

Mô hình giải tích mô tả quá trình rửa trôi các chất alkylphenol từ dầu mỏ trong môi trường rỗng xốp

Huỳnh Thị Thu Hương*, Nguyễn Hữu Quang, Tô Bá Cường, Huỳnh Thái Kim Ngân,
Lê Văn Sơn, Phạm Hữu Anh, Nguyễn Hồng Phan

Trung tâm Ứng dụng kỹ thuật hạt nhân trong công nghiệp,
Viện Năng lượng Nguyên tử Việt Nam

Ngày nhận bài 2/6/2016, ngày chuyển phản biện 8/6/2016, ngày nhận phản biện 5/7/2016, ngày chấp nhận đăng 20/7/2016

Sinh ra theo quá trình hình thành dầu mỏ, bền trong điều kiện địa chất dầu khí, có khả năng phân bố hai pha dầu/nước, các hợp chất alkylphenol có thể được sử dụng như chất chỉ thị (chất đánh dấu) tự nhiên nhằm khai thác các thông tin về độ bão hòa dầu và các nguồn đóng góp cho giếng khai thác. Bài báo trình bày mô hình giải tích một chiều cho quá trình vận chuyển các hợp chất alkylphenol khi bị rửa trôi bởi pha nước trong tiếp xúc 2 pha dầu/nước. Nghiệm giải tích thu được từ việc giải phương trình vận chuyển khuếch tán biểu diễn nồng độ của các hợp chất alkylphenol giảm theo thời gian khi khuếch tán từ pha dầu vào pha nước. Các thí nghiệm bơm nước đẩy dầu qua cột nhồi cho thấy sự phù hợp giữa nghiệm giải tích và số liệu thực nghiệm. Mô hình giải tích cũng cho thấy mức độ suy giảm nồng độ các alkylphenol phụ thuộc rõ rệt vào hệ số phân bố, độ bão hòa dầu, tốc độ di chuyển của pha nước và hầu như không phụ thuộc vào hệ số khuếch tán. Quá trình làm khớp nghiệm giải tích cũng giúp chỉ ra nhược điểm của phương pháp tiếp xúc tĩnh khi đo hệ số phân bố liên quan đến sự thiết lập cân bằng nồng độ của các alkylphenol. Nghiệm giải tích thu được từ phương trình vận chuyển - khuếch tán mô tả quá trình rửa trôi của các alkylphenol từ pha dầu sang pha nước sẽ là cơ sở quan trọng cho các nghiên cứu tiếp theo về phương pháp sử dụng alkylphenol như là chất đánh dấu tự nhiên để đánh giá dầu dư bão hòa trong quá trình khai thác dầu mỏ.

Từ khóa: alkylphenol, chất chỉ thị tự nhiên, chất đánh dấu, độ bão hòa dầu, hệ số phân bố.

Chỉ số phân loại 1.4

Giới thiệu

Các hợp chất alkylphenol có công thức hóa học cơ bản $R-C_6H_4OH$, là sản phẩm đồng hành với quá trình hình thành dầu mỏ. Sự hiện diện của các hợp chất alkylphenol trong dầu thô đã được nghiên cứu phục vụ cho công nghiệp chế biến dầu khí và đánh giá tác động môi trường. Các alkylphenol bền trong điều kiện địa chất dầu khí. Một số hợp chất alkylphenol phổ biến trong dầu mỏ như phenol, cresol... có nồng độ tổng cộng trong dầu thô và nước thành tạo khoảng hàng chục mg/l [1]. Nhờ khả năng phân bố trong hai pha dầu/nước do tính phân cực cao và độ linh hoạt của liên kết hydrogen, các hợp chất alkylphenol bị rửa trôi từ pha dầu sang pha nước trong quá trình khai thác [2]. Tốc độ rửa trôi phụ thuộc vào độ bão hòa dầu và hệ số phân bố. Các tác giả như K. Asakawa, R. Sinha [3,

4] đã sử dụng các mối quan hệ phụ thuộc này để xác định độ bão hòa dầu và thể tích quét của nước bơm ép. Bài báo xây dựng quan hệ giải tích mô tả quá trình vận chuyển khuếch tán của các chất alkylphenol từ pha dầu vào pha nước nhằm biểu diễn mối liên hệ giữa sự suy giảm nồng độ với độ bão hòa dầu và hệ số phân bố.

Mô hình giải tích

Sự di chuyển của các chất alkylphenol trong hai pha dầu (pha không chuyển động)/nước (pha chuyển động) trong môi trường rỗng xốp đồng nhất, một chiều vô hạn, dòng chảy là đồng nhất theo cả không gian và thời gian, được mô tả qua phương trình [5]:

$$[1 + (K_d - 1)S_w] \frac{\partial C_w(x,t)}{\partial t} = -[(1 - S_w) v_w] \frac{\partial C_w(x,t)}{\partial x} + [(1 - S_w) D_w' + K_d S_w D_w] \frac{\partial^2 C_w(x,t)}{\partial x^2} \quad (1)$$

*Tác giả liên hệ: Email: huonghtt@canti.vn

An analytical model for leaching and transport of alkylphenols from crude oil in porous media

Summary

Formed along with petroleum, stable in reservoir conditions, able to partition between oil/water phase, alkylphenol compounds can be used as natural indicators (tracers) to exploit the information about oil saturation and contribution to production wells.

This paper presents an one-dimensional analytical model for leaching and transport of alkylphenols from oil phase to water phase during waterflooding. The obtained solution of advective-dispersive equation expresses the concentration of alkylphenols decreasing over time across waterflooding. The experiments of oil displacement by waterflooding through the packed column gave the good agreement between experimental data and analytical data. The analytical model also showed the obvious relation of decrease rate of alkylphenol concentration with distribution coefficient, oil saturation and velocity of water phase, but insignificant relation with diffusion coefficient of alkylphenols. The matching also showed the disadvantage of used method of static phasic contact in distribution coefficient measurement which relates to the equilibrium establishment of different alkylphenols.

Obviously, the analytical solution obtained from advective-dispersive equation for leaching and transport of alkylphenols from oil phase to water phase is an important base for further studies of using alkylphenols as the natural indicators (tracers) of residual oil saturation in oil production.

Keywords: alkylphenols, distribution coefficient, natural existing indicator, oil saturation, tracer.

Classification number 1.4

Trong đó: $C_w(x, t)$ là nồng độ chất alkylphenol trong pha nước ($[M]/[L]^3$); K_d là hệ số phân bố dầu/nước của chất alkylphenol; $(1-S_{or})$, S_{or} là độ bão hòa nước và độ bão hòa dầu trong môi trường rỗng xốp; V_{xw}^* là vận tốc nước qua lỗ rỗng theo phương x ($[L]/[T]$); D_{LW}^* , D_{Lo}^* là hệ số phân tán của chất alkylphenol trong pha nước và pha dầu ($[L]^2/[T]$); t là thời gian ($[T]$); x là khoảng cách ($[L]$).

Đặt:

$$\begin{aligned} A &= 1 + (K_d - 1)S_{or} \\ B &= (1 - S_{or})D_{LW}^* + K_d S_{or} D_{Lo}^* \\ C^* &= (1 - S_{or})v_{xw}^* \end{aligned} \quad (2)$$

phương trình (1) trở thành:

$$A \frac{\partial C_w(x, t)}{\partial t} = -C^* \frac{\partial C_w(x, t)}{\partial x} + B \frac{\partial^2 C_w(x, t)}{\partial x^2} \quad (3)$$

Điều kiện đầu của bài toán:

$$C_w(x, 0) = C_0 H(x), \quad -\infty < x < +\infty \quad (4)$$

trong đó, $H(x)$ là hàm bước nhảy:

$$H(x) = \begin{cases} 1 & x \in [0, +\infty) \\ 0 & x \in (-\infty, 0) \end{cases} \quad (5)$$

với x thuộc khoảng $[0, +\infty)$ khi $t = 0$, trong điều kiện cân bằng chất alkylphenol có nồng độ C_0 ($[M]/[L]^3$) trong pha nước.

Tại biên dòng vào ($x = -\infty$), nồng độ alkylphenol luôn bằng 0 ở mọi thời điểm. Tại biên dòng ra ($x = +\infty$), gradient nồng độ bằng 0. Điều kiện biên của bài toán:

$$C_w(-\infty, t) = 0, \quad t \geq 0 \quad (6)$$

$$\left. \frac{\partial C_w(x, t)}{\partial x} \right|_{x \rightarrow +\infty} = 0, \quad t \geq 0 \quad (7)$$

Chuyển hệ tọa độ $x = x' + \frac{C^*}{A}t$, ta có $C_w(x, t) \rightarrow$

$C_w(x', t)$, phương trình (3) trở thành:

$$A \frac{\partial C_w(x', t)}{\partial t} = B \frac{\partial^2 C_w(x', t)}{\partial x'^2} \quad (8)$$

Điều kiện đầu và điều kiện biên tương ứng:

$$C_w(-\infty, t) = 0, t \geq 0 \quad (9)$$

$$\left. \frac{\partial C_w(x', t)}{\partial x'} \right|_{x' \rightarrow +\infty} = 0, t \geq 0 \quad (10)$$

Áp dụng $L[C_w(x', t)] = \int_0^\infty C_w(x', t)e^{-pt} dt = C_{wL}(x', p)$ (biến đổi Laplace), phương trình (8) trở thành:

$$B \frac{\partial^2 C_{wL}(x', p)}{\partial x'^2} - ApC_{wL}(x', p) = -AC_0 H(x') \quad (11)$$

Điều kiện biên tương ứng:

$$\left. \frac{\partial C_{wL}(x', p)}{\partial x'} \right|_{x' \rightarrow +\infty} = 0 \quad (12)$$

$$C_{wL}(-\infty, p) = 0 \quad (13)$$

Nghiệm tổng quát của phương trình (11) có dạng:

$$C_{wL}(x', p) = C_1 e^{\sqrt{\frac{Ap}{B}} x'} + C_2 e^{-\sqrt{\frac{Ap}{B}} x'} + \frac{A}{2B\sqrt{\frac{Ap}{B}}} \left(-e^{\sqrt{\frac{Ap}{B}} x'} \int_0^{x'} e^{-\sqrt{\frac{Ap}{B}} \xi} C_0 H(\xi) d\xi + e^{-\sqrt{\frac{Ap}{B}} x'} \int_0^{x'} e^{\sqrt{\frac{Ap}{B}} \xi} C_0 H(\xi) d\xi \right) \quad (14)$$

hay:

$$C_{wL}(x', p) = e^{\sqrt{\frac{Ap}{B}} x'} \left[C_1 - \frac{A}{2B\sqrt{\frac{Ap}{B}}} \int_0^{x'} e^{-\sqrt{\frac{Ap}{B}} \xi} C_0 H(\xi) d\xi \right] + e^{-\sqrt{\frac{Ap}{B}} x'} \left[C_2 + \frac{A}{2B\sqrt{\frac{Ap}{B}}} \int_0^{x'} e^{\sqrt{\frac{Ap}{B}} \xi} C_0 H(\xi) d\xi \right] \quad (15)$$

Khi $x' \rightarrow +\infty$:

$$\left. \frac{\partial C_{wL}(x', p)}{\partial x'} \right|_{x' \rightarrow +\infty} = C_1 \sqrt{\frac{Ap}{B}} e^{\sqrt{\frac{Ap}{B}} x'} + \frac{A}{2B\sqrt{\frac{Ap}{B}}} \left[-\sqrt{\frac{Ap}{B}} e^{\sqrt{\frac{Ap}{B}} x'} \int_0^\infty e^{-\sqrt{\frac{Ap}{B}} \xi} C_0 H(\xi) d\xi \right] \quad (16)$$

Từ (12) và (16), C_1 được xác định:

$$C_1 = -\frac{A}{2B\sqrt{\frac{Ap}{B}}} \int_0^\infty e^{-\sqrt{\frac{Ap}{B}} \xi} C_0 H(\xi) d\xi \quad (17)$$

C_2 được xác định từ (13) và (15):

$$C_2 = -\frac{A}{2B\sqrt{\frac{A_p}{B}}} \int_0^{\infty} e^{\sqrt{\frac{A_p}{B}}\xi} C_0 H(\xi) d\xi \quad (18)$$

Thay biểu thức của C_1 và C_2 vào nghiệm tổng quát (15):

$$C_{wL}(x', p) = \frac{AC_0}{2B\sqrt{\frac{A_p}{B}}} \frac{e^{\sqrt{\frac{A_p}{B}}x'}}{\sqrt{\frac{A_p}{B}}} = e^{\sqrt{\frac{A_p}{B}}x'} \frac{C_0}{2p} \quad (19)$$

Biến đổi Laplace ngược và chuyển hệ tọa độ, nghiệm giải tích thể hiện nồng độ $C_w(x, t)$ của chất alkylphenol có dạng:

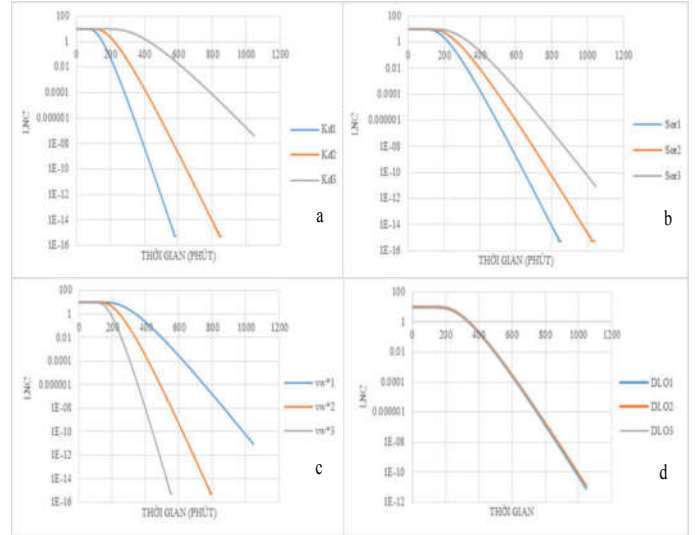
$$C_w(x, t) = \frac{1}{2} C_0 \left[1 + \operatorname{Erf} \left(\frac{x - \frac{C^*}{A} t}{2\sqrt{\frac{Bt}{A}}} \right) \right] \quad (20)$$

Từ định nghĩa và tính chất của hàm Erf, nồng độ của các alkylphenol $C_w(x, t)$ có thể được biểu diễn như sau với X là biến theo khoảng cách:

$$C_w(x, t) = \int_0^{\infty} \frac{C_0}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{1}{2\sqrt{\frac{Bt}{A}}} \cdot e^{-\left(\frac{x - \frac{C^*}{A}t - X}{2\sqrt{\frac{Bt}{A}}}\right)^2} dX \quad (21)$$

Quan hệ của $C_w(x, t)$ theo công thức (21) biểu diễn sự suy giảm của nồng độ chất alkylphenol trong pha nước theo thời gian được minh họa trên đồ thị hình 1. Mức độ suy giảm nhanh hay chậm phụ thuộc vào các hệ số phân bố, độ bão hòa dầu và vận tốc di chuyển của nước là các thông số nằm trong các hệ số A , B , C^* trong công thức (2). Hình 1a, 1b, 1c minh họa mức độ suy giảm của nồng độ khi thay đổi lần lượt các thông số phân bố, độ bão hòa dầu, vận tốc pha nước theo bảng 1.

Khi xem xét sự phụ thuộc của mức độ suy giảm nồng độ $C_w(x, t)$ vào các hệ số phân tán, dễ dàng thấy rằng sự khuếch tán phân tử trong pha nước chuyển động có thể bỏ qua [6]. Trong pha dầu không chuyển động, hệ số phân tán được quy định bởi hệ số khuếch tán phân tử của các chất alkylphenol. Tuy nhiên, sự ảnh hưởng của chúng đối với mức độ suy giảm nồng độ như đã khảo sát trong trường hợp hình 1d là không đáng kể.



Hình 1: khảo sát ảnh hưởng của các thông số đối với mức độ suy giảm nồng độ của các chất alkylphenol theo pha nước: a) theo hệ số phân bố; b) theo độ bão hòa dầu; c) theo vận tốc pha nước và d) theo hệ số khuếch tán trong pha dầu

Bảng 1: thông số mô hình giải tích ứng với các họ đường cong trong hình 1

Thông số	Trường hợp hệ số phân bố thay đổi (hình 1a)	Trường hợp độ bão hòa dầu thay đổi (hình 1b)	Trường hợp vận tốc pha nước thay đổi (hình 1c)	Trường hợp hệ số phân tán dọc trong pha dầu thay đổi (hình 1d)
Chung	$x = 30$ (cm) $S_{or} = 0,3$ $V_{wx}^* = 0,29$ (cm/phút) $D_{L0}^* = 0,0002$ (cm ² /phút) $D_{Lw}^* = 0,2$ (cm ² /phút)	$x = 30$ (cm) $K_d = 1,5$ $V_{wx}^* = 0,29$ (cm/phút) $D_{L0}^* = 0,0002$ (cm ² /phút) $D_{Lw}^* = 0,2$ (cm ² /phút)	$x = 30$ (cm) $K_d = 1,5$ $S_{or} = 0,5$ $D_{L0}^* = 0,0002$ (cm ² /phút) $D_{Lw}^* = 0,2$ (cm ² /phút)	$x = 30$ (cm) $K_d = 1,5$ $S_{or} = 0,5$ $V_{wx}^* = 0,29$ (cm/phút) $D_{Lw}^* = 0,2$ (cm ² /phút)
Riêng	$K_{d1} = 0,3$ $K_{d2} = 1,5$ $K_{d3} = 5,0$	$S_{or1} = 0,3$ $S_{or2} = 0,4$ $S_{or3} = 0,5$	$V_{wx1}^* = 0,29$ (cm/phút) $V_{wx2}^* = 0,39$ (cm/phút) $V_{wx3}^* = 0,49$ (cm/phút)	$D_{L01}^* = 2 \cdot 10^{-4}$ (cm ² /phút) $D_{L02}^* = 2 \cdot 10^{-3}$ (cm ² /phút) $D_{L03}^* = 9 \cdot 10^{-4}$ (cm ² /phút)

Thực nghiệm

Thí nghiệm xác định hệ số phân bố

Hệ số phân bố (K_d) của một chất trong hai pha dầu/nước được xác định là tỷ số giữa nồng độ của chất đó trong pha dầu (C_o) với nồng độ trong pha nước (C_w) ở điều kiện cân bằng:

$$K_d = \frac{C_o}{C_w} \quad (22)$$

Hệ số phân bố phụ thuộc mạnh vào nhiệt độ và thành phần hóa học của hai pha, do đó cần phải xác

định khi điều kiện thí nghiệm thay đổi. Trong thí nghiệm này, phương pháp cho pha nước có nồng độ đã biết (C_w^0) tiếp xúc tĩnh với pha dầu cho đến khi đạt cân bằng được áp dụng do điều kiện phân tích của phòng thí nghiệm. Tại thời điểm cân bằng, nồng độ của các chất trong pha dầu được xác định qua nồng độ trong pha nước:

$$C_o = \frac{C_w^0 V_w - C_w V_w}{V_o} \quad (23)$$

trong đó: V_o , V_w tương ứng với thể tích pha dầu, pha nước.

Sau 97 giờ tiếp xúc ở nhiệt độ 40°C, hệ số phân bố của các chất alkylphenol được xác định như bảng 2.

Bảng 2: hệ số phân bố của các chất alkylphenol do trong điều kiện thí nghiệm

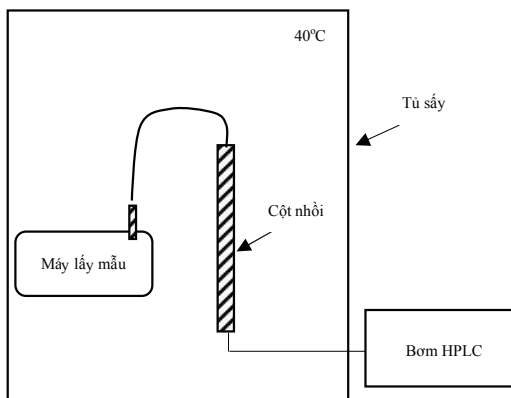
Tên chất	Phenol	4MP	2MP	34DMP	4PP	24DMP	4EP
K_d	0,2	0,6	0,8	1,6	1,3	3,1	7,4

Thí nghiệm trên cột nhồi

Thí nghiệm mô phỏng quá trình rửa trôi đã được tiến hành trên mô hình nước đẩy dầu qua cột nhồi bi thủy tinh nhằm khảo sát mức độ suy giảm nồng độ trong pha nước của một số hợp chất alkylphenol phổ biến trong dầu thô.

Sơ đồ bố trí thí nghiệm được giới thiệu trên hình 2 với mẫu dầu thô của mỏ Sư Tử Nâu và nước cất ở 40°C. Các chất alkylphenol (Merck) bao gồm phenol, 4-methylphenol (4MP), 2-methylphenol (2MP), 3,4-dimethylphenol (34DMP), 4-propylphenol (4PP), 2,4-dimethylphenol (24DMP) và 4-ethylphenol (4EP), được bổ sung vào pha dầu thông qua tiếp xúc pha dầu/nước với nồng độ đã biết trong pha nước.

Các thông số thí nghiệm được liệt kê trong bảng 3.



Hình 2: sơ đồ bố trí thí nghiệm

Nước cất được bơm vào cột đã bão hòa dầu với lưu lượng 0,3 ml/phút và mẫu nước được lấy phân đoạn theo thời gian cho đến khi đạt xấp xỉ trạng thái bão hòa dầu dư (67%) tại thể tích bơm tích lũy theo không gian rỗng (porous volume - PV) là 11 PV. Trạng thái bão hòa dầu dư được hiểu là trạng thái dầu còn lại bị mắc kẹt trong không gian rỗng, không thể thu hồi thêm trong cùng chế độ bơm ép. Trong thí nghiệm này, trạng thái bão hòa dầu dư được chọn khi sự khác biệt giữa hai giá trị độ bão hòa dầu liên tiếp khoảng 1%.

Nồng độ các chất alkylphenol trong mẫu nước được phân tích trên thiết bị sắc ký lỏng HPLC Dionex Ultimate 3000, detector DAD, cột C18. Giới hạn phát hiện của phương pháp phân tích khoảng 10^{-7} , chi tiết tham khảo trong bảng 3.

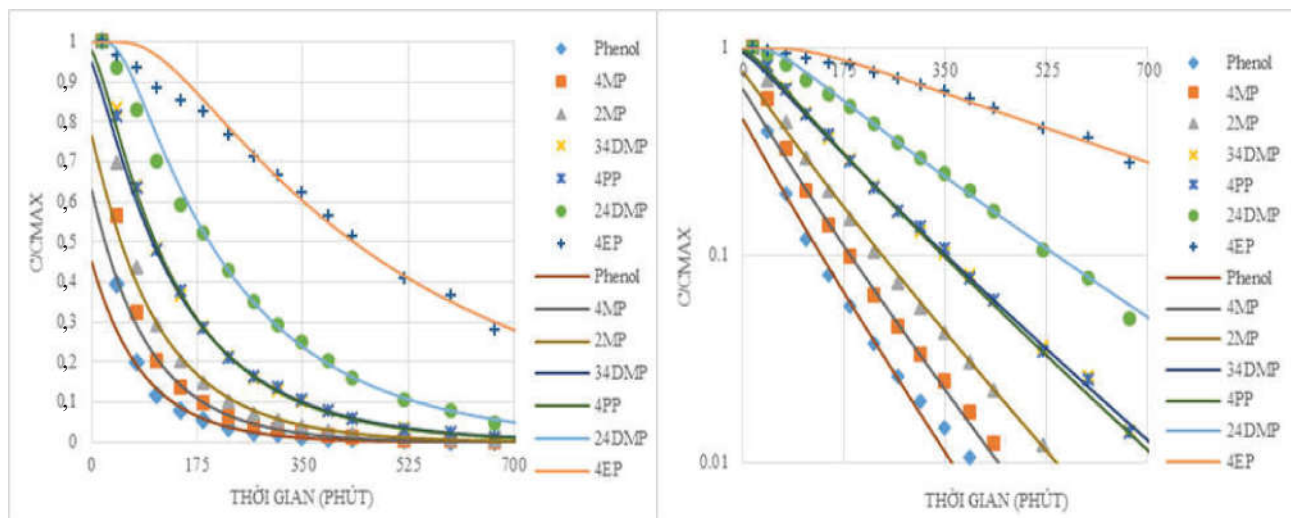
Bảng 3: thông số thí nghiệm cột nhồi

Nội dung	Thông số	Ghi chú
Cột thép không rỉ (SS316L)	Chiều dài: 30,5 (cm) Đường kính trong: 1,6 (cm)	
Bi thủy tinh (glass bead)	Đường kính trung bình: 100 - 150 μ m Khối lượng riêng: 2,7 g/cm ³	
Thể tích rỗng của cột nhồi (PV)	24,0 cm ³ (độ rỗng 41%)	
Dầu thô mỏ Sư Tử Nâu	Khối lượng riêng ở 40°C: 0,82 g/cm ³	
Nước cất	Khối lượng riêng ở 40°C: 0,992 g/cm ³	
Các chất alkylphenol (MERCK): Phenol, 4-methylphenol (4MP), 2-methylphenol (2MP), 3,4-dimethylphenol (34DMP), 4-propylphenol (4PP), 2,4-dimethylphenol (24DMP), 4-ethylphenol (4EP)	Nồng độ các alkylphenol trong pha dầu sau khi bổ sung: phenol (134 mg/l), 4-methylphenol (128 mg/l), 2-methylphenol (137 mg/l), 3,4-dimethylphenol (194 mg/l), 4-propylphenol (379 mg/l), 2,4-dimethylphenol (291 mg/l), 4-ethylphenol (491 mg/l)	Giới hạn phát hiện HPLC - DAD: phenol (0,03 mg/l), 4-methylphenol (0,06 mg/l), 2-methylphenol (0,03 mg/l), 3,4-dimethylphenol (0,10 mg/l), 4-propylphenol (0,13 mg/l), 2,4-dimethylphenol (0,40 mg/l), 4-ethylphenol (0,05 mg/l)
Lưu lượng bơm ép nước	0,3 ml/phút	Bơm sắc ký LC - 10AD
Độ bão hòa dầu dư trong cột	67% thể tích rỗng (PV)	

Kết quả và thảo luận

Nghiem giải tích (21) sau khi làm khớp với nồng độ các chất alkylphenol xác định bằng thực nghiệm được thể hiện trên hình 3 với các thông số khớp cho trong bảng 4.

Sai số khớp (Root Mean Square Error - RMSE) nằm trong khoảng 0,02 đến 0,2 cho thấy sự phù hợp tốt giữa mô hình giải tích với thực nghiệm.



Hình 3: kết quả làm khớp đường cong giải tích theo công thức (21) với số liệu thí nghiệm nồng độ alkylphenol trên thang thường (trái) và thang bán logarithm (phải)

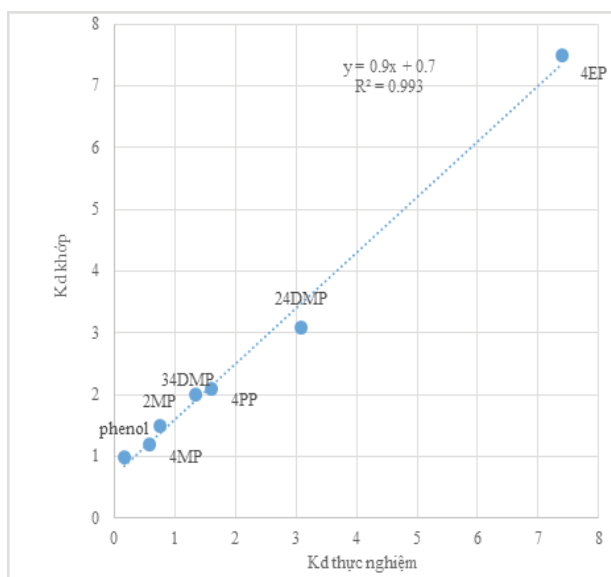
Bảng 4: thông số làm khớp của nghiệm giải tích với số liệu thực nghiệm

Nội dung	Thông số	Ghi chú
Hệ số phân tán trong pha dầu ($D_{L_o}^*$)	0,0002 cm ² /phút [5]	
Hệ số phân tán trong pha nước ($D_{L_w}^*$)	12 cm ² /phút [7]	
Các chất alkylphenol	Hệ số phân bố từ kết quả làm khớp nồng độ của các chất alkylphenol: $K_{d(phenol)} = 1,0$ $K_{d(4MP)} = 1,2$ $K_{d(2MP)} = 1,5$ $K_{d(34DMP)} = 2,1$ $K_{d(4PP)} = 2,0$ $K_{d(24DMP)} = 3,1$ $K_{d(4EP)} = 7,5$	Thời gian hiệu chỉnh độ trễ đối với các chất alkylphenol: $T_{(phenol)} = 90$ (phút) $T_{(4MP)} = 70$ (phút) $T_{(2MP)} = 60$ (phút) $T_{(34DMP)} = 40$ (phút) $T_{(4PP)} = 30$ (phút) $T_{(24DMP)} = 0$ (phút) $T_{(4EP)} = 0$ (phút)

Nghiệm giải tích theo công thức (21) dựa trên giả thiết nước được bơm qua cột trong trạng thái bão hòa dầu dư. Tuy nhiên, trong thí nghiệm, nước được bơm qua cột ngay từ trạng thái dầu bão hòa 100% đến khi đạt trạng thái bão hòa dầu dư, do đó tạo ra độ trễ về thời gian giữa phân bố nồng độ thực nghiệm với nghiệm giải tích. Mức độ trễ phụ thuộc vào hệ số phân bố, K_d càng nhỏ thì độ trễ càng lớn và ngược lại. Thời gian hiệu chỉnh độ trễ trong quá trình làm khớp được đưa ra trong bảng 4.

Trên thực tế, các giá trị K_d đo ở thí nghiệm trên không cho kết quả khớp giữa nghiệm giải tích với phân bố nồng độ thực nghiệm. Hình 4 so sánh giá trị hệ số phân bố thực nghiệm và làm khớp cho thấy sự

sai lệch theo quy luật $K_{d(kh\acute{o}p)} = 0,9K_{d(do)} + 0,7$ với hệ số tương quan 0,993, trong đó các chất có K_d nhỏ thì sai khác nhiều. Điều này có thể được giải thích từ phương pháp đo hệ số phân bố bằng cách khuếch tán các chất alkylphenol từ pha nước sang pha dầu đã sử dụng ở trên. Theo quy luật chuyển khối, các chất có K_d lớn sớm đạt cân bằng khi khuếch tán từ pha nước sang pha dầu, trong khi chất có K_d nhỏ cần nhiều thời gian hơn. Trình tự này ngược lại khi khuếch tán từ pha dầu sang pha nước. Nhược điểm của phương pháp đo K_d qua tiếp xúc tĩnh có thể được khắc phục bằng hai cách: chuyển khối bù trừ như tác giả Lauriane Fillous đề xuất [8] hoặc tăng cơ hội tiếp xúc giữa hai pha.



Hình 4: so sánh giữa giá trị hệ số phân bố thực nghiệm và làm khớp

Kết luận

Nghiệm giải tích thu được từ việc giải phương trình vận chuyển khuếch tán biểu diễn quá trình rửa trôi của các hợp chất alkylphenol từ pha dầu bởi pha nước đã được kiểm chứng bằng thí nghiệm trên cột nhồi. Các kết quả so sánh cho thấy sự phù hợp giữa nghiệm giải tích và số liệu thực nghiệm, theo đó, tốc độ rửa trôi các chất alkylphenol từ pha dầu phụ thuộc rõ rệt vào hệ số phân bố. Sự phụ thuộc vào các yếu tố khác như độ bão hòa dầu, vận tốc pha nước cần được tiếp tục nghiên cứu. Quá trình làm khớp nghiệm giải tích cũng giúp chỉ ra nhược điểm của phương pháp đo hệ số phân bố qua tiếp xúc tĩnh.

Nghiệm giải tích thu được từ phương trình vận chuyển - khuếch tán mô tả quá trình rửa trôi của các alkylphenol từ pha dầu sang pha nước sẽ là cơ sở quan trọng cho các nghiên cứu tiếp theo về phương pháp sử dụng alkylphenol như là chất đánh dấu tự nhiên để đánh giá dầu dư bão hòa trong quá trình khai thác dầu mỏ.

Lời cảm ơn

Công trình được thực hiện tại Phòng thí nghiệm đánh dấu của Trung tâm Ứng dụng kỹ thuật hạt nhân trong công nghiệp với kinh phí do Bộ Khoa học và Công nghệ cấp thông qua đề tài mã số DTCTB 06/14/TTUDKTHN-CN. Các tác giả xin trân trọng cảm ơn.

Tài liệu tham khảo

- [1] B. Bennett, Bernard F.J. Bowler, Stephen R. Larter (1996), "Determination of $C_0 - C_3$ Alkylphenol in Crude Oils and Waters", *Anal. Chem.*, **20**, pp.3697-3702.
- [2] Marisa Ioppolo - Armanios (1996), "The occurrence and Origins of Some Alkylphenols in Crude Oils", *Curtin University of Technology*.
- [3] Kazuhiro Asakawa (2005), "A Generalized Analysis of Partitioning Interwell Tracer Tests", *The University of Texas at Austin*.
- [4] R. Sinha, K. Asakawa (2004), "Simulation of Natural and Partitioning Interwell Tracers to Calculate Saturation and Swept Volumes in Oil Reservoirs", *Society of Petroleum Engineers Inc.*
- [5] O. Huseby, A. Haugan, J. Sagen, J. Muller (2003), "Transport of Organic Components from Immobile and Bypassed Oil in Porous Media", *American Institute of Chemical Engineers Journal*, **49**, pp.1085-1094.
- [6] L.L. Handy (1959), "An Evaluation of Diffusion Effects in Miscible Displacement", *Journal of Petroleum Technology*, **11**, pp.61-63.
- [7] A.A. Faisal, Z.T.A. Ali (2014), "Phenol Removal Using Granular Dead Anaerobic Sludge Permeable Reactive Barrier in a Simulated Groundwater Pilot Plant", *Journal of Engineering*, **20**, pp.63-79.
- [8] L. Fillous, Antonio Cardenas, Jacques Rouviereb, Jean-Louis Salagera (1999), "Interfacial Mass Transfer vs. Formulation in Multiple Phase Anionic Surfactant-Oil-Water Systems", *Journal of Surfactants and Detergents*, **2**, pp.303-307.