Nghiên cứu khả năng chịu nhiệt của polyme ưa-kỵ nước sử dụng trong tăng cường thu hồi dầu

Nguyễn Văn Cành[1*], Ninh Đức Hà[1], Nguyễn Mạnh Tường,
Lê Trung Hiếu[1], Tạ Quang Minh[2]

[1]Viện Hóa học-Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ quân sự;
[2]Viện Dầu khí Việt Nam.
[*]Email: nguyenvancanhvhh@gmail.com
Nhận bài: 06/9/2023; Hoàn thiện: 06/11/2023; Chấp nhận đăng: 15/11/2023; Xuất bản: 10/12/2023.
DOI: https://doi.org/10.54939/1859-1043.j.mst.FEE.2023.251-255

TÓM TẮT

Polyme ưa-kỵ nước (hydrophobically associating polyacryamide-HAP) khác với polyme hòa tan trong nước truyền thống (hydrolysis polyacrylamids-HPAM) ở chỗ chúng được cấu tạo từ các monome có nhóm kỵ-nước trên chuỗi HAP, chúng có khả năng tạo liên kết vật lý dạng mixen trong dung dịch nước. Cấu trúc này mang lại các đặc tính lưu biến và hấp phụ riêng biệt cho HAP, làm cho chúng trở nên có những tính chất ưu việt trong các ứng dụng tăng cường thu hồi dầu (EOR). Các kết quả thí nghiệm chỉ ra rằng, ở nồng độ thấp, dung dịch polyme ưa-kỵ nước cải thiện đáng kể khả năng thu hồi dầu, với độ dịch chuyển profile ổn định hơn và hiệu quả quét tốt hơn so với polyme thông thường ở cùng nồng độ. Điểm hấp dẫn chính của các polyme ưa-kỵ nước này là khả năng tăng cường độ nhớt đáng kể so với các polyme truyền thống và khả năng duy trì độ nhớt trong điều kiện làm việc ở nhiệt độ cao. Trong bài báo này, nhóm tác giả khảo sát khả năng ổn định nhiệt (chịu nhiệt) của polyme ưa-kỵ nước thông qua chỉ tiêu về độ nhớt của dung dịch khi thử ở nhiệt độ khác nhau, qua đó khẳng định khả năng ứng dụng polyme được tổng hợp trong phòng thí nghiệm của Viện Hóa học-Vật liệu, Viện KH-CN quân sự trong công nghệ bơm ép nhằm tăng cường thu hồi dầu trong điều kiện vỉa tầng Miocene hạ của các mỏ dầu trên thềm lục địa Việt Nam.

Từ khoá: Công nghệ bơm ép polyme; Polyacrylamid; Polyme ưa-kỵ nước; Khả năng chịu nhiệt; EOR.

1. MỞ ĐẦU

Bơm ép polyme được áp dụng rộng rãi như một công nghệ thu hồi dầu tam cấp [1-3] nhờ cải thiện khả năng kiểm soát tính di động và hiệu quả quét. Phạm vi ứng dụng của polyme làm chất tăng độ nhớt hiện bị giới hạn bởi nhiệt độ của vỉa chứa do sự phân hủy hóa học của polyme khi làm việc ở nhiệt độ cao. HPAM không ổn định nhiệt ở nhiệt độ trên 60 °C [4]. Tùy thuộc vào tốc độ bơm ép, tính thấm của đá chứa và khoảng cách giữa các giếng, các polyme phải ổn định trong nhiều giờ ở điều kiện vỉa chứa. Nhiệt độ là một trong những thông số ảnh hưởng đến sự biến đổi hoặc phản ứng hóa học [5]. Đối với các hệ polyme trong tăng cường thu hồi dầu, điều quan trọng là phải xác định ảnh hưởng của nhiệt độ đến độ ổn định của các loại polyme. Khi ở nhiệt độ thấp hơn, polyme sẽ rất ổn định nhiệt [6], nhưng khi nhiệt độ tăng cao, nhóm amit trong chuỗi mạch phân tử polyme sẽ bị thủy phân, gây ra những thay đổi đáng kể về tính chất, độ ổn định và lưu biến của hệ polyme, dẫn đến sự phân tách pha, đặc biệt là sự thay đổi về độ nhớt [7, 8]. Thí nghiệm khảo sát đánh giá khả năng chịu nhiệt được tiến hành ở nhiệt độ 110 ^{o}C tương đương với nhiệt độ cao nhất của vỉa chứa tầng Miocene hạ của mỏ Bạch Hổ. Kết quả nghiên cứu mang lại hy vọng đáng kể cho việc sử dụng các polyme ưa-kỵ nước trong công nghệ tăng cường thu hồi dầu.

Trong bài báo này, nhóm tác giả thử nghiệm đối với polyme HPAM và HAP (ký hiệu HAP 2S) đến nhiệt độ 110 °C, đây là nhiệt độ thử nghiệm cao hơn so với các công trình nghiên cứu được công bố trước đây và là nhiệt độ làm việc cao nhất (giới hạn trên từ 80 - 110 °C) tại các vỉa tầng Miocene hạ của Việt Nam.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Dụng cụ, hóa chất

- Thiết bị, dụng cụ: cốc thuỷ tinh 3 lít, 5 lít; bình định lượng 1 lít; máy khuấy Balan công suất 1 kw có điều chỉnh tốc độ, bếp điện 1.5 kw; bộ lọc chân không, thể tích 3 lít; nhiệt kế 0 - 300 ^oC, máy đo độ nhớt Brookfield Viscometer DV-II+Pro có kèm theo các bình gia nhiệt.

- Hoá chất: HPAM (Sigma Aldrich) có trọng lượng phân tử khoảng 10 triệu đvc, HAP 2S có trọng lượng phân tử khoảng 10 triệu đvc (HAP 2S được chế tạo tại Viện Hoá học-Vật liệu, Viện KH-CN quân sự bằng phương pháp biến tính hữu cơ HPAM), nước muối với hàm lượng NaCl 3,36%, nước biển tổng hợp theo công thức của Viện Nghiên cứu Khoa học và Thiết kế (NIPI) của Liên doanh Việt-Nga Vietsovpetro (VSP), nước cất 1 lần.

2.2. Thực nghiệm

2.2.1. Quy trình chuẩn bị dung dịch

- Chuẩn bị dung dịch HPAM có trọng lượng phân tử khoảng 10 triệu đvc và HAP có trọng lượng phân tử khoảng 10 triệu đvc, hoà tan trong nước biển theo công thức của VSP, đạt nồng độ trong khoảng 2 - 5 g/L, ở giai đoạn này dung dịch HPAM và HAP sử dụng cho các thí nghiệm không nên pha loãng quá 10 lần nồng độ dự định pha ban đầu;

- Sau khi HPAM và HAP đạt nồng độ khoảng khoảng 2 - 5 g/L, dung dịch được khuấy đều, lọc chân không qua bộ lọc cỡ lỗ 40 μm để loại bỏ tạp chất và microgel. Thời gian lọc thay đổi tùy theo độ mặn của nước, loại polyme và nồng độ. Hút chân không trong quá trình lọc các dung dịch polyme;

- Để dung dịch ổn định khoảng 12 - 15 giờ, các dung dịch hệ polyme HPAM, HAP, sử dụng trong các thí nghiệm, khảo sát đều được sử dụng cho công nghệ bơm ép polyme nhằm tăng cường thu hồi dầu, hiện đã và đang sử dụng.

Sau quá trình pha chế sẽ xác định độ ổn định của polyme thông qua đo độ nhớt trong môi trường làm việc khác nhau: nước biển, nhiệt độ cao,…

2.2.2. Phương pháp nghiên cứu

Đo độ nhớt tuyệt đối trên máy đo độ nhớt Brookfield Viscometer DV-II+Pro. Độ nhớt là một hàm với biến là nồng độ, nhiệt độ và độ mặn của dung dịch, độ ổn định về độ nhớt là giá trị đánh giá chất lượng của polyme làm việc ở môi trường nước mặn và nhiệt độ cao. Hiện nay, Viện Nghiên cứu Khoa học và Thiết kế (NIPI) của Liên doanh Việt-Nga Vietsovpetro chỉ sử dụng phương pháp duy nhất để đánh giá khả năng chịu nhiệt của dung dịch polyme, thông qua sự suy giảm về độ nhớt của dung dịch sau một số chu kỳ thử nghiệm ở nhiệt độ nhất định. Do đó, nhóm tác giả sẽ sử dụng phương pháp này để đánh giá khả năng chịu nhiệt của hệ hoá phẩm polyme, theo các phương pháp nghiên cứu của Viện NIPI.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Đánh giá khả năng chịu nhiệt của hệ HPAM trong nước biển khi thử ở nhiệt độ 110 ^oC.

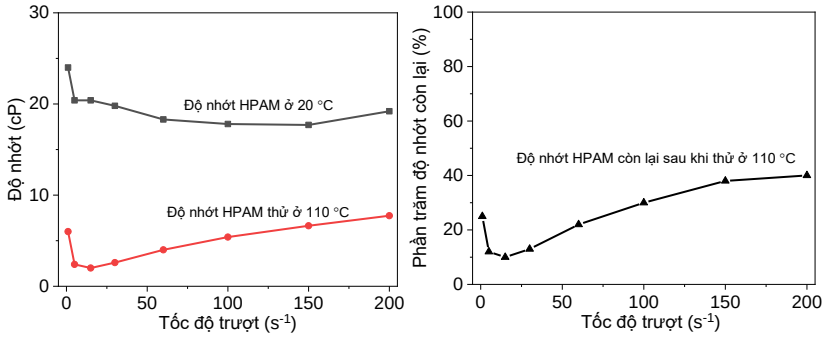
- Chuẩn bị mẫu hệ HPAM, với nồng độ 2,5 g/L trong nước biển tổng hợp theo công thức của VSP.

- Lấy hệ HPAM cho vào Autoclave 500 mL, thử ở nhiệt độ 110 ^oC, trong vòng 10 ngày. Sau đó để nguội mẫu đến nhiệt độ phòng.

- Đo độ nhớt η(cP) của mẫu trước và sau khi thử ở nhiệt độ trên.

Kết quả khảo sát dung dịch polyme HPAM trong nước biển, ở nhiệt độ thường (20 ^oC), cho thấy: ở tốc độ trượt khác nhau (τ khoảng 1 s^{-1} đến 200 s^{-1}), độ nhớt của dung dịch HPAM thay đổi không đáng kể (η khoảng 17,7 cP đến 24 cP), điều này khẳng định tốc độ trượt (τ) không ảnh

hưởng nhiều tới độ nhớt (η) của polyme, đây là yếu tố quan trọng cho việc sử dụng polyme để làm tăng độ nhớt pha nước khi bơm ép, nhằm tăng cường thu hồi dầu. Tuy nhiên, độ nhớt khi thử ở nhiệt độ 110 ^oC của dung dịch polyme HPAM trong nước biển bị suy giảm, chỉ còn lại khoảng 10 - 40% so với độ nhớt trước khi thử (đo ở cùng điều kiện). Như vậy, khi thử ở nhiệt độ cao và môi trường nước biển đã làm phân hủy và thủy phân phân tử polyme HPAM, do đó, độ nhớt giảm đáng kể, làm giảm hiệu quả tăng cường thu hồi dầu, do khi bơm ép phần lớn áp suất bơm sẽ chỉ tạo ra lưỡi nước, giảm hiệu quả bơm ép thu hồi dầu.



Hình 1. *Khảo sát độ nhớt của hệ HPAM trước và sau khi thử ở nhiệt độ 110 ^oC.*

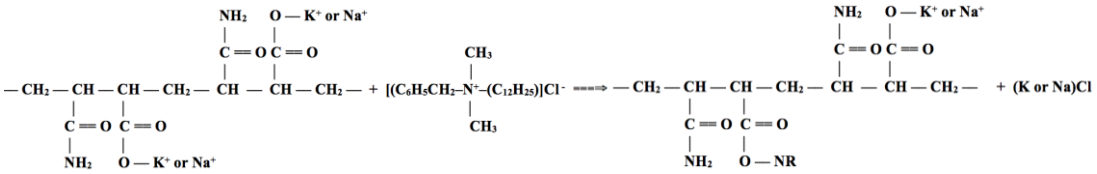
3.2. Khảo sát khả năng chịu nhiệt của dung dịch polyme ưa-kỵ nước HAP 2S khi có mặt của các chất khử oxy

Cơ chế tạo hệ hoá phẩm HAP 2S như sau: polyacryamide tiến hành thủy phân một phần trong môi trường kiềm tạo PHPAM(Partially Hydrolyzed Polyacryamide) sau đó tiến hành phản ứng trao đổi ion một phần với một trong tác nhân: các chất amin bậc hai hoặc ba, các polyamin, muối amoni…, khi đó phản ứng theo cơ chế trao đổi ion, tổng quát như sau:

$$RN^+(Cl^- \text{ or } Br^-) + (K^+ \text{ or } Na^+)\text{-PHPAM} \longrightarrow RN^+\text{- PHPAM} + Na^+(Cl^- \text{ or } Br^-)$$

Phản ứng càng dễ dàng xảy ra khi sử dụng tác nhân trao đổi với PHPAM là muối amino bậc 4, phản ứng trao đổi muối này xảy ra ngay trong môi trường nước và kể cả nước biển ở điều kiện nhiệt độ và áp suất thường.

Sơ đồ như sau:



Trong đó: gốc R có số C trong khoảng C_8 đến C_{22}.

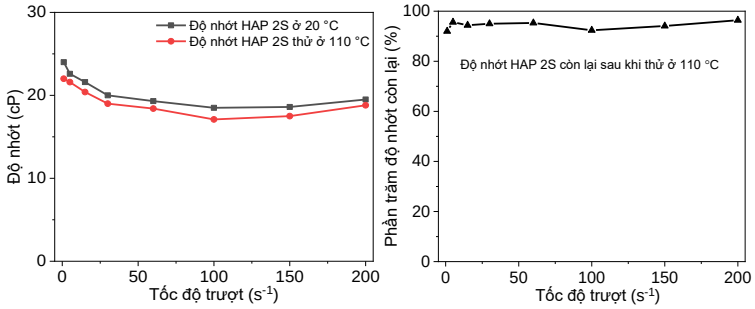
- Tương tự chuẩn bị mẫu hệ HAP 2S, với nồng độ 2,5 g/L trong nước biển tổng hợp theo công thức của VSP.

- Lấy hệ HAP 2S cho vào Autoclave 500 mL, thử ở nhiệt độ 110 ^oC, trong vòng 10 ngày. Sau đó để nguội mẫu đến nhiệt độ phòng.

- Đo độ nhớt của mẫu trước và sau khi thử ở nhiệt độ trên.

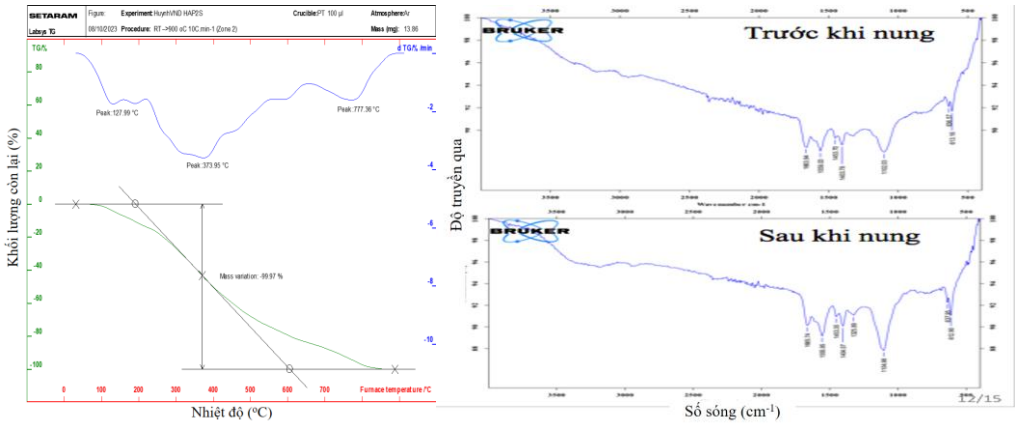
Qua khảo sát dung dịch polyme HAP 2S trong nước biển, ở nhiệt độ thường (20 ^oC) cũng cho thấy: ở tốc độ trượt khác nhau (τ khoảng 1 s^{-1} đến 200 s^{-1}), độ nhớt của dung dịch HAP 2S cũng thay đổi không đáng kể (η khoảng 18,5 cP đến 24 cP), điều này khẳng định HAP 2S cũng là hệ hoá phẩm lý tưởng, sử dụng có hiệu quả trong khai thác dầu khí nhằm tăng cường thu hồi dầu. Ở đây, độ nhớt khi thử ở nhiệt độ 110 ^oC của dung dịch HAP 2S trong nước biển thay đổi không đáng kể, độ nhớt còn lại cao khoảng 96 - 98,4% so với độ nhớt trước khi thử. Như vậy, khi thử ở

nhiệt độ cao và trong môi trường nước biển, độ nhớt suy giảm không đáng kể, thông qua chỉ tiêu về độ ổn định độ nhớt có thể nhận định rằng hệ polyme HAP 2S có khả năng chịu nhiệt tốt, Độ nhớt suy giảm thấp khi thử ở nhiệt độ tới 110 ºC.



Hình 2. *Khảo sát độ nhớt của hệ HAP 2S trước và sau khi thử ở nhiệt độ 110 ºC.*

3.3. Đánh giá khả năng chịu nhiệt của hệ hoá phẩm HAP 2S bằng phương pháp TG và FTIR



Hình 3. *TG và FTIR của hệ HAP 2S trước và sau khi thử ở nhiệt độ 110 ºC.*

Trên giản đồ TG, hệ hoá phẩm HAP 2S bắt đầu giảm trọng lượng ở nhiệt độ 127,99 ºC và giảm nhanh nhất ở nhiệt độ 373,95 ºC, chứng tỏ hệ polyme HAP 2S chịu được nhiệt độ tới 127,99 ºC đây là cơ sở khẳng định hệ polyme hoàn toàn làm việc ở nhiệt độ < 127,99 ºC; trên giản đồ FTIR của hệ HAP 2S thấy rằng sau khi nung ở nhiệt độ 110 ºC trong vòng 02 ngày thì giản đồ FTIR của hệ HAP 2S nhường như không thay đổi cả về chiều cao các pic và thành phần các pic, chứng tỏ hệ polyme không bị phân huỷ khi làm việc ở nhiệt độ 110 ºC.

4. KẾT LUẬN

- Nghiên cứu đánh giá khảo sát khả năng chịu nhiệt của hệ HAP 2S với HPAM có cho thấy khả năng chịu nhiệt của hệ HAP 2S được cải thiện một cách rõ rệt trong điều kiện nhiệt độ đến 110 ºC. Như vậy, hệ hoá phẩm HAP đáp ứng được hầu hết các yêu cầu sử dụng trong điều kiện nhiệt độ làm việc của đa số các vỉa tầng Miocene hạ của Việt Nam (giới hạn nhiệt độ làm việc cao nhất từ 80 - 110 °C).

- Qua nghiên cứu khảo sát khả năng chịu nhiệt của các hệ hoá phẩm polyme nhằm nâng cao hệ số thu hồi dầu bằng phương pháp giản đồ TG và xác định mức độ phân huỷ của polyme khi nung ở nhiệt độ 110 ºC, trong vòng 02 ngày, bước đầu đã đề xuất được hệ polyme ưa-kỵ nước HAP 2S có thể đáp ứng được các ứng dụng cho công nghệ tăng cường thu hồi dầu của tầng Miocene hạ. Tuy nhiên, để có hệ hoá phẩm hoàn thiện cần có các nghiên cứu tiếp theo, như bổ sung chất hoạt động bề mặt, phụ gia kiểm soát ôxy,... để có thể ứng dụng vào thử nghiệm có hiệu quả các mỏ hiện đã và đang khai thác tầng miocene hạ của Việt Nam.

Lời cảm ơn: *Nhóm tác giả cảm ơn sự tài trợ về kinh phí của đề tài cấp Quốc gia, mã số: ĐT.CNKK.QG.033/21.*

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1]. Phùng Đình Thực. "*Một số giải pháp công nghệ và kỹ thuật góp phần nâng cao sản lượng giếng dầu và hệ số thu hồi dầu mỏ Bạch Hổ*". Hội thảo: Nâng cao hệ số thu hồi dầu mỏ Bạch Hổ., Tập đoàn Dầu khí Việt Nam, (2002).

[2]. Nguyễn Hữu Trung và cộng sự, *"Nghiên cứu khả năng ứng dụng phức hệ Polyme để bơm ép trong móng nứt nẻ tại các giếng khoan ở thềm lục địa Việt Nam nhằm nâng cao hệ số thu hồi dầu khí"*, Viện Dầu khí Việt Nam, **số 5**, (1996).

[3]. Phạm Trường Giang, Trần Đình Kiên, Hoàng Linh, Đinh Đức Huy, Trần Xuân Quý, Phan Vũ Anh, Phạm Chí Đức, Lê Thế Hùng, Phạm Văn Tú, Trần Đăng Tú, Vương Việt Nga và Lưu Đình Tùng, *"Đánh giá khả năng và xây dựng kế hoạch thử nghiệm bơm ép polymer cho tầng Miocene dưới mỏ Bạch Hổ nhằm nâng cao hệ số thu hồi dầu"*, Tạp chí Dầu khí, **Số 8**, trang 44 - 52, (2018).

[4]. Akstinat, M.H *"Polymers for enhanced oil recovery in reservoirs of extremely high salinities and high temperatures"*. **Paper SPE 8979** presented at the SPE Fifth International Symposium on Oilfield and Geothermal Chemistry, Stanford, 28–30, (1980). DOI: 10.1016/j.egyr.2020.11.247.

[5]. Chen, H., Zhang, S.H., Chu, Y.B., Yang, H.X., Liu, F.L. "*Development and application of hydrophobically associating polymer gel in high-temperature and high-salinity reservoirs for profile modification*". Oilfield Chemistry **Vol. 21** (4), 343–346, (2004).

[6]. Tan H, Tam KC, Tirtaatmadja V, Jenkins RD, Bassett DR. *"Extensional properties of model hydrophobically modified alkali-soluble associative (HASE) polymer solutions"*. J Nonnewton Fluid Mech; 92(2–3):167–85, (2000). https://doi.org/10.1016/S0377-0257(00)00093-8.

[7]. Abdala AA. *"Solution rheology & microstructure of associative polymers"*. Doctoral Dissertation Raleigh (USA): North Carolina State University; **Vol. 6**, (2002).

[8]. Tan H, Tam KC, Jenkins RD, *"Rheological properties of semidilute hydrophobically modified alkali-soluble emulsion polymers in sodium dodecyl sulfate and salt solutions"*, Langmuir **Vol. 3**, 16(13):5600–6, (2000). https://doi.org/10.1021/la991691.

ABSTRACT

Studying the heat resistance of hydrophilic-hydrophobic polymer used in enhancing oil recovery

Hydrophobically associating polyacrylamide (HAP) polymers differ from traditional water-soluble polymers (hydrolysis polyacrylamides (HPAM) in that they are partially composed of hydrophobic monomers on the HAP chain, which are capable of forming physical bond in the form of micelles in aqueous solution. This structure imparts distinct rheological and adsorption properties to HAP, making them outstanding in enhanced oil recovery (EOR) applications. Experimental results indicate that, at low concentrations, the hydrophilic-hydrophobic polymer solution significantly improves oil recovery, with more stable profile shifts and better scanning efficiency than conventional polymers at the same concentration. The main attractions of these hydrophilic polymers are their ability to significantly increase viscosity compared to conventional polymers and their ability to maintain viscosity under high-temperature operating conditions. In this paper, the authors investigated the thermal stability (heat resistance) of the hydrophilic-hydrophobic polymer through the property of the viscosity of the solution when tested at high temperatures, thereby confirming the ability to use polymers synthesized in the laboratory of the Institute of Chemistry-Materials, the Military Academy of Science and Technology in injection technology to enhance oil recovery in the condition of the lower Miocene formation of oil fields on the continental shelf of Vietnam.

Keywords: Polymer injection technology; Polyacrylamide; Hydrophilic - hydrophobic polymer; Heat resistant; EOR.