

Nghiên cứu chế tạo hệ polyme ưa-kỵ nước, ứng dụng trong tăng cường thu hồi dầu tầng Miocene hạ của Việt Nam

Nguyễn Văn Cảnh^{1,*}, Công Ngọc Thắng², Nguyễn Trần Hùng¹

¹*Viện Hóa học-Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Quân sự*

²*Trường Đại học Mỏ - Địa chất*

TÓM TẮT

Hệ hoá phẩm trên cơ sở polyme ưa-kỵ nước (HAP-Hydrophobically Associating polyacrylamid) vừa tan trong nước, lại vừa tan một phần trong dầu. Hệ hoá phẩm này có khả năng hạn chế sự hấp phụ của hoá phẩm lên trên nền bề mặt đá chứa và giải phóng lượng dầu lớn trên bề mặt đá chứa, giúp nâng cao hệ số quét, tạo profil đẩy dầu, từ đó nâng cao hệ số thu hồi dầu, do chúng có khả năng làm giảm tính lưu biến trong dung dịch nước biển. Sự tăng cường thu hồi dầu của HAP là do hiệu ứng của sự chảy rớt trong chất lỏng tại các giếng bơm ép, tạo ra hiệu ứng đàn hồi vật lý, gây bởi các phân tử và tạo ra sự liên kết của các hydrocacbon ưa dầu trong quá trình chảy trong môi trường vỉa chứa. Hệ hóa phẩm hướng ứng dụng cho bơm ép tầng Miocene hạ của Việt Nam, do ở tầng Miocene hạ có nhiệt độ nhỏ hơn 130°C, độ nhớt của dầu tại tầng này nhỏ hơn 5cP. Có 2 phương pháp chế tạo polyme ưa-kỵ nước: Phương pháp 1: polyacrylamit thủy phân một phần (Hydrolyzed Polyacrylamide - HPAM), được gắn nhóm kỵ nước theo cơ chế alkyl hóa có sử dụng xúc tác và Phương pháp 2: thực hiện phản ứng trao đổi muối của HPAM đã được hoạt hoá với lượng thiếu: muối amino bậc 4. Trong bài báo này, nhóm tác giả trình bày Phương pháp 2. Kết quả cho thấy: hệ số đẩy dầu tuyệt đối của polyme so với nước bơm ép, gia tăng từ 6,2% (với mẫu Vp = 0,5 PV) đến 8,8% (với mẫu Vp = 1 PV).

Từ khóa: polyme ưa-kỵ nước; tăng cường thu hồi dầu; HPAM; HAP

1. Đặt vấn đề

Thực tế và lý thuyết cho thấy, ngay trong khu vực ảnh hưởng của nước bơm ép, một lượng dầu lớn vẫn nằm trong các kênh mao dẫn của đá chứa (các kênh dẫn có kích thước rất nhỏ). Thứ nhất, bằng phương pháp bơm ép nước thông thường không thể khai thác được dầu nằm trong các kênh mao dẫn do lực nhớt không thể thắng được lực mao dẫn. Giải pháp chính để khai thác được một phần dầu trong các kênh mao dẫn là sử dụng bơm ép bằng polymer (Nguyễn Hữu Trung và nnk, 1996; Phạm Trường Giang, Trần Đình Kiên... 2018). Thứ hai, do đặc tính vốn có, các hóa phẩm phải có xu hướng tập trung tại mặt tiếp xúc hai pha dầu-nước và bề mặt đá chứa. Sự có mặt của chúng tại đây làm giảm sức căng bề mặt dầu-nước (dẫn đến làm giảm áp suất mao dẫn) (Glass JE. 1999; Glass JE. 1996), thay đổi tính dính ướt của đá chứa, giúp các giọt dầu trở nên linh động hơn, dễ biến dạng hoặc phân chia nhỏ hơn, thoát ra khỏi các kênh mao dẫn và đi vào kênh dẫn có kích thước lớn hơn, từ đó tăng hiệu suất đẩy dầu của nước bơm ép (Schulz DN, 1991). Để giải quyết hai vấn đề này, một trong những phương pháp được lựa chọn là tạo ra hệ hoá phẩm vừa có khả năng tăng độ nhớt pha nước, vừa làm giảm sức căng bề mặt của dầu với đá chứa (Glass JE.1989; Glass JE.1986). Theo hướng này, hệ hoá phẩm ưa-kỵ nước kết hợp với một số phụ gia tương hợp, hy vọng sẽ là giải pháp tốt cho việc bơm ép polyme nhằm nâng cao thu hồi dầu tầng Miocene của Việt Nam.

2. Thực nghiệm

2.1. Dụng cụ, hóa chất

- Thiết bị, dụng cụ: cốc thủy tinh 2 lít, 3 lít; bình định lượng; bếp điện 1.5 kw; thiết bị trao đổi ion dạng lưới; tủ sấy chân không; nhiệt kế 0-500°C

- Hoá chất:

+ Polyme: HPAM, hãng SHANTOU XILONG của Trung Quốc có trọng lượng phân tử khoảng 7.105 – 10.106 đvc;

* Tác giả liên hệ

Email: nguyenvancanhvhh@gmail.com

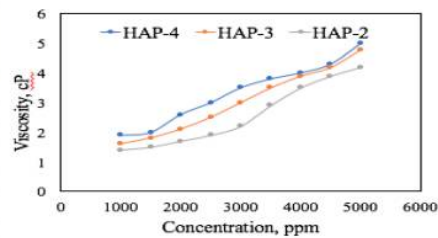
- Đánh giá sự gia tăng hệ số đẩy dầu tuyệt đối bởi nước và polyme trên mô hình mẫu lõi tại Viện Nghiên cứu Khoa học và Thiết kế dầu khí biển (NIPI) thuộc LD Vietsovpetro với mẫu đá tầng Miocen hạ, BH-8 mỏ Bạch Hổ.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Ảnh hưởng của hàm lượng nhóm kỵ nước đến độ nhớt

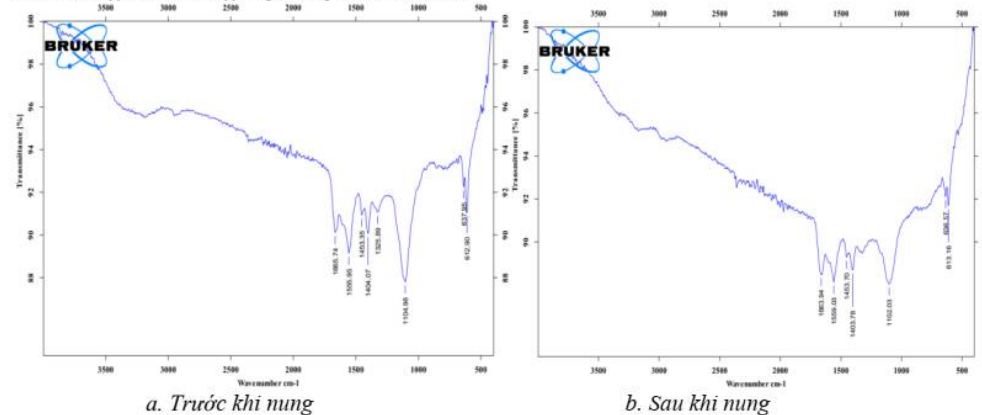
Để lựa chọn được hàm lượng nhóm kỵ nước tối ưu, cần khảo sát độ nhớt của hệ hoá phẩm phải tương ứng với độ nhớt của dầu tại vỉa cần bơm ép, hình 1 cho thấy ảnh hưởng của tỷ lệ mol% của nhóm kỵ nước nằm trên chuỗi polyacrylamide với độ nhớt của dung dịch HAP là một hàm số của nồng độ polyme. Khi nồng độ tối hạn đạt khoảng 2000-5000ppm (pha trong môi trường nước biển có hàm lượng NaCl 3,5%) cho độ nhớt tối ưu, tương đương khoảng độ nhớt của dầu tầng Miocene hạ thuộc mỏ Bạch Hổ (độ nhớt khoảng 2-5 cP), tương ứng với mẫu HAP-2, HAP-3 và HAP-4 có tỷ lệ nhóm kỵ nước/ PAM tối ưu theo mol% trong khoảng từ 0,1 đến 0,6). Như vậy, hàm lượng nhóm kỵ nước có ảnh hưởng đến độ nhớt của dung dịch HAP-2S, nồng độ nhóm kỵ nước tăng, làm tăng liên kết giữa các phân tử, và độ nhớt biểu kiến tăng, kèm theo đó khả năng tan trong nước lại kém. Chính vì vậy, để có được hệ polyme vừa tan trong nước, lại vừa tan trong dầu, đã lựa chọn tỷ lệ thành phần tối ưu của HAP-2S: nhóm kỵ nước/PAM khoảng 0,1-0,6 mol%.

Sample	The content of hydrophobic groups/ Acrylamide [mol%]
PAM	—
HAP-1	0,05
HAP-2	0,1
HAP-3	0,4
HAP-4	0,6
HAP-5	0,8
HAP-6	1,2



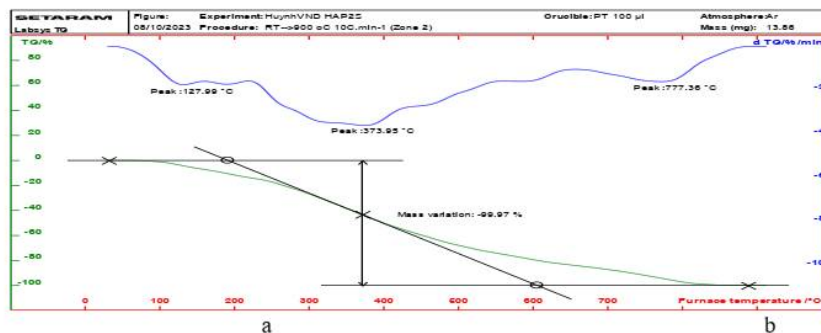
Hình 1. Lựa chọn thành phần nhóm kỵ nước

3.2. Đánh giá khả năng chịu nhiệt của HAP-2S



Hình 2. Phổ FT-IR của HAP-2S trước và sau khi nung ở nhiệt độ 110°C

Phổ FT-IR của HAP-2S với nồng độ 3500 ppm (trong môi trường nước biển với hàm lượng NaCl 3,5%) trước và sau khi nung trong Autoclave ở 110 °C trong thời gian 90 ngày: các pic thay đổi không đáng kể bao gồm dao động của liên kết đặc trưng của nhóm amide N-H (1655 cm^{-1}); dao động của liên kết đặc trưng của nhóm cacbonyl C=O (3465 cm^{-1}); dao động của liên kết C-H (2930 cm^{-1}). Như vậy, HAP-2S có khả năng chịu nhiệt khá tốt. Để xem xét khả năng chịu nhiệt của HAP-2S, khảo sát bằng phép đo TG/TGA, cũng cho kết quả tương tự.



Hình 3. Kết quả đo TG của HAP-2S

Trên giản đồ TG của HAP-2S cho thấy có sự giảm khối lượng ở khoảng nhiệt độ 100 °C, thể hiện một phần nhỏ lượng nước bị bay hơi. Khi nhiệt độ tiếp tục tăng, sự giảm khối lượng vẫn xảy ra nhưng chậm, trong khoảng nhiệt độ từ 100°C đến 127,99°C khối lượng HAP-2S giảm một lượng nhỏ khoảng 5% khối lượng, chứng tỏ HAP-2S có khả năng chịu nhiệt lên tới 127,99°C. Trong khoảng nhiệt độ từ 127,99°C đến 373,95°C, khối lượng giảm khoảng 40%, sự giảm khối lượng ở nhiệt độ này, là do các nhóm chức hữu cơ trên bề HAP-2S bắt đầu phân hủy. Giai đoạn nhiệt độ tăng lên hơn 373,95°C khối lượng giảm nhanh, chứng tỏ các hợp chất hữu cơ phân hủy nhanh và kết thúc ở nhiệt độ khoảng 777,96°C.

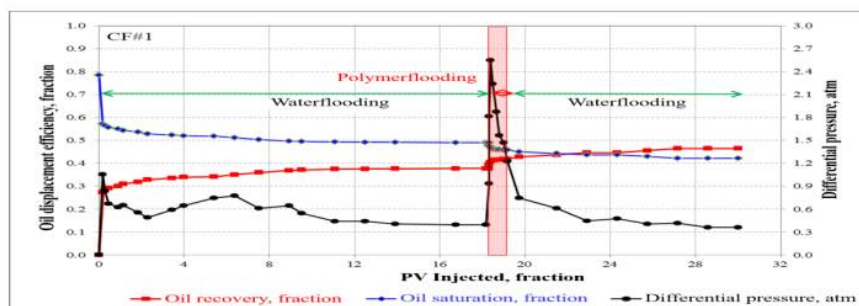
3.4. Đánh giá khả năng ứng dụng của HAP-2S và các phụ gia tương hợp trong tăng cường thu hồi dầu

3.4.1. Bơm ép nút polyme với thể tích 1 PV

- Thông tin chung về mẫu: Ký hiệu mẫu: BH-3. 2-1-4//1; Đá chứa: Miocene dưới, mỏ Bạch Hổ thuộc LD Vietsovetpetro; Độ sâu, m: 2827,70.

- Các thông số của mẫu: Chiều dài, cm: 6,34; Đường kính, cm: 3,75; Độ rỗng, %: 20,48; Độ thấm khí, md: 234; Độ bão hòa nước dư, %: 21,54; Thể tích không gian rỗng, cm³: 14,10; Thể tích dầu ban đầu, cm³: 11,06.

- Động thái đẩy dầu bởi nước và polyme (CF#1)



Hình 4. Động thái đẩy dầu bởi nước và polyme CF#1 ($V_p = 1$ PV)

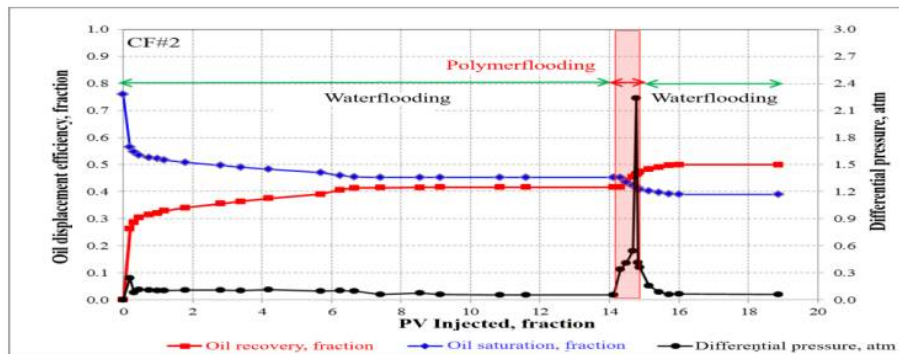
Kết quả thí nghiệm: Độ thấm dầu ban đầu Kd, md: 14,00; Độ thấm nước sau bơm ép nước Kn1, md: 3,39; Độ thấm nước sau bơm ép polyme Kn2, md: 3,2; Hệ số phục hồi độ thấm nước sau bơm ép polyme (λ_{Kn}), p.d.v: 0,94; Hệ số đẩy dầu bởi bơm ép nước (η^1), p.d.v: 0,3775; Hệ số đẩy dầu bởi bơm ép polyme (η^2), p.d.v: 0,4650; Gia tăng hệ số đẩy dầu tuyệt đối ($\Delta\eta^d$), p.d.v: 0,088; Độ bão hòa dầu tàn dư sau bơm ép nước Sdd1, %: 49,10; Độ bão hòa dầu dư sau bơm ép polyme Sdd2, %: 42,29.

3.4.2. Bơm ép nút polyme với thể tích 0,75 PV

- Thông tin chung về mẫu: Ký hiệu mẫu: BH-8. 3-3-22; Đá chứa: Miocen dưới, mỏ Bạch Hổ thuộc LD Vietsovetpetro; Độ sâu, m: 3067,10.

- Các thông số của mẫu: Chiều dài, cm: 4,92; Đường kính, cm: 4,95; Độ rỗng, %: 18,70; Độ thấm khí, md: 684,85; Độ bão hòa nước dư, %: 24,04; Thể tích không gian rỗng, cm³: 17,44; Thể tích dầu ban đầu, cm³: 13,25.

- Động thái đẩy dầu bởi nước và polyme (CF#2)



Hình 5. Động thái đẩy dầu bởi nước và polyme CF#2 ($V_p = 0,75 PV$)

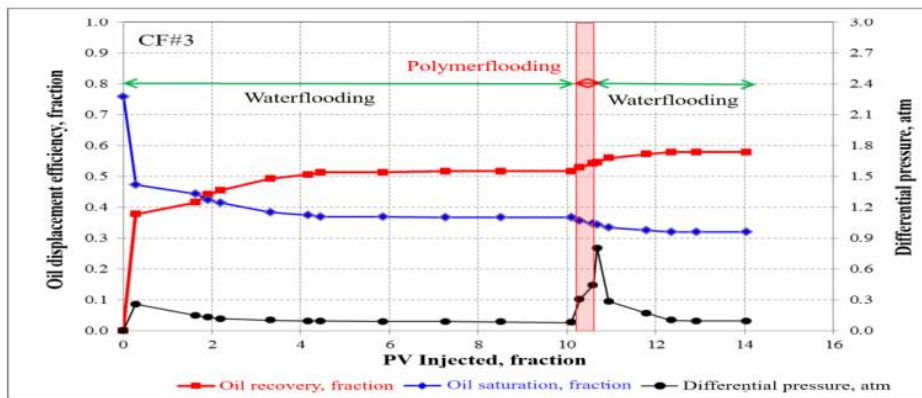
Kết quả thí nghiệm: Độ thấm dầu ban đầu K_d , md: 56,05; Độ thấm nước sau bơm ép nước K_{n1} , md: 7,06; Độ thấm nước sau bơm ép polyme K_{n2} , md: 6,36; Hệ số phục hồi độ thấm nước sau bơm ép polyme (λK_n), p.đ.v: 0,91; Hệ số đẩy dầu bởi bơm ép nước (η^1), p.đ.v: 0,4164; Hệ số đẩy dầu bởi bơm ép polyme (η^2), p.đ.v: 0,4994; Gia tăng hệ số đẩy dầu tuyệt đối ($\Delta\eta^d$), p.đ.v: 0,083; Độ bão hòa dầu dư sau bơm ép nước S_{dd1} , %: 45,17; Độ bão hòa dầu dư sau bơm ép polyme S_{dd2} , %: 39,04.

3.4.3. Bơm ép nút polyme với thể tích 0,5 PV

- Thông tin chung về mẫu: Ký hiệu mẫu: BH-8. 3-1-15//2; Đá chứa: Miocen dưới, mỏ Bạch Hổ thuộc LD Vietsovpetro; Độ sâu, m: 3065,2.

- Các thông số của mẫu: Chiều dài, cm: 4,78; Đường kính, cm: 5,0; Độ rỗng, %: 19,23; Độ thấm khí, md: 835,74; Độ bão hòa nước dư, %: 24,17; Thể tích không gian rỗng, cm³: 17,74; Thể tích dầu ban đầu, cm³: 13,45.

- Động thái đẩy dầu bởi nước và polyme (CF#3)



Hình 6. Động thái đẩy dầu bởi nước và polyme CF#3 ($V_p = 0,5 PV$)

Kết quả thí nghiệm: Độ thấm dầu ban đầu K_d , md: 37,6; Độ thấm nước sau bơm ép nước K_{n1} , md: 9,1; Độ thấm nước sau bơm ép polyme K_{n2} , md: 7,7; Hệ số phục hồi độ thấm nước sau bơm ép polyme (λK_n), p.đ.v: 0,84; Hệ số đẩy dầu bởi bơm ép nước (η^1), p.đ.v: 0,5166; Hệ số đẩy dầu bởi bơm ép polyme (η^2), p.đ.v: 0,5785; Gia tăng hệ số đẩy dầu tuyệt đối ($\Delta\eta^d$), p.đ.v: 0,062; Độ bão hòa dầu dư sau bơm ép nước S_{dd1} , %: 36,69; Độ bão hòa dầu dư sau bơm ép polyme S_{dd2} , %: 32,0.

4. Kết luận

- Đã chế tạo được polyme ưa-kỵ nước bằng phương pháp trao đổi muối của HPAM đã được hoạt hoá với lượng thiếu: muối amino bậc 4: N-lauryl-N,N-dimetyl-N-benzyl-amoni clorit, được khảo sát trên cơ sở các kết quả đo FT-IR, TG;

- Đã lựa chọn tỷ lệ thành phần tối ưu của nhóm kỵ nước/PAM trong khoảng 0,1-0,6 mol% để tạo ra hệ polyme HAP-2S với nồng độ từ 2000-5000ppm vừa tan trong nước, vừa tan một phần trong dầu, có độ nhớt phù hợp với dầu tầng Miocene hạ của mỏ Bạch Hổ (2-5 cP);
- Đã khảo sát khả năng chịu nhiệt của HAP-2S, thấy rằng hệ polyme này có khả năng chịu được nhiệt độ từ 110°C đến 127,99°C;
- Đã thử nghiệm trên mẫu lõi BH-8 tại vỉa của mỏ Bạch Hổ thuộc LD Vietsovpetro, kết quả cho thấy: hệ số đẩy dầu tuyệt đối của polyme so với nước bơm ép, gia tăng từ 6,2% (với mẫu Vp = 0,5 PV) đến 8,8% (với mẫu Vp = 1 PV).

Tài liệu tham khảo

- Glass JE., 1999. *Associative polimes in aqueous media*, ACS Symposium Series 753. Washington, DC: American Chemical Society.
- Glass JE., 1996. *Hydrophilic polimes: performance with environmental acceptability*, Advances in Chemistry Series 248. Washington, DC: American Chemical Society, 1996.
- Glass JE., 1989. *Polimes in aqueous solution: performance through association*, Advances in Chemistry Series 223. Washington, DC: American Chemical Society.
- Glass JE., 1986. *Water-soluble polimes: beauty with performance*, Advances in Chemistry Series 213. Washington, DC: American Chemical Society.
- Nguyễn Hữu Trung và nnk, 1996 “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.
- 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, 2018. Đánh giá khả năng và xây dựng kế hoạch thử nghiệm bơm ép polime cho tầng Miocene dưới mỏ Bạch Hổ nhằm nâng cao hệ số thu hồi dầu, *Tạp chí Dầu khí*, Số 8, trang 44 - 52.
- Schulz DN, 1991. *Glass JE. Polimes as rheology modifiers*, ACS Symposium Series 462. Washington, DC: American Chemical Society.

ABSTRACT

Research on the fabrication of hydrophilic-hydrophobic polymer systems for application in enhancing oil recovery of the lower Miocene layer of Vietnam

Nguyen Van Canh^{1,*}, Cong Ngoc Thang², Nguyen Tran Hung¹

¹*Institute of Chemistry and Materials, Institute of Military Science and Technology*

²*Hanoi University of Mining and Geology*

The chemical system based on hydrophilic-hydrophobic polymer (HAP-Hydroforbically Associating polyacrylamide) is both soluble in water and partially soluble in oil. This chemical system has the ability to limit the adsorption of chemicals on the surface of the reservoir rock and release a large amount of oil on the surface of the reservoir rock, helping to increase the sweep coefficient, create an oil-push profile, thereby increasing the oil recovery coefficient, because they have the ability to reduce the rheology in the seawater solution. The enhanced oil recovery of HAP is due to the effect of turbulence in the fluid at the injection wells, creating a physical elastic effect, caused by molecules and creating the association of oil-loving hydrocarbons during the flow in the reservoir environment. The chemical system is applied to the injection of the lower Miocene layer of Vietnam, because the temperature in the lower Miocene layer is less than 130°C, the viscosity of oil in this layer is less than 5cP. There are 2 methods for preparing Hydroforbically Associating Polyacrylamide: Method 1: partially hydrolyzed polyacrylamide (Hydrolyzed Polyacrylamide - HPAM), which is attached with a hydrophobic group by the alkylation mechanism using a catalyst and Method 2: performing a salt exchange reaction of activated HPAM with a deficient amount of quaternary amino salt. In this paper, the authors present Method 2. The results show that the absolute oil displacement coefficient of the polymer compared to the injected water increased from 6.2% (with sample Vp = 0.5 PV) to 8.8% (with sample Vp = 1 PV).

Keywords: hydrophilic-hydrophobic polymer; enhanced oil recovery; HPAM; HAP