

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO CHẤT KHỬ NHŨ ĐỂ TÁCH NƯỚC KHỎI DẦU THÔ NHẪM ĐẢM BẢO YÊU CẦU VỀ CHẤT LƯỢNG DẦU THÔ TRONG QUÁ TRÌNH KHAI THÁC

ThS. Lê Thái Sơn¹, ThS. Trần Thanh Phương¹, ThS. Vũ An¹, ThS. Trần Hùng Sơn¹
ThS. Tạ Quang Minh¹, ThS. Phan Trọng Hiếu¹, KS. Cao Huy Hiệp¹, ThS. Vũ Ngọc Doãn²

¹Viện Dầu khí Việt Nam

²Học Viện kỹ thuật Quân sự

Email: sonlt@vpi.pvn.vn

Tóm tắt

Trong nghiên cứu này, chất khử nhũ cho nhũ tương tự nhiên giàn MSP801-819 Bạch Hồ được tổng hợp từ polymer keo tụ, dung môi và chất xúc tiến. Dựa trên kết quả thực nghiệm, nhóm tác giả đã lựa chọn ra các thành phần tối ưu cho chất khử nhũ. Nhóm tác giả đã xác định tính năng của chất khử nhũ dựa trên quy trình hướng dẫn thử nghiệm của Liên doanh Việt - Nga "Vietsovpetro" (I-VC-03 VSP) và so sánh, đánh giá hiệu quả phá nhũ với chất khử nhũ thương mại đang được sử dụng. Kết quả đánh giá cho thấy, chất khử nhũ chế tạo tương hợp tốt với hóa phẩm deoiler và có hiệu quả phá nhũ tương đương với hóa phẩm thương mại ở nồng độ thử nghiệm 100ppm.

Từ khóa: Chất khử nhũ, công thức chất khử nhũ, chất khử nhũ tan trong dầu.

1. Giới thiệu

Nhũ tương nước trong dầu thô hình thành trong quá trình khai thác, gây ăn mòn đường ống, thiết bị và tăng chi phí cho quá trình vận chuyển, chế biến. Phương pháp chủ yếu để khử nhũ tương nước trong dầu thô là sử dụng hóa chất [1 - 4], như các chất khử nhũ loại anion, cation, nonion hoặc các hợp chất lưỡng tính [5]. Các hợp chất anion có giá thành sản xuất thấp và dễ chế tạo, song rất nhạy với sự thay đổi pH và thành phần muối khoáng có mặt trong dầu thô. Các chất khử nhũ nonion có cân bằng ưa nước - ưa dầu được sử dụng phổ biến hơn do không bị tác động bởi sự thay đổi pH và thành phần muối khoáng của môi trường. Các loại hợp chất polymer có chứa đồng thời nhóm ưa nước và ưa dầu đi từ phản ứng ngưng tụ của ethylene oxide (ưa nước) và propylene oxide (ưa dầu) được sử dụng chủ yếu làm chất khử nhũ trong công nghiệp dầu khí từ sau chiến tranh thế giới thứ 2. Hiện nay, các hợp chất polymer hoạt động bề mặt đi từ dẫn xuất alcoxyolate là loại chất khử nhũ tương nước trong dầu tốt nhất [4, 5, 14 - 19]. Tùy thuộc vào bản chất dầu thô ở từng nơi, các polymer này có thể sử dụng kết hợp với một số loại hợp chất anion hoặc cation theo tỷ lệ nhất định để đạt được hiệu quả khử nhũ cao nhất.

Theo dự báo sản lượng khai thác của Vietsovpetro, nhu cầu sử dụng hóa phẩm khử nhũ của đơn vị này trong thời gian tới khoảng trên 500 tấn/năm. Hiện nay, loại hóa phẩm khử nhũ này đang được nhập khẩu từ nước ngoài với giá thành cao. Có một số công trình nghiên cứu trong nước về phương pháp tách nhũ tương nước trong dầu cho

kết quả về độ bền nhũ, nồng độ giới hạn của nhũ tương, thành phần tạo nhũ tương tự nhiên ảnh hưởng đến độ bền nhũ và một số kết quả đánh giá hiệu quả tính năng của chất khử nhũ đối với dầu thô Bạch Hồ... Tuy nhiên, tỷ lệ sử dụng hóa phẩm khử nhũ để xử lý dầu thô Bạch Hồ trong các nghiên cứu này rất lớn so với hóa phẩm khử nhũ thương mại hiện nay (khoảng 25 - 40g/tấn).

Trên thực tế, sự thay đổi tỷ lệ nước, muối trong dầu thô dẫn đến sự thay đổi tính chất và thành phần nhũ tương. Do đó, đặc tính của các chất khử nhũ cần phải thay đổi cho phù hợp. Vì vậy, nhóm tác giả tập trung nghiên cứu tổ hợp chất khử nhũ đáp ứng được các yêu cầu kỹ thuật, có hiệu quả tương đương sản phẩm thương mại đang sử dụng và cạnh tranh về giá thành. Dựa trên đề xuất của nghiên cứu trước đây, dòng chất khử nhũ sử dụng phổ biến hiện nay trên thế giới, các thành phần cơ bản trong công thức khử nhũ tương thương mại đang sử dụng tại các giàn khai thác trong nước và tính kinh tế - kỹ thuật của các hóa phẩm, nhóm tác giả tập trung chế tạo, đánh giá chất khử nhũ dựa trên các thành phần sau: Hợp chất có tính năng keo tụ (như polymer phenolalkyl ethoxylate formaldehyde, copolymer EO/PO, ethylene diamine alcoxyolate); hợp chất có hoạt tính pha liên diện cao, khuếch tán nhanh (như sodium dodecyl sulfate, sodium lauryl ether sulfonate) và các loại dung môi dẫn (như xylene/methanol, xylene/propanol-2; xylene/butanol-2, naphtha aromatic/methanol, naphtha aromatic/propanol-2, naphtha aromatic/butanol-2).

2. Thục nghiệm

Nhóm tác giả xây dựng tiêu chí đánh giá, lựa chọn thành phần trong chất khử nhũ:

Polymer keo tụ: Khối lượng phân tử, chỉ số tan tương đối (RSN), hệ số phân bố dầu - nước, sức căng bề mặt phân chia dầu nước, tính lưu biến bề mặt phân chia dầu-nước, tốc độ khuếch tán, khả năng phá nhũ theo Quy trình hướng dẫn thử nghiệm I-VC-03 VSP của Vietsovpetro;

Chất xúc tiến: Chỉ số tan tương đối (RSN), hệ số phân bố dầu - nước, sức căng bề mặt phân chia dầu nước, tính lưu biến bề mặt phân chia dầu - nước, tốc độ khuếch tán, khả năng cộng hưởng của chất xúc tiến lên tính năng của polymer keo tụ;

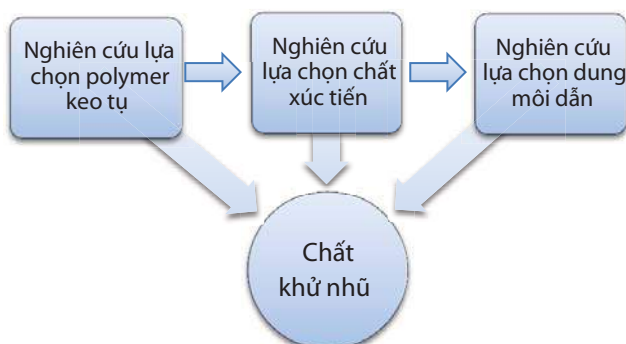
Dung môi dẫn: Tốc độ khuếch tán khi dung môi được hòa tan vào các thành phần polymer keo tụ và chất xúc tiến đã lựa chọn.

Sau khi lựa chọn được các thành phần polymer keo tụ, chất xúc tiến và dung môi dẫn, nhóm tác giả tiến hành tối ưu hóa tỷ lệ các thành phần bằng phương pháp quy hoạch thực nghiệm.

2.1. Các phương pháp xác định tính chất các thành phần trong chất khử nhũ

2.1.1. Xác định khối lượng phân tử polymer

Khối lượng phân tử polymer được xác định dựa trên phương pháp phân tích sắc ký loại trừ kích thước (GPC/SEC). Thiết bị GPC/SEC sử dụng để xác định khối lượng phân tử là hệ thống Viscotek TDAmix. Trước khi phân tích, nhóm tác giả đã tiến hành lập đường chuẩn để xác định sự phân bố khối lượng phân tử theo thời gian lưu dựa trên chất đã biết dải khối lượng phân tử, sau đó phân tích mẫu thực tế. Dựa trên thời gian lưu thực tế của mẫu phân tích áp theo đường chuẩn đã lập để xác định khối lượng phân tử thực tế của mẫu. Các thông tin có thể nhận biết được từ quá trình phân tích gồm: số khối lượng mol trung bình



Hình 1. Sơ đồ nghiên cứu chế tạo chất khử nhũ

(M_n), khối lượng mol trung bình khối lượng (M_w), khối lượng mol trung bình (M_z).

2.1.2. Chỉ số tan tương đối

Cho 1g sản phẩm chất khử nhũ hòa tan trong 30ml hỗn hợp dung môi chuẩn (dung môi chứa 2,6% toluen và 97,4% EGDE). Cho từ từ nước vào hỗn hợp dung môi này giống như quá trình chuẩn độ và điểm cuối mà ở đó dung dịch xuất hiện điểm đục. Giá trị RSN là thể tích nước cần để tạo điểm đục trong hỗn hợp. Vì vậy, khi chỉ số RSN càng cao tính ưa nước của sản phẩm càng tăng. Các chất khử nhũ ưa nước không được khuyến khích sử dụng bởi chúng sẽ di chuyển vào pha nước trong suốt quá trình tách pha vì vậy đòi hỏi phải có quá trình xử lý nước tiếp theo.

2.1.3. Xác định sức căng bề mặt phân chia dầu - nước

Sức căng bề mặt giao diện hai pha là số đo năng lượng tiếp xúc bề mặt tạo ra từ sự mất cân bằng lực giữa các phân tử ở bề mặt tiếp xúc, được xác định bằng phương trình:

$$\gamma = \frac{\Delta\rho \times g \times R_o}{\beta} \quad (1)$$

γ : Sức căng bề mặt hai pha;

β : Hệ số hình dạng;

$\Delta\rho$: Sự khác nhau giữa tỷ trọng hai chất lỏng;

g : Hằng số hấp dẫn;

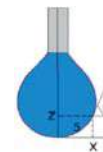
R_o : Bán kính cong của giọt chất lỏng;

Hệ số hình dạng có thể được xác định từ phương trình Young - Laplace:

$$\cos\phi = \frac{dx}{ds} \quad (2)$$

$$\sin\phi = \frac{dz}{ds} \quad (3)$$

$$\frac{d\phi}{ds} = 2 + \beta z - \frac{\sin\phi}{x} \quad (4)$$



Hình 2. Thiết bị đo sức căng bề mặt phân chia dầu - nước

Thiết bị đo sức căng bề mặt giao diện hai pha nước và môi trường dầu được thể hiện trong Hình 2.

2.1.4. Đo tính lưu biến bề mặt phân chia dầu - nước

Thiết bị gồm một xilanh hình trụ có thể điều chỉnh chính xác kích thước giọt, đường kính trong của đầu kim 7,1mm. Một thiết bị kính hiển vi điện tử nằm ngang với độ phóng đại lớn được sử dụng để đo kích thước và bán kính cong (R) của màng dầu ở bất kỳ thời điểm nào (Hình 2).

Nếu lớp màng không quá mỏng, sức căng màng dầu (γ) bằng hai lần sức căng pha liên diện màng dầu.

$$\gamma = 2\sigma \tag{5}$$

Sức căng màng dầu tính theo áp suất mao quản và bán kính màng dầu:

$$\gamma = \frac{\Delta p R}{2} \tag{6}$$

Trước khi thí nghiệm, làm sạch hoàn toàn xilanh bằng xylene, heptan để loại bỏ tạp chất hữu cơ. Sự có mặt của tạp chất được kiểm tra bằng cách đo sức căng bề mặt liên quan giữa nước loại ion và dodecane. Sau khi làm sạch, dung dịch nước muối (nước khai thác) được đưa vào trong xilanh ở mức thích hợp và được đặt vào vị trí đã thiết kế sẵn của thiết bị đo. Đầu kim của xilanh sau đó được nhúng vào cuvet thạch anh có chứa pha dầu và chất khử nhũ. Giọt nước ở đầu kim xilanh được tạo ra bằng cách nén áp lực vào piston sao cho chúng chuyển động từ trên xuống theo từng vạch chia độ trên xilanh. Lớp màng dầu bao quanh giọt nước được giãn nở ở tốc độ không đổi, bán kính lớp màng được giám sát, sức căng động học lớp màng được tính toán như là hàm của thời gian. Độ đàn hồi màng động học (E) được tính thông qua đo sức căng động học và đường cong $\ln(A/A_0)$:

$$E = \frac{\partial \gamma}{\partial \ln(A/A_0)} \tag{7}$$

Trong đó:

A: Diện tích lớp màng ở thời điểm tức thời;

A_0 : Diện tích lớp màng ở thời điểm ban đầu.

Lập đồ thị biểu diễn mối tương quan giữa sức căng bề mặt hai pha và giá trị $\ln(A/A_0)$, E là hệ số góc của đường thẳng được thiết lập từ sự tương quan của hai biến.

2.1.5. Xác định tốc độ khuếch tán của chất khử nhũ

Từ số liệu sức căng bề mặt pha liên diện động học (gọi tắt là sức căng bề mặt động học) theo thời gian tạo giọt có thể được sử dụng để nghiên cứu động học hấp phụ chất khử nhũ và tốc độ khuếch tán. Phương trình biểu diễn sức căng bề mặt động học và thời gian được tính theo công thức:

$$\sigma_d = \sigma_e + \frac{RT\Gamma^2}{C_o} \left(\frac{\pi}{4Dt}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{8}$$

Trong đó:

Γ : Nồng độ bề mặt giao diện;

C_o : Nồng độ chất khử nhũ ở pha liên tục;

σ_e : Sức căng bề mặt tĩnh;

σ_d : Sức căng bề mặt động học;

D: Tốc độ khuếch tán;

t: Thời gian hấp phụ.

Giá trị G được tính từ độ dốc của đường thẳng tương quan giữa sức căng bề mặt tĩnh và giá trị $\ln C_o$ theo phương trình:

$$\Gamma = -\left(\frac{1}{RT}\right) \frac{d\sigma}{d\ln C} \tag{9}$$

Lập đường thẳng biểu diễn mối tương quan giữa σ_d và $t^{-1/2}$, từ đó tính xác định hệ số góc của đường thẳng này. Từ giá trị hệ số góc của đường thẳng và dựa vào phương trình (9), tính giá trị D tương ứng.

2.1.6. Xác định hệ số phân bố của chất khử nhũ

Hệ số phân bố là tỷ lệ cân bằng của nồng độ chất khử nhũ (tỷ lệ polymer keo tụ) trong pha dầu (C_o) và pha nước (C_w) và được thể hiện bằng biểu thức:

$$K_p = \frac{C_o}{C_w} \tag{10}$$

2.2. Xác định khả năng phá nhũ theo Hướng dẫn thử nghiệm I-VC-03 VSP

Mẫu thử nghiệm là hỗn hợp mẫu nhũ tương tự nhiên MSP801-819 Bạch Hồ. Gia nhiệt mẫu đến nhiệt độ 50 - 60°C, lắc mạnh để đồng nhất mẫu. Chuẩn bị dung dịch 10% hóa phẩm khử nhũ với dung môi xylene. Cho mỗi mẫu dầu phân tích (100ml/mẫu) vào từng ống thủy tinh (hình côn có vạch chia độ) và chuyển vào bể ổn nhiệt, duy trì ở nhiệt độ 60°C trong khoảng 15 phút. Bơm hóa phẩm khử nhũ với các định lượng 50ppm, 100ppm, 150ppm vào các ống nghiệm chứa mẫu dầu cần tách nước. Để một ống nghiệm chứa mẫu trắng (không có hóa phẩm) để đánh giá độ bền nhũ của mẫu. Vặn chặt các nút ống nghiệm và lắc đều trong khoảng 3 phút. Nhúng các ống nghiệm trở lại bể ổn nhiệt và duy trì ở nhiệt độ 60°C.

- Theo dõi, xác định và ghi chép lượng nước tách ra trong các ống nghiệm sau các khoảng thời gian nhất định;
- Thời gian thử nghiệm kết thúc khi lượng nước tách ra không có sự thay đổi;

- Sau khi kết thúc thử nghiệm, tiến hành xác định hàm lượng nước còn lại;
- Rót dung môi xylene với mức 50% vào các ống thủy tinh của máy ly tâm;
- Dùng xilanh lấy 50% phần mẫu dầu cách bề mặt phân chia dầu - nước 10 - 15mm cho vào các ống nghiệm trên. Cho thêm 1 giọt nhỏ chất khử nhũ F46, lắc đều các ống thủy tinh ở trên;
- Đặt các ống thủy tinh vào máy quay ly tâm, cho máy quay với vận tốc 2.000 vòng/phút trong 10 phút;
- Đọc và ghi lại hàm lượng nước còn lại.

Hoặc dùng xilanh lấy khoảng 30 - 40ml phần mẫu dầu cách bề mặt phân chia dầu - nước từ 0 - 15mm vào bình cầu ba cổ 500ml. Cho thêm 300ml xylene và tiến hành chưng cất để xác định hàm lượng nước (ASTM D4006).

2.3. So sánh ảnh hưởng của chất khử nhũ chế tạo với hóa phẩm deoiler

Nước tách ra sau quá trình khử nhũ nước/dầu bằng hóa phẩm demulsifier vẫn chứa một lượng dầu nhất định ở dạng nhũ tương dầu trong nước. Hóa phẩm sử dụng cho quá trình xử lý nhũ tương dầu/nước trong nước thải nhiễm dầu được gọi là deoiler. Kết quả thử nghiệm tại các giàn CTP-2 và CTP-3 của Vietsovpetro cho thấy, các hóa phẩm deoiler sau khi sử dụng có hiệu quả tách dầu trong nước thải đạt tiêu chuẩn cho phép.

Vì vậy, đối với hóa phẩm khử nhũ chế tạo, cần phải thử nghiệm đánh giá tính tương thích với hóa phẩm deoiler đang được thử nghiệm công nghiệp tại một số giàn khai thác của Vietsovpetro. Quy trình đánh giá mức độ tương thích giữa hóa phẩm khử nhũ chế tạo (CT-1 và CT-2) với hóa phẩm deoiler (RBW-517) như sau:

- Chuẩn bị nước thải nhiễm dầu: Mẫu dầu hỗn hợp

801 - 819 được sử dụng làm đối tượng thử nghiệm. Nước được tách khỏi dầu thô bằng các loại hóa phẩm khử nhũ là CT-1, CT-2 và hóa phẩm thương mại DMO 86318 ở cùng nồng độ 100ppm trong 2 giờ. Kết quả thu được 3 mẫu nước thải, sau đó xác định tổng lượng dầu trong 3 mẫu bằng phương pháp hấp thụ UV.

- Xử lý nước thải nhiễm dầu bằng hóa phẩm deoiler: Cho thêm 10ppm hóa phẩm deoiler vào từng mẫu nước thải (đã được đựng trong 3 bình khác nhau), lắc đều. Sau 20 phút, lấy phần nước ở giữa bình và xác định hàm lượng dầu còn lại. Từ đó đánh giá và so sánh ảnh hưởng của hóa phẩm khử nhũ chế tạo, hóa phẩm khử nhũ thương mại đến hiệu quả xử lý của hóa phẩm deoiler.

3. Kết quả thảo luận

3.1. Kết quả đánh giá lựa chọn polymer keo tụ

Trong chất khử nhũ tương thương mại, polymer khối lượng phân tử lớn hay polymer keo tụ được cho là thành phần có tính năng quan trọng nhất. Các polymer này khi phân tán trong dầu thô có tác dụng làm thay đổi sức căng bề mặt giữa các giọt nước và làm mất ổn định hệ thống nhũ tương nước/dầu bằng cách thấm ướt và phá vỡ lớp màng bao quanh các hạt nhũ tương. Một yếu tố rất quan trọng của các loại polymer này là vai trò keo tụ. Nhờ lực tương tác phân tử (lực hút giữa các đại phân tử polymer) các giọt nước sẽ tiến lại gần nhau hơn tạo hiện tượng keo tụ... Các loại polymer sử dụng trong nghiên cứu khả năng khử nhũ nước/dầu (Bảng 1).

Quá trình lựa chọn này dựa trên các dòng chất polymer trong các công thức khử nhũ tương thương mại sử dụng phổ biến hiện nay. Các polymer này đa phần là các hợp chất không ion đi từ dẫn xuất alcoxylate. Theo nghiên cứu [4, 5, 8, 9], các loại polymer không ion có khả năng ổn định cao trong môi trường có hàm lượng muối khoáng lớn, khả

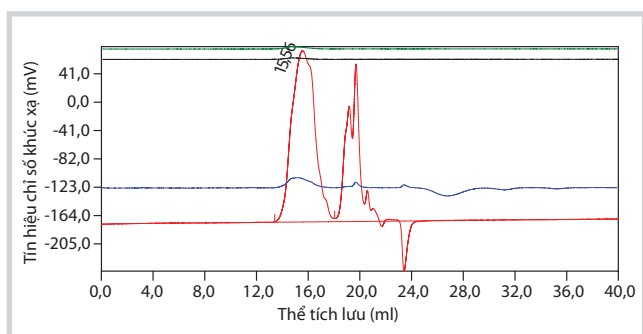
Bảng 1. Khối lượng phân tử và hệ số phân bố các loại polymer keo tụ

Loại polymer	Khối lượng (g/mol)	Chỉ số RSN	Hệ số Kp	Ký hiệu
Alkylphenol alcoxylate formaldehyde	10.000	11	1	PA1
	80.000	9,7	1	PA2
	120.000	7,9	1	PA3
EO/PO block copolymer	10.000	12	1	EP1
	80.000	10,3	1	EP2
	120.000	9,5	1	EP3
Ethylene diamine alcoxylate	10.000	13	1	ED1
	80.000	11,5	1	ED2
	120.000	10,8	1	ED3

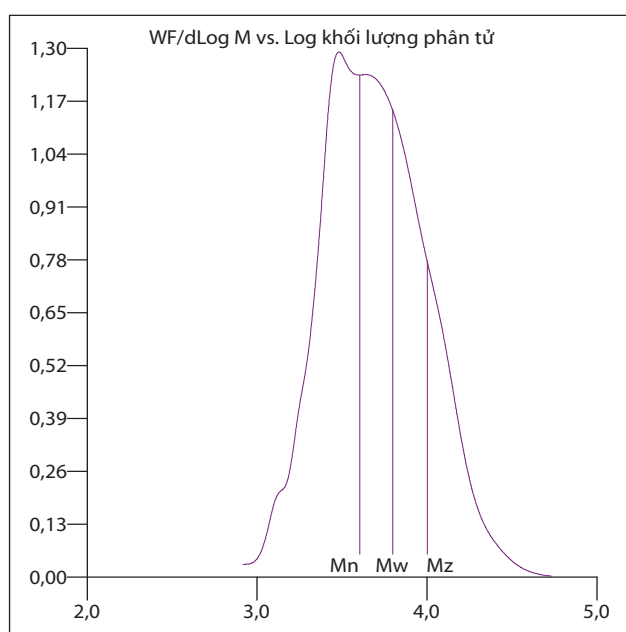
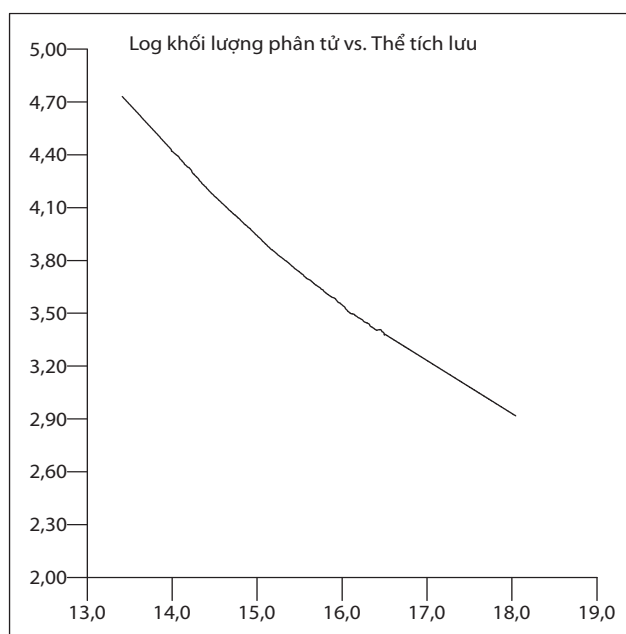
năng khử nhũ hiệu quả đối với hạt nhũ tương có độ phân tán cao. Tuy nhiên, hiệu quả tách nhũ của các loại polymer phụ thuộc nhiều vào khối lượng phân tử. Để nghiên cứu ảnh hưởng này, nhóm tác giả xác định khối lượng phân tử polymer keo tụ dựa trên phương pháp phân tích sắc ký loại trừ kích thước. Hình 3 và 4 là kết quả phân tích khối lượng phân tử của PA1.

Kết quả xác định khối lượng phân tử trung bình M_z của các polymer keo tụ được thể hiện trong Bảng 1, các loại polymer sử dụng trong nghiên cứu là 3 loại khác nhau đi từ dẫn xuất alcoxylate. Mỗi loại polymer khảo sát đều có dải phân tử lượng phân bố rộng từ 10.000 - 120.000g/mol và cho phép đánh giá ảnh hưởng của khối lượng phân tử đến khả năng keo tụ. Một yếu tố khác xác định đồng thời với khối lượng phân tử là khả năng phân tán của polymer trong pha dầu. Mức độ phân tán hay khả năng tương hợp trong môi trường dầu hoặc nước của các loại polymer trong chất khử nhũ được xác định thông qua đo chỉ số tan tương đối. Bảng 1 cho thấy các loại polymer trên có chỉ số tan tương đối thấp trong khoảng từ 7,5 - 11,5, do đó tương hợp tốt với dầu thô hay tan hoàn toàn trong pha dầu.

Hiệu quả polymer keo tụ trong vai trò kết tụ tách pha nước thể hiện qua mối liên quan giữa các yếu tố: khả năng tách pha nước (thời gian tách, hàm lượng sử



Hình 3. Thời gian lưu của PA1



Hình 4. Đường chuẩn và kết quả xác định khối lượng phân tử PA1

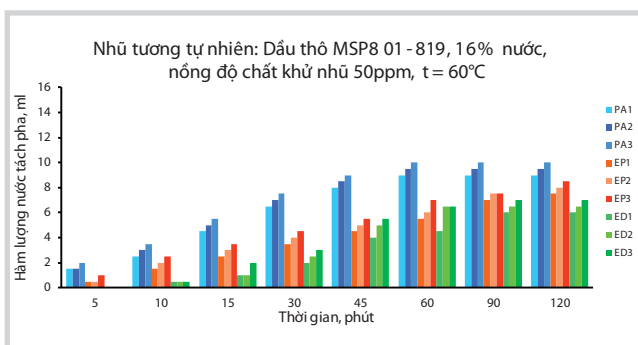
Bảng 2. Một số tính chất của nhũ tương tự nhiên MSP801-819 Bạch Hồ

TT	Các chỉ tiêu	Phương pháp	Kết quả
1	Hàm lượng nhựa, asphaltene (%kl)	Chiết dung môi	1,4
2	Hàm lượng paraffin (%kl)	Sắc ký khí	21,2
3	Hàm lượng nước (%V)	ASTM D4006	16,0
4	Độ nhớt 50°C (cSt)	ASTM D445	-
5	Tỷ trọng, d^{20}_4	ASTM D1289	0,9124
6	Ca ²⁺ (mg/l) trong pha nước	Chuẩn độ	1.643
7	Na ⁺ (mg/l) trong pha nước	AAS	7.300
8	Mg ²⁺ (mg/l) trong pha nước	Chuẩn độ	24,4
9	Fe ²⁺ (mg/l) trong pha nước	Chuẩn độ	3,04
10	Cl ⁻ (mg/l) trong pha nước	Chuẩn độ	19.596
11	SO ₄ ²⁻ (mg/l) trong pha nước	Chuẩn độ	216
12	Tổng muối (mg/l) trong pha nước	Tổng chất rắn hòa tan	25.448

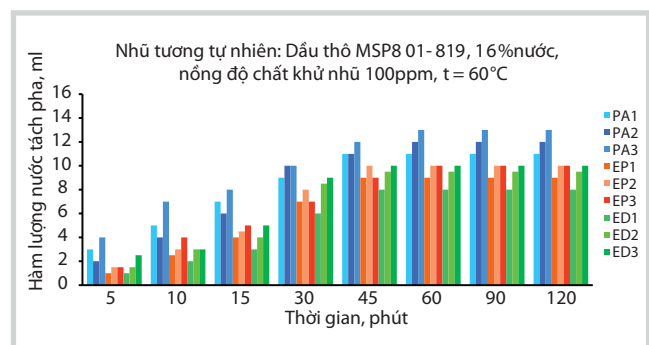
dung, % pha nước tách ra) với tốc độ khuếch tán của phân tử polymer tới bề mặt phân chia nước/dầu hay tới lớp màng dầu; tính lưu biến màng dầu hay khả năng phá vỡ lớp màng cũng như khả năng làm thay đổi sức căng bề mặt phân chia nước/dầu [6 - 13]. Phương pháp đánh giá hiệu quả khử nhũ nước/dầu được thực hiện theo Quy trình hướng dẫn thử nghiệm I-VC-03-VSP. Đây là phương pháp đánh giá hiệu quả khử nhũ theo nồng độ chất khử nhũ, và cho kết quả trực quan về hiệu quả khử nhũ của polymer thể hiện qua tốc độ tách pha theo thời gian, mức độ phân pha và hàm lượng sử dụng. Vì vậy, nhóm tác giả sử dụng phương pháp này trước tiên nhằm xác định hiệu quả khử nhũ của các dòng sản phẩm polymer đi từ dẫn xuất alcoxylate; từ đó lựa chọn được dòng khử nhũ tốt nhất. Nhũ tương sử dụng để đánh giá khả năng phá nhũ là loại nhũ tương tự nhiên hỗn hợp MSP801-819 Bạch Hồ có tính chất như Bảng 2.

Kết quả đánh giá khả năng khử nhũ của các loại polymer keo tụ được thể hiện ở Hình 5 và 6.

Hình 5 và 6 thể hiện tốc độ tách pha nước của các dòng polymer keo tụ trên đối tượng nhũ tương tự nhiên MSP801-819 ở nồng độ 50ppm và 100ppm, nhiệt độ thử nghiệm 60°C. Kết quả so sánh cho thấy tốc độ tách pha của các dòng polymer keo tụ PA > EP > ED.



Hình 5. Tốc độ khử nhũ của các loại polymer keo tụ sử dụng nhũ tương tự nhiên MSP801-819: nhiệt độ 60°C, nồng độ 50ppm



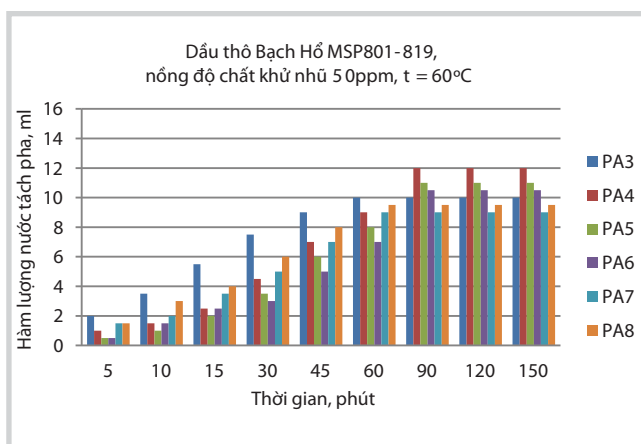
Hình 6. Tốc độ khử nhũ của các loại polymer keo tụ sử dụng nhũ tương tự nhiên MSP801-819: nhiệt độ 60°C, nồng độ 100ppm

Bảng 3. Tính chất cơ bản của các loại polymer keo tụ dòng PA riêng lẻ và tổ hợp

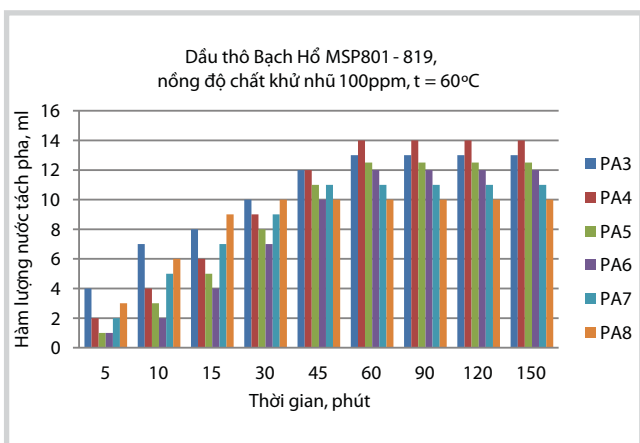
Loại polymer	Sức căng bề mặt (dyn/cm)	Tính lưu biến (E, dyn/cm)	Tốc độ khuếch tán (D, cm ² /s)	RSN
PA1	8,97	10,520	1,20 x 10 ⁻⁴	11
PA2	7,56	7,095	4,10 x 10 ⁻⁴	9,7
PA3	4,09	9,738	42,00 x 10 ⁻⁴	7,9
PA4 (50% PA3 + 40% PA2 + 10% PA1)	5,966	8,759	22,76 x 10 ⁻⁴	8,93
PA5 (50% PA3 + 30% PA2 + 20% PA1)	6,107	9,101	22,47 x 10 ⁻⁴	9,06
PA6 (50% PA3 + 10% PA2 + 40% PA1)	6,248	9,444	22,18 x 10 ⁻⁴	9,19
PA7 (70% PA3 + 20% PA2 + 10% PA1)	5,272	9,287	30,34 x 10 ⁻⁴	9,32
PA8 (70% PA3 + 10% PA2 + 20% PA1)	5,413	9,630	30,5 x 10 ⁻⁴	8,57

Kết quả này cho thấy quy luật về tốc độ tách pha của các dòng polymer PA luôn cao hơn các dòng EP và ED. Vì vậy dòng polymer keo tụ PA có dải phân tử lượng khác nhau được sử dụng để phối trộn nhằm mục tiêu tạo ra tổ hợp polymer có tốc độ và hiệu quả tách pha lớn nhất. Bảng 3 thể hiện một số tính chất của polymer tổ hợp.

Chất khử nhũ nước/dầu đạt hiệu quả phải tan hoàn toàn trong pha dầu, thể hiện ở chỉ số RSN thấp (< 13); có tốc độ khuếch tán cao tức là có khả năng di chuyển nhanh tới bề mặt phân chia dầu nước; có khả năng làm suy giảm mạnh sức căng bề mặt của giọt nước trong pha dầu và đặc biệt phải có tính lưu biến bề mặt phân chia thấp, tức là khả năng làm giảm mạnh độ đàn hồi của lớp màng dầu bao quanh các giọt nước. Bảng 3 cho thấy tốc độ khuếch tán của PA3 lớn nhất tương ứng 42 x 10⁻⁴cm²/s; PA1 có tốc độ khuếch tán nhỏ nhất 1,20 x 10⁻⁴cm²/s. Tuy nhiên, khả năng giảm độ đàn hồi màng dầu hay tính lưu biến màng dầu của PA3 lại tương đối cao. PA2 có tính lưu biến màng dầu thấp nhất nhưng tốc độ khuếch tán là 4,10 x 10⁻⁴ cm²/s thấp hơn PA3 và cao hơn PA1. Vì vậy, có thể lựa chọn tỷ lệ phối trộn giữa PA1, PA2 và PA3 để tạo ra một tỷ lệ tối ưu xét trên chỉ tiêu tốc độ khuếch tán và tính lưu biến màng dầu. Vì tốc độ khuếch tán của PA1 là lớn nhất, do đó tỷ lệ phối trộn giữa các loại polymer được xác định



Hình 7. Tốc độ khử nhũ của tổ hợp polymer keo tụ sử dụng nhũ tương tự nhiên MSP801-819: nhiệt độ 60°C, nồng độ 50ppm



Hình 8. Tốc độ khử nhũ của tổ hợp polymer keo tụ sử dụng nhũ tương tự nhiên MSP801-819: nhiệt độ 60°C, nồng độ 100ppm

Bảng 4. Tính chất cơ bản của chất xúc tiến

Tính năng	Tên thành phần	
	Sodium dodecyl sulfate (SDS)	Sodium lauryl ether sulfate (SLES)
Sức căng bề mặt (dyn/cm)	5,21	5,67
Tính lưu biến bề mặt (dyn/cm)	20,405	22,643
Tốc độ khuếch tán (cm ² /s)	34 x 10 ⁻⁴	29 x 10 ⁻⁴
Chỉ số tan tương đối	15	15,5
Hệ số phân bố K _p	0,02	0,015

Bảng 5. Tác động cộng hưởng của chất xúc tiến lên tính năng của polymer keo tụ

Tính năng	Tên thành phần	
	99,7% PA4 + 0,3% SDS	99,7% PA4 + 0,3% SLES
Sức căng bề mặt (dyn/cm)	5,52	5,87
Tính lưu biến bề mặt (dyn/cm)	8,238	8,571
Tốc độ khuếch tán (cm ² /s)	23,12 x 10 ⁻⁴	22,97 x 10 ⁻⁴

dựa trên tỷ lệ PA1. Các tỷ lệ phối trộn và kết quả đo tính lưu biến màng dầu cũng như tốc độ khuếch tán của hỗn hợp được chỉ ra trong Bảng 3. Kết quả cho thấy PA4 có tính lưu biến màng dầu nhỏ nhất và tốc độ khuếch tán tương đối cao so với các hỗn hợp PA5, PA6, PA7 và PA8. Do vậy, hỗn hợp polymer keo tụ PA4 được sử dụng như là thành phần chính cho chất khử nhũ chế tạo.

Bảng 3 cho thấy quy luật tính chất của thành phần chất khử nhũ phụ thuộc vào tỷ lệ phối trộn. Khi tăng tỷ lệ PA1, tính lưu biến màng dầu tăng lên theo một tỷ lệ nhất định. Ở tỷ lệ PA1 dưới 50%V, tốc độ khuếch tán tương đối nhỏ, do vậy nhóm tác giả không khảo sát. Kết quả thực nghiệm đo tính lưu biến màng dầu và tốc độ khuếch tán cho thấy PA4 đạt hiệu quả tốt nhất. Tuy nhiên, hiệu quả của các tỷ lệ phối trộn cần phải được kiểm chứng bằng hiệu quả tách pha cuối cùng cũng như tốc độ tách pha. Vì vậy, nhóm tác giả tiến hành thử nghiệm hiệu quả phá nhũ của PA4, PA5, PA6, PA7 và PA8; đồng thời so sánh với PA3 trên mẫu nhũ tương MSP801-819 Bạch Hồ. Tốc độ khử nhũ của các tổ hợp polymer keo tụ được thể hiện qua các Hình 7 và 8.

Hình 7 và 8 cho thấy, hiệu quả phá nhũ cuối cùng của các dòng polymer keo tụ trên đối tượng nhũ tương tự nhiên MSP801-819 ở nồng độ 50ppm và 100ppm như sau: PA4 > PA5 > PA6 > PA7 > PA8. Như vậy, PA4 là tổ hợp polymer keo tụ có tính năng tốt nhất trong quá trình khảo sát.

3.2. Kết quả đánh giá lựa chọn chất xúc tiến

Các chất hoạt động bề mặt khối lượng phân tử thấp (chất xúc tiến) có khả năng di chuyển nhanh đến bề mặt phân chia nước/dầu, thấm ướt và thay đổi độ ổn định của màng dầu tạo điều kiện cho các polymer keo tụ xúc tiến nhanh hơn quá trình phá vỡ màng dầu. Về bản chất, chất xúc tiến phải là các phân tử hoạt động bề mặt có khả năng phân tán trong pha dầu ở một mức độ nhất định và có khả năng thâm nhập vào các giọt nước làm thay đổi tính chất tại bề mặt tương tác hai pha dầu - nước. Vì vậy, tiêu chí để đánh giá hiệu quả của chất xúc tiến là khả năng khuếch tán nhanh tới bề mặt phân chia, khả năng làm suy giảm sức căng bề mặt màng dầu cũng như có khả năng chống lại độ đàn hồi của lớp màng phân chia. Hai chất hoạt động bề mặt có khả năng đáp ứng các yêu cầu của chất xúc tiến được lựa chọn là sodium dodecyl sulfate (SDS) và sodium lauryl ether sulfate (SLES). Đây là các chất hoạt động bề mặt anion, vì vậy có khả năng bào mòn lớp màng dầu cao do đầu ưa nước có chứa nhiều điện tích (Bảng 4).

Bảng 4 cho thấy các chất xúc tiến được lựa chọn có khả năng suy giảm sức căng bề mặt hai pha, do vậy có khả năng đẩy nhanh quá trình bất ổn định lớp màng dầu bao

quanh các giọt nhũ tương - nơi có chứa các phân tử hoạt động bề mặt tự nhiên như nhựa và asphaltene. Kết quả cũng cho thấy tốc độ khuếch tán của hai phân tử này cao hơn so với tốc độ khuếch tán của PA4; do đó, khi kết hợp với các loại polymer keo tụ có khả năng tạo ra hiệu ứng kết hợp làm tăng tốc độ khuếch tán của chất khử nhũ. Kết quả đánh giá tác động cộng hưởng của chất xúc tiến và tổ hợp polymer keo tụ PA4 được thể hiện trong Bảng 5.

So sánh kết quả đánh giá tác động cộng hưởng của chất xúc tiến lên tính năng của tổ hợp polymer keo tụ với tính chất của chất xúc tiến cho thấy tốc độ khuếch tán của tổ hợp polymer PA4 cao hơn so với PA4 và tính lưu biến màng dầu của hỗn hợp cũng giảm hơn so với khi sử dụng PA4 một cách riêng rẽ. Như vậy, các chất xúc tiến đã có tác động cải tiến tính năng của tổ hợp polymer PA4. SDS được lựa chọn là thành phần xúc tiến trong chất khử nhũ, do có hiệu quả cao hơn chất xúc tiến SLES.

3.3. Kết quả đánh giá lựa chọn dung môi dẫn

Dung môi có tác dụng đồng nhất tất cả thành phần trong chất khử nhũ, giúp các thành phần hoạt động trong chất khử nhũ phân tán hiệu quả trong pha dầu. Mỗi dòng chất khử nhũ tương nước/dầu cần phải lựa chọn dung môi phân tán phù hợp. Thành phần của PA4 chủ yếu là các loại polymer chứa các nhóm alkyl, EO, PO và vòng thơm, cho nên dung môi phù hợp nhất là các loại hydrocarbon thơm như xylene hay naphtha aromatic. Theo nghiên cứu [19 - 25], các dung môi là các phân tử rượu đơn chức mạch ngắn được sử dụng như một thành phần làm tăng độ phân tán của các phân tử polymer cũng như tăng cường hiệu quả khử nhũ nhờ khả năng khuếch tán vào bên trong các hạt nhũ tương nước/dầu, làm đẩy nhanh quá trình keo tụ, tách pha của các giọt nước. Tuy nhiên, các loại rượu đơn chức chỉ được sử dụng ở một tỷ lệ nhất định do có bản chất dung môi khác với các loại dung môi thơm. Vì vậy phải tiến hành khảo sát tỷ lệ giữa các dung môi thơm và rượu đơn chức để tìm ra tỷ lệ sử dụng tối ưu. Bảng 6 là kết quả xác định độ đồng nhất của các loại dung môi thơm và rượu bậc nhất khi pha các phân tử hoạt tính ở các tỷ lệ khác nhau.

Bảng 6 cho thấy các tỷ lệ dung môi được đánh dấu “+” là các dung môi có khả năng hòa tan tốt các thành phần hoạt tính trong chất khử nhũ tương, các tỷ lệ dung môi được đánh dấu “-” là các dung môi hòa tan hạn chế các thành phần hoạt tính. Từ kết quả xác định độ đồng nhất các phân tử hoạt tính cho thấy tỷ lệ dung môi thơm/rượu bậc nhất càng cao khả năng hòa tan các thành phần hoạt tính càng lớn. Trong các dung môi khảo sát chỉ có xylene/

methanol tỷ lệ 20/1 và naphtha aromatic/methanol tỷ lệ 20/1 hòa tan hạn chế thành phần chất khử nhũ, các dung môi còn lại có khả năng hòa tan hoàn toàn thành phần hoạt tính. Để đánh giá tác dụng của dung môi đến tốc độ phá nhũ, nhóm tác giả tiến hành xác định tốc độ khuếch tán của thành phần chất khử nhũ khi hòa tan trong dung môi (Bảng 7).

Kết quả xác định tốc độ khuếch tán của các thành phần hoạt tính khi pha dung môi cho thấy ở tỷ lệ dung môi thơm/rượu bậc nhất trong khoảng 50/1 tốc độ khuếch tán các thành phần hoạt tính lớn nhất. Cụ thể, tỷ lệ dung môi xylene/propanol-2 và naphtha aromatic/propanol-2 cho tốc độ khuếch tán lớn nhất tương ứng $24,6 \times 10^{-4}$ và $24,7 \times 10^{-4} \text{cm}^2/\text{s}$.

Qua thực nghiệm, nhóm tác giả đã lựa chọn các thành phần trong chất khử nhũ tương với tốc độ tách pha và hiệu quả phá nhũ cuối cùng. Các thành phần trong chất khử nhũ như sau: Thành phần có tính năng keo tụ là dòng polymer alkylphenol alcoxylate formaldehyde có dải phân tử lượng khác nhau. Cụ thể thành phần keo tụ gồm: 50% loại alkylphenol alcoxylate formaldehyde (PA) với khối lượng phân tử 10.000g/mol, 30% PA với khối lượng phân tử khoảng 80.000g/mol và 20% PA với khối lượng phân tử khoảng 120.000g/mol; chất xúc tiến là hợp chất sodium dodecyl sulfate; dung môi dẫn là xylene/propanol-2.

Bảng 6. Kết quả xác định độ đồng nhất các phân tử hoạt tính

Tỷ lệ hỗn hợp dung môi	20/1	50/1	100/1
Xylene/methanol	-	+	+
Xylene/propanol-2	+	+	+
Xylene/butanol-2	+	+	+
Naphtha aromatic/methanol	-	+	+
Naphtha aromatic/propanol-2	+	+	+
Naphtha aromatic/butanol-2	+	+	+

Bảng 7. Xác định tốc độ khuếch tán của thành phần chất khử nhũ khi hòa tan trong dung môi

Loại dung môi	Tốc độ khuếch tán (D, cm ² /s)			
	Tỷ lệ	20/1	50/1	100/1
Xylene/methanol		$23,1 \times 10^{-4}$	$23,7 \times 10^{-4}$	$23,3 \times 10^{-4}$
Xylene/propanol-2		$24,1 \times 10^{-4}$	$24,6 \times 10^{-4}$	$24,4 \times 10^{-4}$
Xylene/butanol-2		$23,2 \times 10^{-4}$	$23,8 \times 10^{-4}$	$23,6 \times 10^{-4}$
Naphtha aromatic/methanol		$23,3 \times 10^{-4}$	$6,9 \times 10^{-4}$	$6,6 \times 10^{-4}$
Naphtha aromatic/propanol-2		$24,3 \times 10^{-4}$	$24,7 \times 10^{-4}$	$24,4 \times 10^{-4}$
Naphtha aromatic/butanol-2		$23,3 \times 10^{-4}$	$23,5 \times 10^{-4}$	$23,4 \times 10^{-4}$

3.4. Tối ưu hóa các thành phần trong chất khử nhũ

Trước khi tối ưu hóa, nhóm tác giả khảo sát các hàm lượng chất keo tụ, chất xúc tiến và dung môi dẫn để xác định vùng tối ưu cho hiệu quả tách pha cuối cùng.

Từ kết quả khảo sát ảnh hưởng của các thành phần trong chất khử nhũ đến hiệu quả phá nhũ theo quy trình thử nghiệm cho thấy vùng tối ưu để thiết lập các tỷ lệ thành phần trong chất khử nhũ như sau:

Hàm lượng chất keo tụ: 70 - 75% khối lượng;

Hàm lượng chất xúc tiến: 0,1 - 0,5% khối lượng;

Dung môi dẫn: 24,5 - 29,9% khối lượng.

Tối ưu hóa thực nghiệm để xác định tỷ lệ tối ưu cho các thành phần trong chất khử nhũ tương cho đối tượng nhũ tương MSP801-819 Bạch Hồ.

Lựa chọn các yếu tố khảo sát:

Bảng 8. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của tỷ lệ thành phần đến hiệu quả phá nhũ (nhiệt độ thử nghiệm 60°C, nồng độ chất khử nhũ 100ppm, thời gian thử nghiệm 180 phút)

TT	Thành phần chất khử nhũ (% kl)			Lượng nước còn lại (%V)
	PA4	SDS	Xylene/propanol-2	
1	60	0,05	39,95	4
2	60	0,1	39,9	4
3	60	0,3	39,7	4
4	60	0,5	39,5	4
5	60	0,55	39,45	5
6	70	0,05	29,95	0,5
7	70	0,1	29,9	0,1
8	70	0,3	29,7	0,3
9	70	0,5	29,5	0,4
10	70	0,55	29,45	0,5
11	75	0,05	24,95	0,5
12	75	0,1	24,9	0,5
13	75	0,3	24,7	0,4
14	75	0,5	24,5	0,4
15	75	0,55	24,45	0,5
16	80	0,05	19,95	3,5
17	80	0,1	19,9	3,5
18	80	0,3	19,7	0,4
19	80	0,5	19,5	0,3
20	80	0,55	19,45	4

Bảng 9. Điều kiện thí nghiệm tối ưu hóa

Các mức	Các yếu tố ảnh hưởng		
	Hàm lượng chất keo tụ Z ₁ (%)	Hàm lượng chất xúc tiến Z ₂ (%)	Hàm lượng dung môi dẫn Z ₃ (%)
Mức trên (+1)	75	0,5	29,9
Mức cơ sở (0)	72,5	0,3	27,2
Mức dưới (-1)	70	0,1	24,5
Khoảng biến thiên	2,5	0,2	2,7

Hàm lượng chất keo tụ: Z₁ = 70 - 75% khối lượng;

Hàm lượng chất xúc tiến: Z₂ = 0,1 - 0,5% khối lượng;

Hàm lượng dung môi dẫn: Z₃ = 24,5 - 29,9% khối lượng.

Lựa chọn hàm mục tiêu:

Y (%V): Lượng nước tách pha sau 180 phút thử nghiệm

Lựa chọn kiểu mẫu thiết kế:

Bài toán được mô hình hóa theo thực nghiệm bậc 2 tâm xoay, tiến hành trên cơ sở xây dựng ma trận quy hoạch hóa thực nghiệm bậc 2 tâm xoay. Với 3 nhân số khảo sát nên số thực nghiệm gốc là 8, số thực nghiệm ở điểm sao là 6 (với khoảng cách từ tâm đến điểm sao d = 1,682) và tiến hành 2 thí nghiệm ở tâm. Như vậy quy hoạch thực hiện 16 thí nghiệm.

Dạng tổng quát của phương trình hồi qui bậc 2 có 3 nhân tố như sau:

$$Y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{23}x_2x_3 + b_{13}x_1x_3 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{33}x_3^2 \quad (13)$$

Trong đó:

b_0 : Hệ số tự do;

b_1, b_2, b_3 : Hệ số tuyến tính;

b_{12}, b_{23}, b_{13} : Hệ số tương tác đôi.

Kết quả mẫu tối ưu toàn phần thu được sau khi chạy phần mềm là:

- Hàm lượng chất keo tụ: Z₁ = 72%
- Hàm lượng chất xúc tiến: Z₂ = 0,15%
- Hàm lượng dung môi dẫn: Z₃ = 27,85%

3.5. Đánh giá hiệu quả khử nhũ của công thức chế tạo

Kết quả đánh giá hiệu quả của công thức chế tạo trên mẫu nhũ tương MSP801-819 ở nhiệt độ thử nghiệm 60°C được thể hiện trên Bảng 10.

Kết quả cho thấy ở nồng độ 100ppm, hiệu quả tách pha nước của công thức chế tạo tương đương với sản phẩm chất khử nhũ thương mại DMO 086318.

3.6. Đánh giá khả năng tương thích của công thức chất khử nhũ chế tạo (demulsifiers) với hóa phẩm deoiler

Công thức chất khử nhũ chế tạo là hóa phẩm sử dụng để tách nước khỏi dầu thô. Sau quá trình tách nước, các hóa phẩm này sẽ theo dòng dầu. Tuy nhiên, các thành phần chính trong công thức chất khử nhũ chế tạo là các chất hoạt động bề mặt khối lượng phân tử lớn và các chất

Bảng 10. Kết quả đánh giá trong phòng thí nghiệm

Hóa phẩm	Hàm lượng (ppm)	Lượng nước tách ra theo thời gian (phút), ml										Nước còn lại (%V)
		5	10	15	30	45	60	90	120	150	180	
Công thức chế tạo	50	2	4	4	4	6	8	10	12	12	12	4
	100	3	5	7	7	7	9	12	16	16	16	0,3
DMO 086318	50	6	9	12	14	14	14	14	14	14	14	2
	100	8	10	11	13	16	16	16	16	16	16	0,5
Blank		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	16

Bảng 11. Kết quả thử nghiệm khả năng tương thích của hóa phẩm khử nhũ chế tạo với deoiler

Tên hóa phẩm	Hàm lượng dầu còn lại (ppm)	
	Không xử lý bằng deoiler	Xử lý bằng deoiler
Công thức chế tạo	110	31
DMO 86318	110	30

Bảng 12. Kết quả so sánh hiệu quả khử nhũ của công thức chế tạo và sản phẩm thương mại trên mẫu hỗn hợp 801-819 giàn 8 mỏ Bạch Hổ

Hóa phẩm	Hàm lượng (ppm)	Lượng nước tách ra theo thời gian (phút), ml										Nước còn lại (%V)
		5	10	15	30	45	60	90	120	150	180	
Công thức chế tạo	50	0,5	1	1	1	1,5	1,5	1,5	2	2	2	7
	100	1	4	4	6	7	8	11	14	14	14	0,2
DMO 086318	50	6	6	7	7	7	7	7	7	7	7	1
	100	7	8	8	8	8	9	9	9	9	9	0,3
Blank		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	14

xúc tiến có khả năng phân tán một phần trong pha nước. Trong nước thải có thể còn một lượng nhỏ thành phần của chất khử nhũ, ảnh hưởng đến hoạt tính của hóa phẩm deoiler. Vì vậy, cần đánh giá khả năng tương thích của hóa phẩm khử nhũ chế tạo và hóa phẩm deoiler.

Bảng 11 cho thấy lượng dầu còn lại trong pha nước sau khi dầu được xử lý bằng 2 loại hóa phẩm demulsifier cao hơn tiêu chuẩn cho phép (< 40ppm). Tuy nhiên, sau khi được xử lý bằng hóa phẩm deoiler, hàm lượng dầu trong pha nước của các mẫu đều đạt tiêu chuẩn cho phép. Kết quả này khẳng định hóa phẩm khử nhũ chế tạo có khả năng tương thích với hóa phẩm deoiler đang được thử nghiệm công nghiệp tại Vietsovpetro.

3.7. So sánh kết quả thử nghiệm trong phòng thí nghiệm và thử nghiệm tại Vietsovpetro trên mẫu nhũ tương hỗn hợp 801-819 giàn 8 mỏ Bạch Hổ

Quy trình tách nước khỏi dầu thô tại các mỏ của Vietsovpetro được thực hiện như sau: Nhũ tương từ các giàn MSP và BK được đưa về giàn công nghệ trung tâm. Tại đây, dầu thô được bơm hóa phẩm tách nước, sau đó gia nhiệt đến nhiệt độ 60 - 65°C. Dầu đi vào bình tách 3 pha, rồi đi vào bình tách tĩnh điện, bình tách 2 pha rồi gom về bình

200m³ để bơm sang tàu. Ở tàu, dầu sẽ được giữ ở nhiệt độ 45 - 50°C, lưu ở tank công nghệ và tank hàng từ 5 - 6 ngày rồi xuất bán. Trong quy trình trên, nhũ tương về giàn công nghệ có hàm lượng nước từ 40 - 50%, dầu bơm đi tàu có hàm lượng nước từ 0,5 - 2%. Quá trình tách tĩnh điện là quá trình quyết định. Dầu xuất bán có hàm lượng nước < 0,5%.

Theo quy trình trên, hóa phẩm tách nước phải đạt các yêu cầu sau: có khả năng tách nước nhanh (khoảng 40 - 50% hàm lượng nước trong nhũ với thời gian ngắn < 60 phút), để giảm lượng nước trước khi vào bình tách tĩnh điện; có tác dụng ở nhiệt độ thấp, để nước vẫn tách ra khi dầu lưu ở tàu.

Hiệu quả khử nhũ của mẫu thử nghiệm được đánh giá dựa theo Quy trình hướng dẫn thử nghiệm I-VC-03-VSP. Theo đó, mẫu nhũ tương tự nhiên (loại mẫu nhũ mới hoặc cũ) được sử dụng để đánh giá hiệu quả phá nhũ và liều lượng hóa phẩm sử dụng là 50ppm và 100ppm. Việc sử dụng dải nồng độ chất khử nhũ nhằm đánh giá xu hướng hiệu quả phá nhũ. Kết quả đánh giá so sánh hiệu quả phá nhũ của 2 tổ hợp chế tạo và hóa phẩm thương mại DMO 08618 trên mẫu nhũ tương hỗn hợp 801-819 giàn 8 mỏ Bạch Hổ tại Viện Nghiên cứu Khoa học và Thiết kế Dầu khí biển (NIPI), Vietsovpetro được thể hiện trong Bảng 12.

Kết quả đánh giá thử nghiệm cho thấy tổ hợp chất khử nhũ chế tạo đều có tác dụng phá nhũ ở một mức độ nhất định, hiệu quả tách pha thấp hơn, song với nồng độ 100ppm thì hiệu quả phá nhũ cuối cùng tương đương hóa phẩm đang sử dụng tại Vietsovpetro.

4. Kết luận

Nhóm tác giả đã lựa chọn được các thành phần trong chất khử nhũ cho đối tượng nhũ tương MSP801-819 Bạch Hồ. Các thành phần được lựa chọn trong chất khử nhũ bao gồm: thành phần keo tụ là alkylphenol alcoxylate formaldehyde (PA) với dải phân tử lượng khác nhau; chất xúc tiến là sodium dodecyl sulfate và dung môi dẫn là xylene/propanol-2 với tỷ lệ khối lượng tương ứng là 72; 0,15 và 27,85.

Kết quả đánh giá tại Phòng thí nghiệm trên các mẫu nhũ tương hỗn hợp 801-819 giàn 8 mỏ Bạch Hồ cho thấy ở nồng độ 100ppm các công thức chế tạo cho hiệu quả phá nhũ cuối cùng tương đương với sản phẩm DMO 086318 - là một trong các sản phẩm đang được sử dụng phổ biến tại các giàn khai thác trong nước.

Kết quả đánh giá lab test đối chứng do Viện Nghiên cứu Khoa học và Thiết kế dầu khí biển với mẫu nhũ tương hỗn hợp 801-819 giàn 8 mỏ Bạch Hồ cho thấy các công thức tổ hợp cho hiệu quả phá nhũ nhất định. Ở nồng độ 50ppm, công thức chế tạo và chất khử nhũ thương mại đều có lượng nước tách pha sau thử nghiệm lớn hơn 0,5%V. Ở nồng độ chất khử nhũ 100ppm, hiệu quả phá nhũ cuối cùng của chất khử nhũ chế tạo và hóa phẩm đang sử dụng tại Vietsovpetro tương đương với lượng nước còn lại sau thử nghiệm < 0,5%V.

Tài liệu tham khảo

- Đình Thị Quỳnh Như, Phạm Thị Ngọc Bích, Trương Đình Hợi, Nguyễn Thị Cúc, Đặng Quốc Dũng, Nguyễn Phan Trí, Bùi Đình Huy. *Nghiên cứu tính chất hệ nhũ nước trong dầu thô mỏ Rồng và phương pháp khử nhũ bằng gia nhiệt và phụ gia hóa phẩm*. Viện Dầu khí Việt Nam. 1998.
- Nguyễn Thị Cúc, Phạm Văn Lâm, Nguyễn Linh Giang, Phạm Văn Khang, Phạm Thị Ngọc Bích, Hà Văn Bích. *Nghiên cứu tính chất nhũ nước trong dầu, dầu trong nước của dầu thô Bạch Hồ và phương pháp khử nhũ bằng nhiệt hóa*. Viện Dầu khí Việt Nam. 1993.
- Vũ Công Thắng, Nguyễn Văn Thắng, Lê Xuân Ba, Nguyễn Thu Hà, Trần Văn Tân, Vũ Văn Trọng, Trịnh Kiến Quốc, Hồ Xuân Linh, Mai Thị Hào. *Nghiên cứu sự tạo nhũ trong dầu, nhũ dầu trong nước và phương pháp tách nhũ*. Viện Dầu khí Việt Nam. 1992.

- Atta M.Ayman, H.S.Ismail, A.M.Elsaeed, R.R.Fouad, A.A.Fada, A.A.Abdel-Rahman. *Preparation and application of nonionic polypropylene oxide-graft-polyethylene glycol copolymer surfactants as demulsifier for petroleum crude oil emulsions*. Journal of Dispersion Science and Technology. 2013; 34(2): p. 161 - 172.

- Ahmed M.Al-Sabagh, Nadia G.Kandile, Mahmoud R.Noor El-Din. *Functions of demulsifiers in the petroleum industry*. Separation Science and Technology. 2011; 46(7): p.1144 - 1163.

- Ahmed M.Al-Sabagh, Nadia G. Kandile, Rasha A.El-Ghazawy Mahmoud R.Noor El-Din. *Synthesis and evaluation of some new demulsifiers based on bisphenols for treating water-in-crude oil emulsions*. Egyptian Petroleum Research Institute. 2011; 20: p. 67 - 77.

- Alexandre Goldszal, Maurice Bourrel. *Demulsification of crude oil emulsions: Correlation to microemulsion phase behavior*. Industrial and Engineering Chemistry Research. 2000; 39(8): p. 2746 - 2751.

- Gabriel Cendejas, Felipe Arreguín, Laura V.Castro, Eugenio A.Flores, Flavio Vazquez. *Demulsifying super-heavy crude oil with bifunctionalized block copolymers*. Fuel. 2013; 103: p. 356 - 363.

- A.N.Dimitrov, D.I.Yordanov, P.S.Petkov. *Study on the effect of demulsifiers on crude oil and petroleum products*. International Journal of Environmental Research. 2012; 6(2): p.435 - 442.

- Duy Nguyen, Sadeghi Nicholas, Houston Christopher. *Chemical interactions and demulsifier characteristics for enhanced oil recovery applications*. Energy& Fuels. 2012; 26: p. 2742 - 2750.

- Feng Jie, Fang Hong-Bo, Zong Hua Zhang Lei, Liu Xue-Peng, Zhang Lu, Zhao Sui, Yu Jia-Yong. *Effect of demulsifiers on dilatational properties of crude oil-water interfaces*. Journal of Dispersion Science and Technology. 2012; 33: p. 24 - 31.

- Gabriel Cendejas, Felipe Arreguin, Laura V.Castro, Eugenio A.Flores, Flavio Vazquez. *Demulsifying super-heavy crude oil with bifunctionalized block copolymers*. Fuel. 2013; 103: p. 356 - 363.

- H.Vernon Smith, Kenneth E.Arnold. *Crude oil emulsions*. Petroleum Engineering Handbook. 1989.

- Johan Sjoblom. *Encyclopedic handbook of emulsion technology*. Marcel Dekker, INC. 2001.

- Johannes Fink. *Petroleum engineer's guide*

to oil field chemicals and fluids. Gulf Professional Publishing. 2011.

16. Ishpinder Kailey, Xianhua Feng. *Influence of structural variations of demulsifiers on their performance*. Industrial and Engineering Chemistry Research. 2013; 52(2): p. 785 - 793.

17. K.S.Birdi. *Handbook of surface and colloid chemistry*. CRC Press Taylor & Francis Group. 2009.

18. Mauryam Razi, Mohammad Reza Rahimpour, Abdolhossein Jahanmiri, Farshad Azad. *Effect of a different formulation of demulsifiers on the efficiency of chemical demulsification of heavy crude oil*. Journal of Chemical & Engineering Data. 2011; 56(6): p.2936 - 2945.

19. Malcolm A.Kelland. *Production chemicals for the oil and gas industry*. CRC Press Taylor & Francis Group. 2009.

20. Maurice Stewart, Ken Arnold. *Emulsions and oil treating equipment: Selection, sizing and troubleshooting*. Elsevier. 2009.

21. J.L.Salager. *The fundamental basis for the action of a chemical dehydrant. Influence of the physical and chemical*

formulation on the stability of an emulsion. International Chemical Engineering. 1990; 30(1): p.103 - 116.

22. Friedrich Staiss, Roland Bohm, Rainer Kupfer. *Improved demulsifier chemistry: A novel approach in the dehydration of crude oil*. SPE Production Engineering. 1991: p.334 - 338.

23. Ramalho Joao Batista V.S, Lechuga Fernanda C, Lucas Elizabete F. *Effect of the structure of commercial poly(ethylene oxide-b-propylene oxide) demulsifier bases on the demulsification of water-in-crude oil emulsions: Elucidation of the demulsification mechanism*. Química Nova. 2010; 33(8): p: 1664 - 1670.

24. Richard M.Pashley, Marilyn E.Karaman. *Applied colloid and surface chemistry*. John Wiley & Sons, Ltd. 2004.

25. Young-Ho Kim, A.D.Nikolov, D.T.Wasan, H.Diaz-Arauzo, C.S.Shelly. *Demulsification of water-in-crude oil emulsions: effects of film tension, elasticity, diffusivity and interfacial activity of demulsifier individual components and their blends*. Journal of Dispersion Science and Technology. 1996; 17(1): p. 33 - 53.

Study on manufacturing demulsifier to separate water from crude oil to ensure quality requirements during production operations

Le Thai Son¹, Tran Thanh Phuong¹, Vu An¹, Tran Hung Son¹
Ta Quang Minh¹, Phan Trong Hieu¹, Cao Huy Hiep¹, Vu Ngoc Doan²

¹Vietnam Petroleum Institute

²Military Technical Academy

Summary

In this study, demulsifier for crude oil emulsion from Bach Ho MSP801-819 is prepared by mixing polymers acting as flocculants, solvents and promoter. Based on the experimental results, the authors have selected the optimal chemical components for the demulsifier.

The properties of demulsifier was determined based on the testing standard of Vietsovetro (I-VC-03 VSP), while the authors compared and evaluated the efficiency of the prepared demulsifier with commercial demulsifier. The result shows that the prepared demulsifier has good compatibility with deoiler and the same efficiency of water separation in comparison with commercial demulsifier at concentration of 100ppm.

Key words: Demulsifier, formulation for demulsifier, oil-soluble demulsifier.