mẫu sẽ được đánh giá gián tiếp qua sự thay đổi áp suất giữa đầu vào và đầu ra trước và sau khi bơm hóa phẩm. Dung dịch cho thử nghiệm là hệ chất hoạt động bề mặt có bổ sung 1.000 ppm hạt nanosilica đã biến tính. Trong bảng 3 là thông số cụ thể của các mô hình mẫu lõi, trong đó 3 mẫu lõi thử nghiệm có độ thấm lần lượt đạt 285 mD, 672 mD và 1.344 mD. Điều kiện thử nghiệm ở nhiệt độ 140°C, áp suất đẩy 80 atm và áp suất nén hồng 100 atm. Quy trình thực hiện đánh giá trên mô hình vật lý via được mô tả chi tiết trong phương pháp nghiên cứu trên.



Hình 3. Sơ đồ bố trí thiết bị xác định góc dính ướt trên bề mặt đá via [8].

Bảng 2. Góc dính ướt trên đá via trong các môi trường khác nhau

Môi trường nước	Góc dính ướt
Nước biển	122,4°
Dung dịch nanosilica biến tính	96,9°
AOS-NP15-nanosilica biến tính	56,48°
AOS-NP10-nanosilica biến tính	42°

Bảng 3. Thông số cụ thể của các mô hình mẫu lõi và điều kiện đánh giá trong nghiên cứu

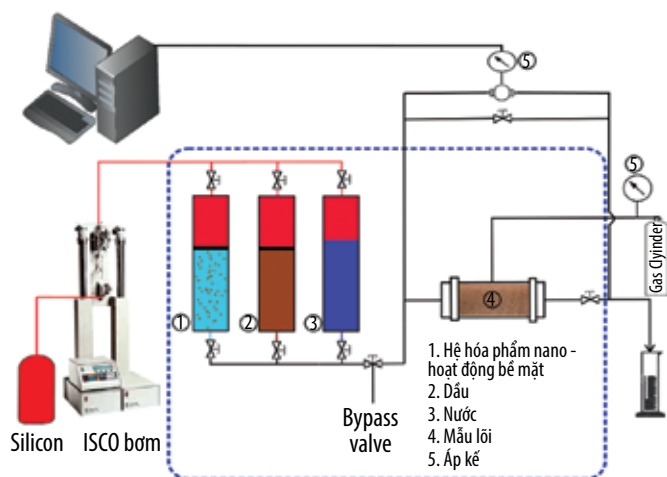
Thông số	Mẫu 1	Mẫu 2	Mẫu 3	Mẫu 4	Mẫu 5	Mẫu 6
Chiều dài (cm)	15	15	15	15	15	15
Đường kính (cm)	5	5	5	5	5	5
Độ thấm (mD)	285	493	672	980	1.344	1.877
Độ rỗng (%)	5,5	6,7	7,4	8,2	9,5	12,5
Độ nhớt dầu (cSt)	0,47	0,47	0,47	0,47	0,47	0,47
Độ nhớt nước (cSt)	0,228	0,228	0,228	0,228	0,228	0,228
Áp suất (atm)	120	120	120	120	120	120
Nhiệt độ (°C)	140	140	140	140	140	140
Thể tích bơm hóa phẩm (V _p)	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
Lưu lượng (ml/giờ)	20	20	20	20	20	20

Kết quả thử nghiệm hiệu quả đẩy dầu của hệ hóa phẩm trên mô hình vật lý via (Hình 4) cho thấy, khi sử dụng tổ hợp chất hoạt động bề mặt bơm ép đẩy dầu thì đều làm tăng hệ số đẩy dầu trên các mô hình. Với cùng một chế độ bơm (mô phỏng áp suất, lưu lượng bơm trong thực tế), cùng nồng độ chất hoạt động bề mặt, các kết quả thu được là khác nhau đối với mỗi mô hình. Nhìn chung, lượng dầu tăng thu hồi khác nhau giữa các mô hình và nằm trong khoảng 6,5 - 10,5%.

Theo lý thuyết, với via có độ thấm lớn thì hiệu quả sử dụng chất hoạt động bề mặt sẽ bị giảm do lưu thể bơm ép chứa chất hoạt động bề mặt khi bị pha loãng trong via có độ nhớt thấp hơn nước biển. Dung dịch này sẽ đi qua rất nhanh các vùng có độ thấm lớn hoặc và gây ra hiện tượng lười nước, đây chính là hạn chế của việc sử dụng chất hoạt động bề mặt cho các đối tượng có độ thấm lớn hoặc nứt nẻ. Việc bổ sung các hạt nanosilica vào đã khắc phục được phần nào hiện tượng này. Sự có mặt của các hạt nanosilica đã làm thay đổi tính dính ướt của dầu với đá chứa do đó dầu bị đẩy ra khỏi bề mặt đá chứa, khi mà tác động của chất hoạt động bề mặt bị giảm do yếu tố độ thấm lớn. Căn cứ vào động thái đẩy dầu trong các mô hình, 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 V_{pore}. Thời gian xuất hiện dầu sau khi bơm chất hoạt động bề mặt - nanosilica và đẩy tiếp bằng nước nằm trong khoảng 0,1 - 0,5 V_{pore}. Điều này cho thấy, trên mô hình, lượng dầu thu hồi thêm xuất hiện rất sớm và thời gian thu hồi kéo dài trong một khoảng thời gian khá ngắn. Các kết quả thử nghiệm trên mô hình cũng khẳng định tổ hợp chất hoạt động bề mặt - nanosilica được lựa chọn có khả năng chịu nhiệt trong điều kiện via và có tác dụng làm gia tăng hệ số đẩy dầu.

Bảng 4. Lượng dầu khai thác gia tăng theo khối lượng hệ hóa phẩm sử dụng cho EOR

Phương án cơ sở		Bơm 140 tấn		Bơm 280 tấn		Bơm 560 tấn	
Thể tích dầu thu được (m ³)	Gia tăng (%)	Thể tích dầu thu được (m ³)	Gia tăng (%)	Thể tích dầu thu được (m ³)	Gia tăng (%)	Thể tích dầu thu được (m ³)	Gia tăng (%)
13.108,5	0	13.261,8	1,17	13.311,7	1,55	13.344,5	1,8



Hình 4. Sơ đồ hệ thống thiết bị mô hình vật lý vỉa [9].

3.7. Đánh giá hiệu quả trên mô hình sử dụng phần mềm Eclipse

Do đặc tính phân bố địa chất và hiện trạng khai thác đối tượng móng mỏ Bạch Hổ có sự thay đổi khá lớn giữa các vòm (Bắc, Trung tâm, Nam), đồng thời trong một khu vực cũng có sự phân tách độc lập về thủy động lực, do đó các phương án bơm ép hệ hóa phẩm trên mô hình mô phỏng được thực hiện riêng cho vòm Bắc và đưa ra các phương án bơm ép.

- Phương án cơ sở giữ nguyên trạng thái bơm ép nước của vòm Bắc từ năm 2016 và tiếp tục chạy dự báo cho đến năm 2025 với 2 giếng bơm ép là 100IW và 817IW có tổng lưu lượng bơm ép là 1.180 m³/ngày.

- Các phương án gia tăng thu hồi dầu được dự báo bắt đầu từ năm 2016 - 2025, với tổng lưu lượng 1.180m³/ngày tại 2 giếng bơm ép 100IW và 817IW, ngoài ra khối lượng hóa phẩm cho gia tăng thu hồi dầu được bơm tại giếng 100IW lần lượt là 140, 280 và 560 tấn.

Với đặc điểm đá chứa, chất lưu và hiện trạng khai thác đối tượng móng mỏ Bạch Hổ, có thể áp dụng giải pháp bơm ép hệ nanosilica - hoạt động bề mặt nhằm nâng cao hệ số thu hồi dầu. Đối tượng phù hợp nhất để áp dụng là vòm phía Bắc trên cơ sở đánh giá tính chất dầu vỉa và hiện trạng khai thác. Kết quả đánh giá khả năng thu hồi dầu trên phần mềm mô phỏng thủy lực học cho thấy khả năng thu hồi thực tế so với bơm ép nước có thể gia tăng từ 30.000 m³ dầu với 2 giếng bơm ép, hệ số thu hồi dầu có thể gia tăng từ 1,17 - 1,8%.

4. Kết luận và kiến nghị

Từ kết quả phân tích các tài liệu về ứng dụng công nghệ nano cho tăng cường thu hồi dầu, định hướng nghiên cứu chế tạo hệ hóa phẩm kết hợp chất hoạt động bề mặt và các nanosilica biến tính đã được nhóm tác giả lựa chọn cho tăng cường thu hồi dầu tại tầng móng mỏ Bạch Hổ.

Các hạt nanosilica với kích thước khá ổn định tập trung trong khoảng 15 - 20 nm đã được chế tạo và biến tính bề mặt thành công với các silane vinyltriethoxysilane và aminopropyl triethoxysilane, cho khả năng phân tán tốt trong môi trường nước và dầu.

Qua đánh giá trên mô hình vật lý vỉa, hệ hóa phẩm kết hợp các hạt nano biến tính bề mặt với vinyltriethoxysilane và tổ hợp chất hoạt động bề mặt đã lựa chọn cho hiệu quả tăng thu hồi dầu 6,5 - 10,5%. Kết quả mô phỏng quá trình đẩy dầu bằng hệ chất hoạt động bề mặt - nanosilica cho đối tượng vòm Bắc móng Bạch Hổ với các phương án khác nhau trên phần mềm Eclipse cho hệ số thu hồi dầu 1,17 - 1,8%. Kết quả mô phỏng gia tăng thu hồi dầu tại đối tượng móng lựa chọn dưới 2% cho thấy rủi ro ứng dụng nano-EOR cũng như hạn chế của phương pháp mô phỏng.

Kết quả nghiên cứu cho thấy triển vọng ứng dụng công nghệ nano cho tăng cường thu hồi dầu đối với tầng móng của mỏ Bạch Hổ. Tuy nhiên, cần có thêm nhiều nghiên cứu về tối ưu các hệ hóa phẩm hay kết hợp các phương pháp hóa lý khác để giảm rủi ro cũng như gia tăng tối đa hiệu quả kinh tế khi áp dụng thực tế.

Tài liệu tham khảo

[1] Tinuola H. Udoh, "Improved insight on the application of nanoparticles in enhanced oil recovery process", *Scientific African*, Vol. 13, 2021. DOI: 10.1016/J.SCIAF.2021.E00873.
 [2] Binshan Ju, Tailiang Fan, and Zhiping Li, "Improving water injectivity and enhancing oil

recovery by wettability control using nanopowders”, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, Vol. 86 - 87, pp. 206 - 216, 2012. DOI: 10.1016/j.petrol.2012.03.022.

[3] Gianluca Boccardo, Tiziana Tosco, Asako Fujisaki, Francesca Messina, Amir Raouf, David R. Aguilera, Eleonora Crevacore, Daniele L. Marchisio, and Rajandrea Sethi, “A review of transport of nanoparticles in porous media: From pore- to macroscale using computational methods”, *Nanomaterials for the Detection and Removal of Wastewater Pollutants*, pp. 351 - 381, 2020. DOI: 10.1016/B978-0-12-818489-9.00013-X.

[4] Shujie Tian, Wei Gao, Yongjian Liu, Wanli Kang, and Hongbin Yang, “Effects of surface modification Nano-SiO₂ and its combination with surfactant on interfacial tension and emulsion stability”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 595, 2020. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2020.124682.

[5] Mustafa Almahfood and Baojun Bai, “The synergistic effects of nanoparticle-surfactant nanofluids in EOR applications”, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, Vol. 171, pp. 196 - 210, 2018. DOI: 10.1016/j.petrol.2018.07.030.

[6] Svetlana Lazareva, Nadezhda Vasilievna Shikina, L.E. Tatarova, and Zinfer R. Ismagilov, “Synthesis of high-purity silica nanoparticles by sol-gel method”, *Eurasian Chemico-Technological Journal*, Vol. 19, No. 4, pp. 295 - 302, 2017. DOI: 10.18321/ectj677.

[7] I. Made Joni, Rukiah, and C. Panatarani, “Synthesis of silica particles by precipitation method of sodium silicate: Effect of temperature, pH and mixing technique”, *AIP Conference Proceedings*, Vol. 2219, No. 1, 2020, DOI: 10.1063/5.0003074.

[8] Saeb Ahmadi, Mostafa Hosseini, Ebrahim Tangestani, Seyyed Ebrahim Mousavi, and Mohammad Niazi, “Wettability alteration and oil recovery by spontaneous imbibition of smart water and surfactants into carbonates”, *Petroleum Science*, Vol. 17, No. 3, pp. 712 - 721, 2020. DOI: 10.1007/S12182-019-00412-1.

[9] Alberto Bila, Jan Åge Stensen, and Ole Torsæter, “Experimental investigation of polymer-coated silica nanoparticles for enhanced oil recovery”, *Nanomaterials*, Vol. 9, No. 6, 2019. DOI: 10.3390/nano9060822.

THE POTENTIAL OF SURFACE-MODIFIED SILICA NANOPARTICLES FOR ENHANCED OIL RECOVERY UNDER THE BASEMENT RESERVOIR CONDITIONS OF THE BACH HO FIELD

Phan Vu Anh, Trinh Thanh Son, Hoang Long, Hoang Linh, Cu Thi Viet Nga, Bui Thi Huong, Dao Thi Hai Ha

Vietnam Petroleum Institute

Email: anhpv@vpi.pvn.vn

Summary

Since the peak in 2002-2003, the annual production of Bach Ho - the largest oil field of Vietnam has decreased from more than 10 million tons to about 2 million tons. To ensure the production in the current decline period, studies and applications of technologies to enhance the oil recovery efficiency become critically urgent for the basement reservoirs that contribute the highest proportion to the output of Bach Ho field.

The paper focused on the potential application of nanotechnology in the enhanced oil recovery (EOR) for the Bach Ho field. The main experimental results of the nanofluid for EOR in which surface-modified nanosilica were combined with surfactants for the basement reservoir condition were also presented in this study.

Key words: Nanotechnology, enhanced oil recovery, the basement reservoirs, Bach Ho field.