

Nghiên cứu khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến độ nhớt của polyme ưa-ky nước sử dụng trong tăng cường thu hồi dầu

Ninh Đức Hà¹, Nguyễn Văn Cảnh^{1*}, Lê Trung Hiếu¹, Tạ Quang Minh²

¹Viện Hóa học-Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ quân sự;

²Viện Dầu khí Việt Nam, Số 167 Trung Kính, Yên Hoà, Cầu Giấy, Hà Nội.

*Email: nguyenvancanhvhh@gmail.com

Nhận bài: 03/9/2023; Hoàn thiện: 04/11/2023; Chấp nhận đăng: 15/11/2023; Xuất bản: 10/12/2023.

DOI: <https://doi.org/10.54939/1859-1043.j.mst.FEE.2023.245-250>

TÓM TẮT

Polyme ưa-ky nước có tiềm năng thay đổi sâu sắc khả năng tăng cường thu hồi dầu trong công nghệ bơm ép và được được lựa chọn áp dụng như một phương pháp thu hồi dầu tăng cường mới. Bài viết đề cập đến kết quả nghiên cứu khảo sát ảnh hưởng của các yếu tố đến độ nhớt của các polyme ưa-ky nước trên cơ sở polyacryamide (hydrophobically associating polyacryamide-HAP) sử dụng trong công nghệ bơm ép nhằm tăng cường thu hồi dầu: HAP 6S, HAP 3SP và HAP 2SP. Sự gia tăng độ nhớt của polyme có thể cải thiện hiệu quả quét trong quá trình tăng cường thu hồi dầu, độ nhớt lớn của các polyme dựa trên sự mở rộng chuỗi phân tử và cản trở vật lý các mạch bị solvat hóa, độ nhớt dung dịch của các polyme tổng hợp, được nghiên cứu như các hàm của nồng độ, nhiệt độ và độ mặn. Việc nghiên cứu khảo sát và đánh giá sẽ lựa chọn được hàm lượng polyme ưa-ky nước thích hợp chịu được mặn (hàm lượng NaCl khoảng từ 3-3,5%) nhằm ứng dụng ngay trên các giàn khoan khai thác ngoài khơi, chịu được nhiệt khi làm việc ở môi trường nhiệt độ cao đến 110 °C. Kết quả nghiên cứu này là tiền đề cho đánh giá tiếp theo trong quá trình đề xuất ứng dụng loại polyme ưa-ky nước cho quá trình bơm ép polyme tăng cường thu hồi dầu tại giếng khai thác của nước ta nhất là tại các tầng Miocene.

Từ khóa: Công nghệ bơm ép polyme; Polyme ưa-ky nước; Khả năng chịu mặn; Chịu nhiệt.

1. MỞ ĐẦU

Vai trò của polyme trong hầu hết các ứng dụng để tăng cường thu hồi dầu, chủ yếu để làm tăng độ nhớt của pha nước (độ nhớt ở đây là độ nhớt động lực hay độ nhớt tuyệt đối, đơn vị tính là poise-P) [1, 2, 12], các nhóm cacboxylat trong polyme ưa-ky nước trên polyacryamide: HAP 6S, HAP 3SP và HAP 2SP,... có tác dụng mở rộng chuỗi mạch do lực đẩy của các nhóm ion, dẫn đến độ nhớt của dung dịch tăng lên. Độ nhớt của dung dịch polyacryamide thủy phân một phần (HPAM) tăng khi phân tử lượng tăng lên [3]. Tuy nhiên, HPAM có khối lượng phân tử lớn thường bị phân hủy do khi làm việc ở tốc độ trượt lớn vì cấu trúc polyme không thể phục hồi. Khi tốc độ trượt lớn sẽ phá vỡ mạch chính polyme, làm độ nhớt suy giảm [4, 8]. Các polyme nói chung đều thể hiện độ nhớt giảm dần khi nhiệt độ được tăng lên, do đó phạm vi ứng dụng của polyme thủy phân bị hạn chế. Polyme liên kết ưa-ky nước hòa tan trong nước là một loại polyme tương đối mới, gần đây đã được đưa vào các ứng dụng tăng cường khai thác. Về cơ bản, các polyme này bao gồm một mạch dài ưa nước, với một số lượng nhỏ các nhóm kỵ nước được gắn cục bộ hoặc ngẫu nhiên dọc theo mạch hoặc ở đầu mạch [5, 9]. Khi các polyme này được hòa tan trong nước, các nhóm kỵ nước tập hợp lại để giảm thiểu tiếp xúc với nước. Các polyme ưa-ky nước chứng tỏ khả năng cao chống lại sự phá hủy cơ học chủ yếu là do sự phục hồi của cấu trúc mạng không gian và độ nhớt cấu trúc dưới các liên kết. Các thí nghiệm trong phòng thí nghiệm được thực hiện để xác định các tính chất vật lý của các dung dịch polyme ưa-ky nước [6, 7, 10]. Điểm hấp dẫn chính của các polyme ưa-ky nước này là khả năng tăng cường độ nhớt đáng kể so với các polyme thông thường và khả năng duy trì độ nhớt trong điều kiện nước mặn và làm việc ở môi trường nhiệt độ cao [11].

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Dụng cụ, hóa chất

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

- Hoá chất: HPAM (SigmaAldrich), HAP 6S, HAP 3SP và HAP 2SP... nano SiO₂ được biến tính bằng epoxy E-44, hai loại hoá chất này được tổng hợp tại Viện Hoá học-Vật liệu, Viện KH-CN quân sự (cơ chế phản ứng và quy trình sẽ được chuyển giao cho Liên doanh Việt-Nga Vietsovpetro), nước muối với hàm lượng NaCl 3 - 3,5%, nước cất 1 lần.

2.2. Thực nghiệm

2.2.1. Quy trình chuẩn bị dung dịch

- Dung dịch HPAM và HAP đậm đặc có nồng độ 5000 ppm được hòa tan trong nước, ở giai đoạn này dung dịch HPAM và HAP sử dụng cho các thí nghiệm không nên pha loãng quá 10 lần nồng độ định pha ban đầu;

- Sau khi các dung dịch đã pha loãng từ dung dịch có nồng độ 5000 ppm, được khuấy đều, lọc chân không qua bộ lọc cỡ lỗ 40µm để loại bỏ kết tủa 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;

- Sau khi pha được dung dịch polyme, tiến hành cho từ từ lượng nano SiO₂ biến tính đã được chuẩn bị vào dung dịch polyme trong khoảng thời gian 30 phút, khuấy đều ở tốc độ thấp (120 - 150 vòng/phút);

- Để dung dịch ổn định qua đêm, các dung dịch hệ polyme HPAM, HAP SiO₂ 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 nghiên cứu.

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

2.2.2. Phương pháp nghiên cứu

- Độ nhớt động lực hay độ nhớt tuyệt đối: ký hiệu là η , là lực tiếp tuyến trên một đơn vị diện tích bề mặt, được biết như một ứng suất trượt τ (biểu thị bằng pascal), cần thiết để di chuyển một lớp chất lỏng 1 m² song song với mặt phẳng trượt ở tốc độ (τ) là 1 m/s so với lớp chất lỏng song song ở một khoảng cách (x) là 1m. Tỷ lệ dv/dx là gradient vận tốc cho tốc độ trượt D , biểu thị là nghịch đảo của giây (s⁻¹) và $\eta = \tau/D$. Đơn vị của độ nhớt động lực là pascal giây (Pas). Ngoài ra, người ta còn dùng đơn vị độ nhớt động lực là poise (P) và ước số hay dùng là centipoise (cP).

Độ nhớt của nó 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. Độ nhớt của các dung dịch polyme này được đo bằng máy đo độ nhớt Brookfield DV-II+Pro.

- Phổ hồng ngoại để xác định các thông tin về nhóm chức, liên kết trong phân tử polyme ưa-kỵ nước, dựa vào sự dao động của các liên kết được ghi trên máy chụp phổ hồng ngoại Nicolet 6700 FT-IR spectrometer.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

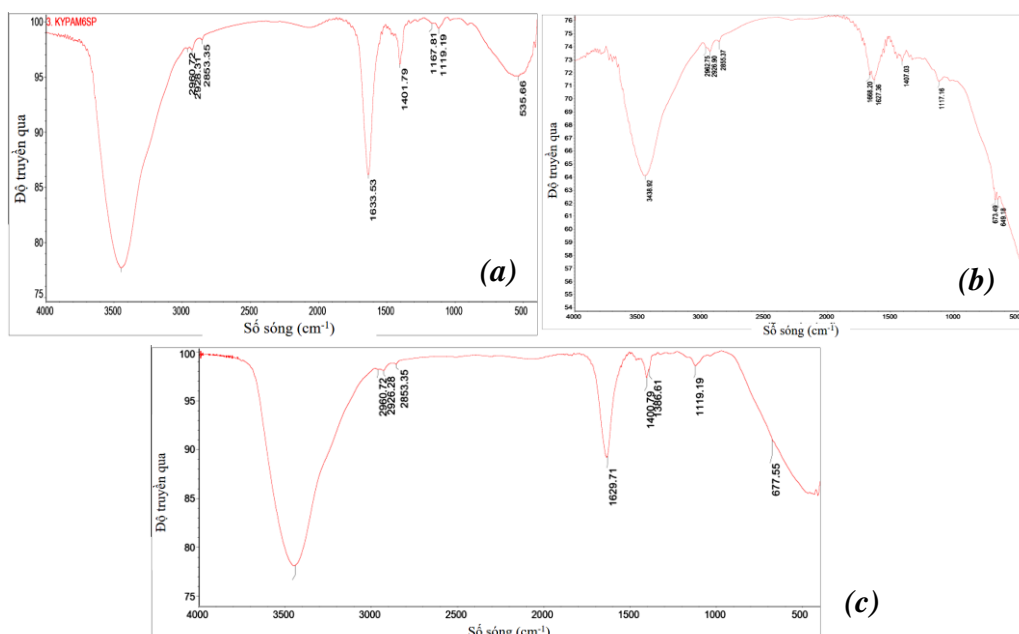
3.1. Nghiên cứu tính chất hóa lý, các nhóm chức trong HPAM và HAP

Như vậy, HPAM cho độ thủy phân trong nước lớn hơn so với HAP (> 30%mol), thời gian hoà tan hoàn toàn trong nước ngắn < 2 giờ, độ hoàn tan cao hơn (0,2 - 0,5). Tuy nhiên, tạp chất cơ học lớn hơn (0,02 - 0,03%KL) và chỉ số thẩm lọc tương đương với HAP từ 1-1,2. Điều này

chúng tỏ HAP mức độ thủy phân trong nước nhỏ thể hiện một phần kỵ nước của polyme này, trong số các polyme ưa kỵ nước thấy rằng trọng lượng phân tử có sự chênh nhau khá lớn, nhưng có độ thủy phân trong nước thay đổi không nhiều do trong phân tử của HAP 6S, HAP 3SP và HAP 2SP bao gồm các nhóm chức khác nhau điều này thấy rõ trong kết quả đo IR.

Bảng 1. Tính chất hóa lý của HPAM và HAP ban đầu.

Thông số	HAP 6S	HAP 2SP	HAP 3SP	HPAM
Màu sắc	Trắng	Trắng	Trắng	Trắng
Hàm lượng (% khối lượng)	> 80	> 80	> 90	> 90
Phân tử lượng, triệu ĐvC	> 25	13 - 25	10 - 13	> 17
Độ thủy phân (%mol)	20 - 30	20 - 30	20 - 30	> 30
Thời gian hòa tan trong nước (giờ)	> 2	> 2	> 2	< 2
Độ hoà tan trong nước (Khối lượng,%)	0,1 - 0,2	< 0,2	< 0,2	0,2 - 0,5
Tạp chất (% theo khối lượng)	0,01 - 0,02	0,01 - 0,02	0,01 - 0,02	0,02 - 0,03
Chỉ số thấm lọc	1 - 1,2	1 - 2	1 - 2	1 - 1,5



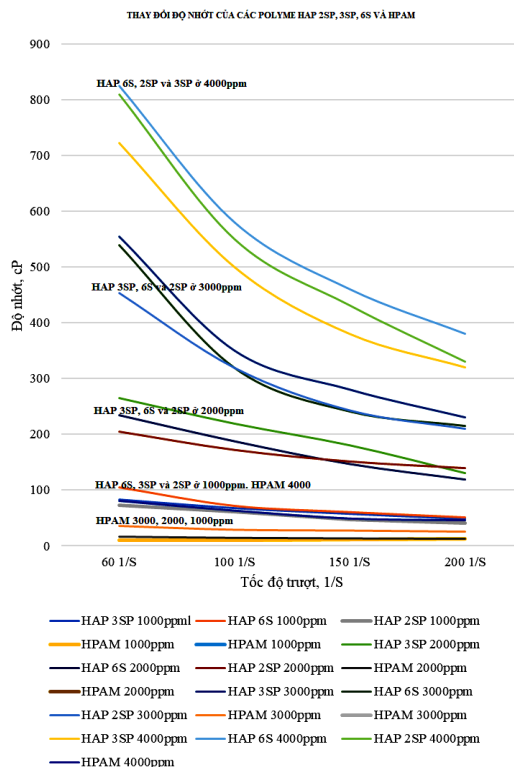
Hình 1. Xác định nhóm chức bằng phổ hồng ngoại IR của HAP 6S (a) HAP 3SP (b) và HAP 2SP (c).

Kết quả phân tích phổ hồng ngoại mẫu HAP 6S (hình 1a); HAP 3SP (hình 1b); HAP 2SP (hình 1c) đều cho hai pic hấp thụ lớn nhất tại 1655 cm^{-1} và 3465 cm^{-1} là dao động của nhóm amit N-H và dao động kéo dài của nhóm cacbonyl C = O. Như vậy, các thành phần chính của polyme có chứa các dao động của monome AM và AA. Ngoài ra, mẫu HAP 6S (hình 1a) chứa các pic hấp thụ ở 1119 - 1167 cm^{-1} là hấp thụ của nhóm axit sulfonic, cho thấy sự hiện diện của thành phần 2-acrylamido-2-methyl propane sulfonic acid (AMPS) trong HAP 6S và trong HAP 3SP (hình 1b); HAP 2SP (hình 1c) đều chứa dao động tại 2930 cm^{-1} là đặc trưng dao động của liên kết C-H. Nhóm -R là nhóm kỵ nước chính được gắn vào mạch phân tử của polyacrylamide.

3.2. Khảo sát và đánh giá độ nhớt của polyme với nồng độ, nhiệt độ và độ mặn của dung dịch khác nhau

3.2.1. Khảo sát độ nhớt của dung dịch polyme trong nước và nước biển

Nghiên cứu tối ưu nồng độ polyme trong dung dịch:



Hình 2. Biểu đồ độ nhớt của các dung dịch polyme trong nước cất 1 lần.

Kết quả khảo sát độ nhớt của các dung dịch polyme trong nước cất 1 lần với nồng độ thay đổi từ 1000 – 4000 ppm ở điều kiện nhiệt độ phòng (20 - 25 °C) cho thấy:

- Độ nhớt của các polyme HPAM và HAP đều tăng khi nồng độ tăng;
- Độ nhớt của các polyme HPAM và HAP đều giảm khi tốc trượt tăng;
- Độ nhớt của các polyme ưa-kỵ nước lớn hơn độ nhớt (10 - 100 cP) của HPAM ở cùng nồng độ và tốc độ trượt.

Như vậy, nồng độ của polyme tối ưu sau khi khảo sát khoảng 3000 ppm.

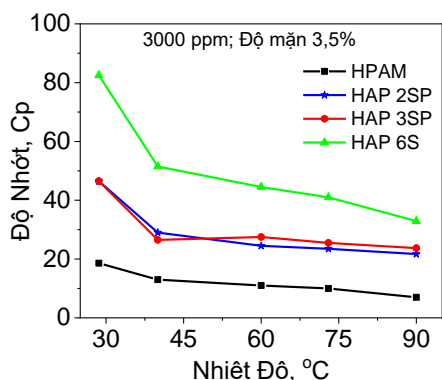
Nghiên cứu khả năng chịu mặn của polyme: Thí nghiệm tương tự như trong môi trường nước cất 1 lần, kết quả khảo sát độ nhớt tuyệt đối của dung dịch polyme trong mô phỏng nước biển (hàm lượng 3,5%NaCl) ở nhiệt độ thường cũng cho thấy: Độ nhớt của các polyme ưa-kỵ nước trong nước biển đều tăng khi nồng độ tăng và cũng chọn được nồng độ của polyme tối ưu sau khi khảo sát trong nước biển khoảng 3000ppm, ngoài ra thấy rằng khả năng duy trì độ nhớt của các polyme trong nước biển theo thứ tự: HAP 6S>HAP 3SP>HAP 2SP>HPAM. Như vậy, khả năng chịu mặn cũng theo thứ tự: HAP 6S>HAP 3SP>HAP 2SP>HPAM.

3.2.3. Khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ lên độ nhớt của dung dịch polyme trong nước biển (độ mặn 3,5%)

Khi thử nghiệm với nhiệt độ (tăng từ 28,6 °C đến 90 °C), kết quả cho thấy:

- Độ nhớt của các dung dịch polyme ưa-kỵ nước HAP đều giảm (10-100 cP) khi nhiệt độ tăng (từ 28,6 °C đến 90 °C).

- Khả năng duy trì độ nhớt của các polyme ưa-kỵ nước trong nước biển theo thứ tự: HAP 2SP>HAP 3SP>HAP 6S. Độ nhớt của HPAM suy giảm rất nhanh ở nhiệt độ cao, trong khi đó các polyme ưa-kỵ nước có độ nhớt duy trì ổn định, do mức độ suy giảm độ nhớt thấp khi thử ở nhiệt độ cao.



Hình 3. Ảnh hưởng của nhiệt độ lên độ nhớt của HAP 2SP, 6S và 3SP ở cùng nồng độ 3000ppm trong nước biển.

4. KẾT LUẬN

Từ kết quả thí nghiệm khảo sát các yếu tố nhiệt độ, nồng độ và độ mặn của nước biển lên độ ổn định về độ nhớt của dung dịch polyme trong nước biển, cho thấy:

- Nồng độ của polyme trong nước thông thường và nước biển tối ưu sau khi khảo sát khoảng 3000 ppm;

- Khi nhiệt độ tăng lên (đến 90 °C), độ nhớt của các polyme đều giảm, tuy nhiên polyme ưa-kỵ nước suy giảm chậm hơn. Đặc tính này sẽ thuận lợi trong việc ứng dụng bơm ép dung dịch polyme vì dung dịch polyme dịch chuyển trong vỉa chứa với tốc độ trượt rất thấp và khi ở nhiệt độ cao, cho độ suy giảm độ nhớt thấp do đó vẫn giữ được hiệu quả đẩy dầu với môi trường làm việc ở nhiệt độ cao;

- Khả năng chịu mặn (độ ổn định về độ nhớt trong nước biển) của polyme ưa-kỵ nước HAP lớn hơn polyacrylamide thông thường ở cùng điều kiện nhiệt độ thí nghiệm nước biển (với độ mặn 3,5% NaCl).

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]. Phan Vũ Anh, Kiều Anh Trung, Trịnh Thanh Sơn, Hoàng Linh Cù Thị Việt Nga, Lê Thị Thu Hương, Lê Thế Hùng. , “*Triển vọng áp dụng các công nghệ tăng cường thu hồi dầu cho các mỏ dầu tại thềm lục địa Việt Nam*”, Viện Dầu khí Việt Nam số 9, (2018).
- [2]. Nguyễn Văn Hùng. “*Các phương pháp tăng cường thu hồi dầu và kết quả áp dụng tại một số mỏ trên thế giới*”, Đại học Dầu khí Việt Nam, số 2, (2015).
- [3]. 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).
- [4]. 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, (1996).
- [5]. 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).
- [6]. Shijie Zhu, Zhongbin Ye, Jian Zhang, Xinsheng Xue, Zehua Chen, and Zuping Xiang. “*Research on optimal timing range for early polymer injection in sandstone reservoir*”, Energy Reports, Vol. 6, pp. 3357 - 3364, (2020).

- [7]. DOI: 10.1016/j.egy.2020.11.247. 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, (1980).
- [8]. 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).
- [9]. 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](https://doi.org/10.1016/S0377-0257(00)00093-8).
- [10]. Abdala AA. “Solution rheology & microstructure of associative polymers” Doctoral Dissertation Raleigh (USA): North Carolina State University; **Vol. 6**, (2002).
- [11]. 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** (2000);16(13):5600–6. <https://doi.org/10.1021/la991691>.
- [12]. Karlson L. “Hydrophobically modified polymers rheology and molecular associations”, Doctoral Dissertation Lund (Sweden): Lund University; **Vol. 5**, (2002).

ABSTRACT

Studying and surveying factors affecting the viscosity of hydrophilic-hydrophobic polymer used in enhancing oil recovery

Hydrophilic-hydrophobic polymers have the potential to profoundly change the ability to enhance oil recovery in injection technology and are chosen for application as a new enhanced oil recovery method. The article mentions the results of research investigating the influence of factors on the viscosity of hydrophilic-hydrophobic polymers based on polyacrylamide (hydrophobically associating polyacrylamide-HAP) used in injection technology to enhance recovery. Oil: HAP 6S, HAP 3SP and HAP 2SP. An increase in polymer viscosity can improve the scavenging efficiency during enhanced oil recovery, the bulk viscosity of polymers is based on molecular chain extension and physical obstruction of solvated chains, viscosity solutions of synthetic polymers, studied as functions of concentration, temperature, and salinity. The research, survey, and evaluation will select the appropriate hydrophilic-hydrophobic polymer content to withstand salinity (NaCl content is about 3 - 3.5%) for immediate application on offshore drilling rigs. Heat resistant when working in high-temperature environments up to 110 °C. The results of this research are the premise for the next evaluation in the process of proposing the application of hydrophilic-hydrophobic polymers for the polymer injection process to enhance oil recovery in our country's production wells, especially in the Miocene strata.

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