

NGHIÊN CỨU ỨNG DỤNG MỘT SỐ HỢP CHẤT POLYME TRONG KHAI THÁC, VẬN CHUYỂN DẦU KHÍ

Nguyễn Phương Tùng, Nguyễn Thị Phương Phong, Phạm Việt Hùng
Phân viện Khoa học Vật liệu tại TP Hồ Chí Minh-TT KHTN và CNQG

Abstract

The results of investigation on some polymer system application in the field of Vietnam high paraffin content crude oil production and transportation were discussed. The authors have found good pour point depressants based on ethylvinylacetate copolymers. The mechanism of crude oil pour point decreasing was studied and proved using Scanning Electronic Microscopy (SEM).

Base on modified polyacrylamide good combinations of gelants and organic crosslinkers were found. The testing results have showed their possibility for using in gel technology for water shutoff in White Tiger high temperature fractured granite basement reservoirs.

I. Đặt vấn đề

Khai thác dầu khí là một ngành công nghiệp có đóng góp rất quan trọng cho sự phát triển kinh tế ở Việt Nam nên việc nâng cao hiệu suất quá trình khai thác và vận chuyển dầu luôn luôn được sự quan tâm của các nhà khoa học và công nghệ trong lĩnh vực dầu khí. Dầu thô Việt Nam là loại dầu có hàm lượng paraffin cao, được khai thác ngoài thềm lục địa và phần lớn trữ lượng nằm trong tầng đá móng granit nứt nẻ có độ sâu lớn và nhiệt độ cao. Để nâng cao hiệu suất khai thác và vận chuyển dầu thô, nhiều phương pháp được áp dụng, trong đó, việc dùng các chất phụ gia để giảm điểm đông, cải thiện tính lưu biến và dùng các nút hóa học (gel) bịt các khe nứt lớn để cải thiện hệ số quét là kinh tế, phù hợp với các điều kiện của các mỏ dầu nước ta hơn cả. Trong hợp phần các hóa chất sử dụng cho các mục đích trên, các hợp chất polyme không chỉ chiếm một phần quan trọng về số lượng mà còn góp phần quyết định những hiệu quả mong muốn. Tuy việc, tìm kiếm những polyme phù hợp cho việc phối trộn các chất phụ gia hạ điểm đông và các chất dùng trong công nghệ gel tăng cường khai thác dầu cho các điều kiện mỏ của Việt Nam rất khó khăn, tốn kém. Các tác giả đã mạnh dạn thực hiện hướng nghiên cứu này với mong muốn không chỉ đóng góp vào lĩnh vực nghiên cứu dầu thô nhiều paraffin của Việt Nam mà còn để đưa ra một quy trình công nghệ phù hợp nhằm tạo ra một số sản phẩm có giá trị gia tăng cao phục vụ công nghiệp khai thác và vận chuyển dầu khí.

II. Polyme trong phụ gia giảm điểm đông, cải thiện tính lưu biến của dầu paraffin

Theo một số nhà nghiên cứu^[1-4], các chất phụ gia giảm điểm đông, cải thiện tính lưu biến của dầu thô được chia thành 3 nhóm khác nhau dựa theo các gốc hoạt động trong mạch của các chất phụ gia:

- Nhóm A : R-Br, R-SH, R-COOCH₃ (R: gốc Alkyl)
- Nhóm B : R₁R₂NH (R₁ và R₂ là gốc Alkyl)
- Nhóm C : EVA (Copolyme ethylvinylacetat)

Sự tương tác của các phụ gia và các phân tử paraffin xảy ra trong suốt quá trình giảm điểm đông. Các phụ gia có khả năng thay đổi trạng thái kết tinh của các phân tử paraffin, thay đổi hướng của các mạch thẳng và ngăn chặn, ức chế sự tạo thành cấu trúc tinh thể của paraffin trong suốt quá trình dầu thô bị làm lạnh.

Một vài quan điểm về cơ chế giảm điểm đông đã được thảo luận, đó là cơ chế hấp phụ trên bề mặt tinh thể paraffin và cơ chế đông kết tinh.

Những nghiên cứu về biến tính hình thái của paraffin trong trường hợp xử lý với các nhóm phụ gia kể trên đã được J.C. Petinelli và cộng sự^[5] thực hiện. Dựa trên các kết quả thực nghiệm, các tác giả cho thấy: Các chất phụ gia thuộc nhóm A có độ dài mạch và cấu trúc lý hóa tương tự như những hợp chất n-paraffin (có thêm nhóm định chức nằm ở cuối mạch như R-Br, R-SH, R-COOCH₃) không làm thay đổi đáng kể bề mặt tinh thể nên không

ảnh hưởng hoặc ảnh hưởng rất ít đến quá trình kết tinh của tinh thể paraffin. Các chất phụ gia thuộc nhóm B thường tạo ra tinh thể hình oval, điều này cũng nói lên được sự thay đổi tính chất lưu biến của dầu. Có trường hợp kết tinh ở dạng hình kim lớn hơn, dày hơn và thưa hơn so với trường hợp không xử lý phụ gia. Với sự hiện diện của nhóm phụ gia C (các hợp chất copolymer etylvinylacetat), sự biến tính bề mặt tinh thể n-paraffin xảy ra rất mãnh liệt và hiệu quả. Hình thái tinh thể trong trường hợp này không rõ ràng nhưng kích thước tinh thể rất nhỏ, ảnh hưởng mạnh đến quá trình kết tinh và tính chất lưu biến của dung dịch. Các tác giả cho rằng yếu tố hấp phụ trên bề mặt tinh thể paraffin là quan trọng, phụ gia nào có khả năng hấp phụ bề mặt mạnh nhất sẽ có khả năng biến tính tinh thể paraffin tốt nhất.

Rất nhiều tác giả đồng ý^[6] với những kết quả trên, cho rằng hầu hết những phụ gia giảm điểm đông hiệu quả là những hợp chất copolymer có trọng lượng phân tử cao. Các tác giả giới thiệu một số tác dụng của các copolymer khác như copolymer C₁₈-C₂₂ methaacrylat, copolymer maleic anhydrit. Nhưng theo quan điểm của họ, quá trình đồng kết tinh, xen cài giữa các phân tử copolymer và các phân tử paraffin quan trọng hơn. Chiều hướng và trạng thái kết tinh của paraffin thay đổi, và dẫn đến làm giảm điểm đông đặc của dầu. Một cơ chế gọi là hiệu ứng cản trở không gian cũng đã được A.J Son và cs^[7] đề nghị. Theo cơ chế này, các phân tử chất phụ gia sẽ kết dính trên mạng tinh thể paraffin tạo thành một hiệu ứng không gian, nhốt các phân tử paraffin, ngăn cản và trì hoãn sự kết tinh vì các phân tử paraffin này muốn tách ra khỏi mạng không gian cần phải có một năng lượng đủ lớn. Chính vì thế, điểm đông của paraffin sẽ giảm khi có sự hiện diện của các chất phụ gia.

1. Kết quả về độ giảm điểm đông của dầu thô Rồng và Bạch Hổ:

Chúng tôi sử dụng copolymer etylvinylacetat PPD1 và PPD2 với PPD1 có mạch dài hơn và số nhóm chức vinylacetat thấp hơn PPD2. Khảo sát tác dụng của chúng trên 2 loại dầu thô tiêu biểu Bạch Hổ và Rồng. Theo các kết quả thu được, độ giảm điểm đông cao nhất đối với dầu Bạch Hổ (10 °C) khi xử lý chất phụ gia PPD1 tại nồng độ 700 ppm. Trong khi đó, phụ gia PPD2 tỏ ra rất hiệu quả đối với dầu Rồng khi xử lý tại nồng độ 700 ppm.

Phụ gia PPD1 có tác động hạ điểm đông trên dầu thô Bạch Hổ tương đối tốt hơn. Trong dầu thô Bạch Hổ, tổng hàm lượng nhựa và asphalten rất thấp và khả năng hấp phụ trên bề mặt tinh thể paraffin kém, các tinh thể paraffin đa phần tồn tại ở trạng thái tự do và theo chúng tôi, cơ chế đồng kết tinh được xem là chủ đạo. Hợp chất copolymer PPD1 có mạch dài và có số nhóm định chức vinyl acetat thấp nên phù hợp với cơ chế đồng kết tinh. Những chất này sẽ xen cài dễ dàng vào mạng tinh thể paraffin, thay đổi hướng kết tinh cũng như hình thái cấu trúc các tinh thể paraffin và do đó tương đối có hiệu quả đối với dầu Bạch Hổ nhiều paraffin.

Ngược lại, so với dầu Bạch Hổ, dầu Rồng có hàm lượng nhựa và asphalten tương đối khá cao nên khả năng hấp phụ trên bề mặt tinh thể paraffin tương đối mạnh. Các tinh thể paraffin không ở dạng tự do mà được bao quanh bởi các hợp chất nhựa và asphalten. Sự phát triển mầm kết tinh theo cơ chế hấp phụ trên bề mặt tinh thể paraffin được xem là chính yếu hơn so với cơ chế đồng kết tinh. Như vậy, phụ gia nào có khả năng cạnh tranh bề mặt với các phân tử nhựa và asphalten sẽ tác động tốt trên việc tạo mầm tinh thể mới, thay đổi hình thái cấu trúc tinh thể, và đem đến hiệu quả giảm điểm đông tốt. Phụ gia PPD2 có cấu trúc mạch cacbon ngắn đồng thời số nhóm vinylacetat khá cao sẽ có khả năng cạnh tranh với các phân tử nhựa và asphalten chiếm lấy một bề mặt tinh thể tốt hơn so với PPD1 và như vậy sẽ có tác động tốt trên việc hạ điểm đông của dầu Rồng.

2. Nghiên cứu hình thái cấu trúc và kích thước của các tinh thể paraffin trên kính hiển vi điện tử quét.

Hình thái cấu trúc và kích thước của các tinh thể paraffin giải thích phần nào nhiệt độ đông đặc của dầu thô. Những tinh thể paraffin của dầu Bạch Hổ có nhiệt độ đông đặc

cao, dưới SEM, có hình phiến lá mỏng, kích thước lớn vào khoảng $30\mu\text{m}$. Các tinh thể paraffin trong dầu Róng có hình đĩa tròn với kích thước nhỏ hơn, sự phân bố tương đối rời rạc, nên có nhiệt độ đông đặc thấp hơn so với dầu Bạch Hồ. Điều này chứng tỏ sự hiện diện của những hợp chất nhựa và asphalten có trong dầu Róng RPI là những chất ức chế tự nhiên, có khả năng bao quanh những tinh thể paraffin, ngăn cản chúng kết tụ lại với nhau. Bất kỳ biện pháp xử lý nào tách loại nhựa và paraffin đều dẫn đến việc gia tăng nhiệt độ đông đặc. Qua các ảnh SEM cho thấy sự hiện diện của chất phụ gia làm cho các tinh thể trong 2 mẫu dầu đều kết thành đám nhỏ và rời rạc (khoảng từ $2-3\mu\text{m}$) dễ dàng di chuyển trong dòng dầu. Các chất phụ gia đã ức chế sự phát triển tinh thể, làm hạ điểm đông của dầu và hạn chế sự lắng đọng paraffin, cải thiện tính lưu biến của dầu.

Bên cạnh việc phối trộn và thử nghiệm hiệu quả của các chất phụ gia thu được theo phương pháp "thử và sai" cổ điển, phương pháp tối ưu hóa các kết quả thực nghiệm "Simplex N2" cũng đã được áp dụng và cho các kết quả rất khả quan. Các thông tin về vấn đề này sẽ được công bố trong thời gian tới.

III. Các hợp chất polyme phục vụ cho công nghệ tăng cường thu hồi dầu

Như chúng ta đã biết, trong các giếng khai thác dầu, sau một thời gian dầu tự phun, áp suất vỉa giảm dần dần đến phải áp dụng các biện pháp cần thiết để gia tăng hiệu quả khai thác. Trong nhiều phương pháp nâng cao hệ số thu hồi dầu, phương pháp bơm ép nước để duy trì áp suất vỉa là phổ biến nhất. Tuy nhiên, sau một thời gian bơm ép nước thường dẫn tới tình trạng ngập nước trong các giếng khai thác, ảnh hưởng rất lớn đến hiệu quả khai thác dầu. Trung bình trên thế giới, cứ khoảng 3 thùng nước đi kèm 1 thùng dầu khai thác được, trong khi ở Mỹ lượng nước khai thác lên đến hơn 7 thùng nước cho mỗi thùng dầu. Chi phí cho việc xử lý lượng nước này ước tính từ 5-10 tỉ USD đối với nước Mỹ và khoảng 40 tỉ USD trên toàn thế giới^[9]. Khi giếng ngập nước do bơm ép, để tiếp tục khai thác, nếu không bịt được các khoảng ngập nước, người ta phải khoan các giếng nghiêng mới và chi phí cho khoan một giếng như vậy tốn đến gần 1 triệu USD. Trong các giếng bị ngập nước, lượng dầu khai thác được trong thời gian sau khi nước bắt đầu xuất hiện chiếm tỷ lệ rất thấp so với tổng sản lượng dầu khai thác của giếng. Sản lượng thu hồi trong giai đoạn khai thác có nước thường nhỏ hơn 20% tổng sản lượng dầu của giếng đó^[9]. Người ta đã tính rằng, chỉ cần nâng cao hệ số thu hồi dầu thêm 1-2% thì đã thu được một lượng dầu bằng lượng khai thác từ một mỏ lớn mới. Vì vậy, đi đôi với phương pháp bơm ép nước, người ta thường áp dụng những biện pháp nhằm tăng cường hệ số quét của nước hoặc thay đổi tỷ lệ dầu/nước.

Do đặc điểm địa vật lý của mỏ Bạch Hồ là nhiệt độ cao, đá granit nứt nẻ có độ bất đồng nhất cao nên hiện tượng ngập nước ở các giếng khai thác thuộc tầng móng, cho đến nay, được cho là do nước bơm ép đi theo các khe nứt lớn từ giếng bơm ép xuyên qua vỉa đến giếng khai thác. Vì vậy, phương pháp tốt nhất để tăng hệ số thu hồi dầu là tăng hệ số quét của nước bơm ép bằng cách đóng các khe nứt lớn trong đường truyền dẫn nước bằng các nút hóa học^[10]. Xuất phát từ những yêu cầu trên, chúng tôi đã nghiên cứu lựa chọn các hệ gel polyacrylamit phù hợp với các điều kiện khắc nghiệt của tầng móng mỏ Bạch Hồ, có khả năng bịt một cách chọn lọc các khoảng ngập nước trong giếng khai thác và các khe nứt lớn, làm tăng hệ số quét của nước, tăng hệ số thu hồi dầu.

Gel polyacrylamit là loại gel gốc nước do có nhóm phân cực mạnh (nhóm amit) được hình thành từ polyacrylamit (nồng độ khoảng 1-3%) và các chất tạo nối để tạo thành cấu trúc ba chiều. Tùy thuộc loại (ion hay nonion), độ thủy phân (1-35%) và trọng lượng phân tử (vài trăm ngàn đến vài chục triệu đvc) của polyacrylamit mà ta có các loại gel với những tính chất khác nhau. Tuy nhiên, yếu tố quyết định tính chất của gel polyacrylamit là chất tạo nối (crosslinking agent). Các chất tạo nối được sử dụng phổ biến là các ion đa hóa trị (chất tạo nối vô cơ) và các chất trên cơ sở phản ứng đóng trùng hợp phenol-formaldehyt (chất tạo nối hữu cơ).

1. Các chất tạo nối

a/ Chất tạo nối vô cơ

Ion kim loại được sử dụng làm chất tạo nối nhiều là Cr^{3+} do khả năng tạo phức của nó^[12]. Trong dung dịch, Cr^{3+} tồn tại dưới dạng phức $Cr(L)_n$ với $n = 3-6$. L (ligand) là các chất có cặp điện tử tự do có khả năng tạo liên kết cho - nhận với ion Cr^{3+} .

Do polyacrylamit có nhiều nhóm amit ($-CONH_2$) nên nó có thể tham gia tạo phức với nhiều ion Cr^{3+} khác nhau để tạo cấu trúc không gian 2-3 chiều. Thời gian gel hóa phụ thuộc vào phản ứng trao đổi ligand. Để đó, người ta có thể điều chỉnh thời gian gel hóa bằng cách thay đổi các ligand L trong phức ban đầu của ion Cr^{3+} ($Cr(L)_n$). Các chất thường được dùng để làm chậm quá trình gel hóa là H_2O , acetat, glycolat, salicylat, bipyridin, malonat (thời gian gel hóa tăng từ trái sang phải).

b/ Chất tạo nối hữu cơ

Các chất tạo nối hữu cơ được sử dụng đầu tiên là phenol và formaldehit trên cơ sở phản ứng đóng trùng hợp để tạo cấu trúc không gian 3 chiều^[13]. Tuy nhiên, phenol và formaldehit có độc tính cao, nên sau này, người ta thường dùng các dẫn suất của chúng.

2. Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hình thành và sử dụng gel.

Để có thể áp dụng thành công công nghệ gel trong xử lý giếng thì thời gian gel hóa và độ bền của gel là những yếu tố quyết định cần phải được kiểm soát. Đây là vấn đề tương đối phức tạp vì thời gian gel hóa và độ bền của gel phụ thuộc vào rất nhiều yếu tố khác nhau như: nhiệt độ, độ pH, độ muối, trọng lượng phân tử - độ thủy phân - nồng độ polyacrylamit, chất tạo nối và nồng độ chất tạo nối.

3. Những ưu điểm khi áp dụng hệ gel polyacrylamit

Theo kết quả nhiều năm sử dụng gel polyacrylamit để gia tăng hệ số thu hồi dầu người ta đã nhận thấy những ưu điểm của chúng như sau^[14]

- + áp dụng được cả trong giếng bơm ép nước và giếng khai thác
- + áp dụng được trong các giếng đá móng và nứt nẻ
- + áp dụng được trong các vỉa vô cơ và tất cả các loại đá
- + áp dụng được trong nhiều giếng ngập nước và các loại dung dịch dùng để đóng giếng
- + không bị ảnh hưởng bởi các giếng khác cũng như là môi trường trong vỉa (H_2S , các dung dịch thử nghiệm, các muối vô cơ, khoáng)
- + có thể dễ dàng thay đổi công thức gel để phù hợp với yêu cầu thực tế.
- + áp dụng được trong một khoảng pH rộng (2.0 — 12.5), có thể sử dụng cùng với quá trình bơm ép CO_2 .
- + không bị ảnh hưởng bởi quá trình bơm ép theo chu kỳ với các loại dung dịch khác nhau
- + trạng thái của gel có thể thay đổi trong một khoảng rất rộng (từ dạng chảy được cho tới dạng cứng như cao su) tùy theo mục đích và đối tượng xử lý.
- + có thể dự đoán và kiểm soát thời gian gel hóa trong một khoảng nhiệt độ rộng.
- + tạo được các loại gel bền vững trong một khoảng nhiệt độ rất rộng (từ 0-200°C)
- + nguyên liệu là những hóa chất thương mại tương đối rẻ và an toàn với môi trường.

1. Các kết quả thử nghiệm gel polyacrylamit cho điều kiện nhiệt độ cao

Chúng tôi đã tiến hành thử nghiệm với các hệ polyacrylamit khác nhau và các hỗn hợp tạo nối khác nhau^[15]. Theo các kết quả thu được qua phương pháp "bottle test", chúng tôi nhận thấy hệ polyacrylamit với các chất tạo nối vô cơ trên cơ sở ion Cr^{3+} và các phụ gia làm chậm quá trình gel hóa đã không tạo được gel phù hợp với các điều kiện đặc thù của vỉa đá móng granit nứt nẻ như ở mỏ Bạch Hổ, cho dù đây là hệ dung dịch gel được sử dụng rất phổ biến trên thế giới. Các thử nghiệm với hệ polyacrylamit biến tính và các chất tạo nối hữu cơ là các tiền chất của phenol-phomaldehyt đã cho phép chúng tôi lựa chọn lược công thức tạo gel bền vững trong thời gian dài (trên 3 tháng) ở nhiệt độ cao (135-145°C). Đây là nhiệt độ tương tự như trong vỉa móng của mỏ Bạch Hổ. Sau thử nghiệm