

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO HỆ VI NHŨ TƯƠNG ÁP DỤNG TRONG XỬ LÝ VÙNG CẬN ĐÁY GIẾNG VĨA CÁT KẾT

TS. Nguyễn Văn Ngo, KS. Phan Văn Minh

ThS. Đỗ Thành Trung, ThS. Lê Văn Công

Trung tâm Nghiên cứu ứng dụng và Dịch vụ kỹ thuật

Tổng công ty Dung dịch khoan và Hóa phẩm Dầu khí – CTCP

Tóm tắt

Việc xử lý vùng cận đáy giếng tại mỏ Bạch Hổ và Rồng của Liên doanh Việt - Nga „Vietsovpetro“ ngày càng trở nên khó khăn hơn do mỏ đã bước vào giai đoạn khai thác cuối, vùng cận đáy giếng bị nhiễm bẩn bởi sự lắng đọng vô cơ, hữu cơ, nhũ tương dầu - nước... Những năm gần đây, nhiều công ty dầu khí trên thế giới đã nghiên cứu, áp dụng hệ vi nhũ tương trên cơ sở dầu, nước, chất hoạt động bề mặt và các phụ gia để xử lý nhiễm bẩn vùng cận đáy giếng, đặc biệt là nhiễm bẩn do lắng đọng hữu cơ, nhũ tương dầu - nước, các cụm nước. Trong nghiên cứu này, nhóm tác giả đã thiết lập được hệ vi nhũ tương trên cơ sở chất hoạt động bề mặt anionic, dầu, nước, dung môi đồng hòa tan; đồng thời nghiên cứu, đánh giá một số tính chất của hệ vi nhũ tương nhằm ứng dụng trong xử lý vùng cận đáy giếng, tăng cường thu hồi dầu.

1. Giới thiệu

Trong thời gian qua, Vietsovpetro đã áp dụng nhiều công nghệ để xử lý vùng cận đáy giếng và tăng cường thu hồi dầu như: xử lý bằng nhũ tương acid, công nghệ hóa nhiệt, bọt acid... [1]. Ngoài các dạng nhiễm bẩn vô cơ và hữu cơ có thể xử lý bằng các phương pháp trên, thì tại một số giếng của Vietsovpetro đã xuất hiện nhiều dạng nhiễm bẩn khác như: nhũ tương dầu trong nước, nhũ tương nước trong dầu, các cụm nước tích tụ trong mao quản vùng cận đáy giếng và vùng sâu hơn trong vỉa. Khi tiếp xúc với nước bơm ép, các chất hữu cơ (chủ yếu là chất hoạt động bề mặt có sẵn trong dầu) tan vào trong nước và dầu càng trở nên mất cân bằng làm tăng hiện tượng lắng đọng asphaltene, nhựa, tạo nhũ tương dầu nước, gây nhiễm bẩn vỉa và vùng cận đáy giếng. Tích tụ cụm nước tại những khối mao quản nhỏ vùng cận đáy giếng cũng gia tăng khi nước bơm ép đồng hành với dầu đã được giàu thêm các chất hoạt động bề mặt. Hiện tượng tạo lười nước trong các giếng khai thác khiến tỷ lệ nước trong dầu tăng đột biến hoặc biến thiên mạnh theo thời gian ngày càng phổ biến tại các giếng khai thác mỏ Bạch Hổ. Thực trạng trên đòi hỏi cần phải nghiên cứu và áp dụng những giải pháp mới, hiệu quả hơn để xử lý vùng cận đáy giếng. Một trong những giải pháp đã được một số công ty dầu khí trên thế giới nghiên cứu, áp dụng là sử dụng hệ vi nhũ tương trên cơ sở chất hoạt động bề mặt, dầu, nước và một số thành phần khác [2 - 5].

Về bản chất, vi nhũ tương là một hệ phân tán, trong suốt, ổn định nhiệt động học, có kích thước hạt cỡ nano. Thành phần chủ yếu của vi nhũ tương thường là nước, dầu, chất hoạt động bề mặt. Tuy nhiên, trong một số trường hợp có thể có sự tham gia của dung môi đồng hòa tan hay các chất điện ly... [2, 6]. Với các đặc điểm trên, vi nhũ tương có thể xâm nhập vào vùng vỉa mà các dung dịch acid khác không thể xâm nhập; có thể phá được các cụm nhiễm bẩn từ cả nhũ tương dầu trong nước, nhũ tương nước trong dầu, các cụm nước và hòa tan lắng đọng từ asphaltene, nhựa. Vi nhũ tương làm tăng tính thấm ướt nước của bề mặt mao quản đá vỉa, tạo điều kiện cho dung dịch xử lý hòa tan xâm nhập và mở rộng bề mặt không gian rỗng, làm tăng tính thấm đá vỉa vùng cận đáy giếng. Khi vi nhũ tương vào sâu trong vỉa, còn có thể dập được các lười nước đang hướng về giếng khai thác.

Trong bài viết này, nhóm tác giả nghiên cứu thiết lập và đánh giá một số tính chất của hệ vi nhũ tương để ứng dụng cho xử lý nhiễm bẩn vùng cận đáy giếng.

2. Thực nghiệm

2.1. Hóa chất

Các hóa chất được sử dụng để pha chế hệ vi nhũ tương gồm:

- Chất hoạt động bề mặt anionic thuộc họ sulfonate;
- Dầu hỏa được sử dụng làm pha dầu, các dung môi đồng hòa tan dùng trong nghiên cứu là các dung

môi chuyên dụng DMC-DM1, DMC-DM2 có thành phần chính là các rượu no, đơn chức mạch ngắn và các dung môi chuyên dụng DMC-DM3, DMC-DM4 là các rượu no, đa chức;

- Nước biển (lấy từ tỉnh Bà Rịa - Vũng Tàu), dung dịch nước muối NaCl để đánh giá các tính chất của hệ vi nhũ tương.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

Giản đồ 3 cấu tử của hệ vi nhũ tương được xây dựng bằng phương pháp chuẩn độ. Cho hỗn hợp nước và chất hoạt động bề mặt (với khối lượng và tỷ lệ xác định trước) vào cốc khuấy. Đặt cốc lên trên máy khuấy từ, tốc độ 100 - 200 vòng/phút. Sau đó, bổ sung từ từ pha dầu vào đến khi hỗn hợp chuyển từ màu trắng sữa sang trong suốt. Ghi lại thành phần hỗn hợp tại điểm này - điểm đầu tiên tạo ra hệ vi nhũ tương. Tiếp tục bổ sung lượng dầu vào và khuấy đến khi hệ chuyển từ trong suốt sang màu trắng đục (ghi lại tổng khối lượng dầu đã cho vào hệ). Tại điểm này, hệ vi nhũ tương đã bị phá vỡ.

Xác định kích thước hạt của hệ vi nhũ tương được thực hiện trên thiết bị The Zetasizer Nano ZS. Đánh giá sức căng bề mặt trên ranh giới 2 pha vi nhũ tương và dầu thô được tiến hành trên thiết bị Tensiometer Sigma 701 (Mỹ).

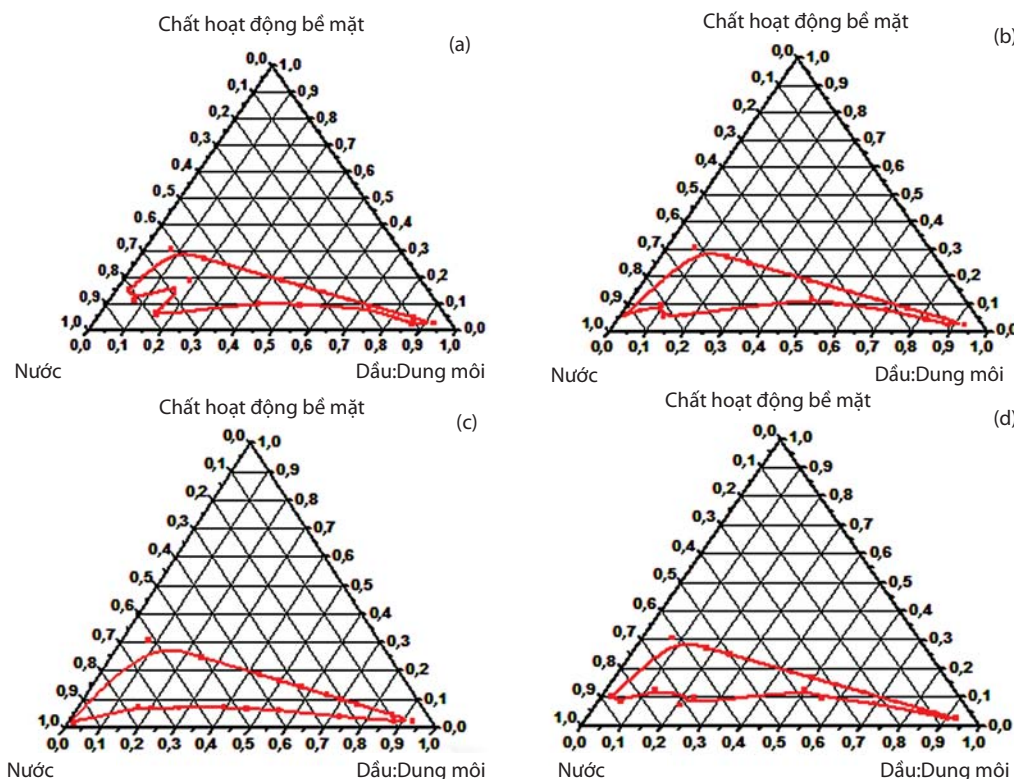
3. Kết quả nghiên cứu và thảo luận

3.1. Nghiên cứu thiết lập hệ vi nhũ tương

Bước đầu, nhóm tác giả thực hiện thí nghiệm thiết lập hệ vi nhũ tương trên cơ sở 3 thành phần: chất hoạt động bề mặt, nước cất và dầu hỏa. Tuy nhiên, kết quả thí nghiệm cho thấy không tạo ra được hệ vi nhũ tương. Tiếp theo, nhóm tác giả tiến hành các thí nghiệm thăm dò bằng cách bổ sung thêm dung môi đồng hòa tan chuyên dụng (như DMC-DM1, DMC-DM2, DMC-DM3, DMC-DM4) vào 3 thành phần trên và thu được kết quả khả quan. Trong các phần nghiên cứu tiếp theo, nhóm tác giả đã sử dụng 4 thành phần (chất hoạt động bề mặt, nước cất, dầu hỏa và dung môi đồng hòa tan) để thiết lập hệ vi nhũ tương. Để đơn giản hóa trong việc xây dựng giản đồ 3 cấu tử của hệ vi nhũ tương, nhóm tác giả gộp 2 thành phần dầu hỏa và dung môi đồng hòa tan thành pha dầu với tỷ lệ khối lượng dầu hỏa/dung môi đồng hòa tan trong pha dầu là 1:1.

Hình 1 thể hiện sự ảnh hưởng của các dung môi đồng hòa tan khác nhau đến sự hình thành hệ vi nhũ tương được nhóm tác giả nghiên cứu bằng việc thiết lập giản đồ 3 cấu tử.

Kết quả Hình 1 cho thấy, vùng tạo hệ vi nhũ tương là vùng giới hạn bởi đường cong bên trong giản đồ 3 cấu tử. Sự có mặt của dung môi đồng hòa tan đã làm tăng khả năng phân tán của các pha, giúp ổn định pha. Dung môi đồng hòa tan tối ưu để tạo vi nhũ tương là dung môi có khả năng kết hợp với các thành phần của hệ sao cho hệ vi nhũ tương được tạo ra trong một khoảng rộng và được mở rộng cả về hai phía (phía pha dầu và pha nước). Theo nghiên cứu, dung môi đồng hòa tan tối ưu là DMC-DM3 (Hình 1c). Trong các nghiên cứu tiếp theo, nhóm tác giả sẽ sử dụng hệ vi nhũ tương trên cơ sở chất hoạt động bề mặt/nước cất/Kerosene/DMC-DM3.



Hình 1. Giản đồ 3 cấu tử của hệ vi nhũ tương trên cơ sở chất hoạt động bề mặt, nước cất và pha dầu (O:DM). Trong pha dầu sử dụng các dung môi đồng hòa tan khác nhau: DMC-DM1 (a), DMC-DM2 (b), DMC-DM3 (c), DMC-DM4 (d)

3.2. Nghiên cứu đánh giá các tính chất của hệ vi nhũ tương

3.2.1. Xác định kích thước hạt và giá trị sức căng bề mặt trên ranh giới với dầu thô của hệ vi nhũ tương

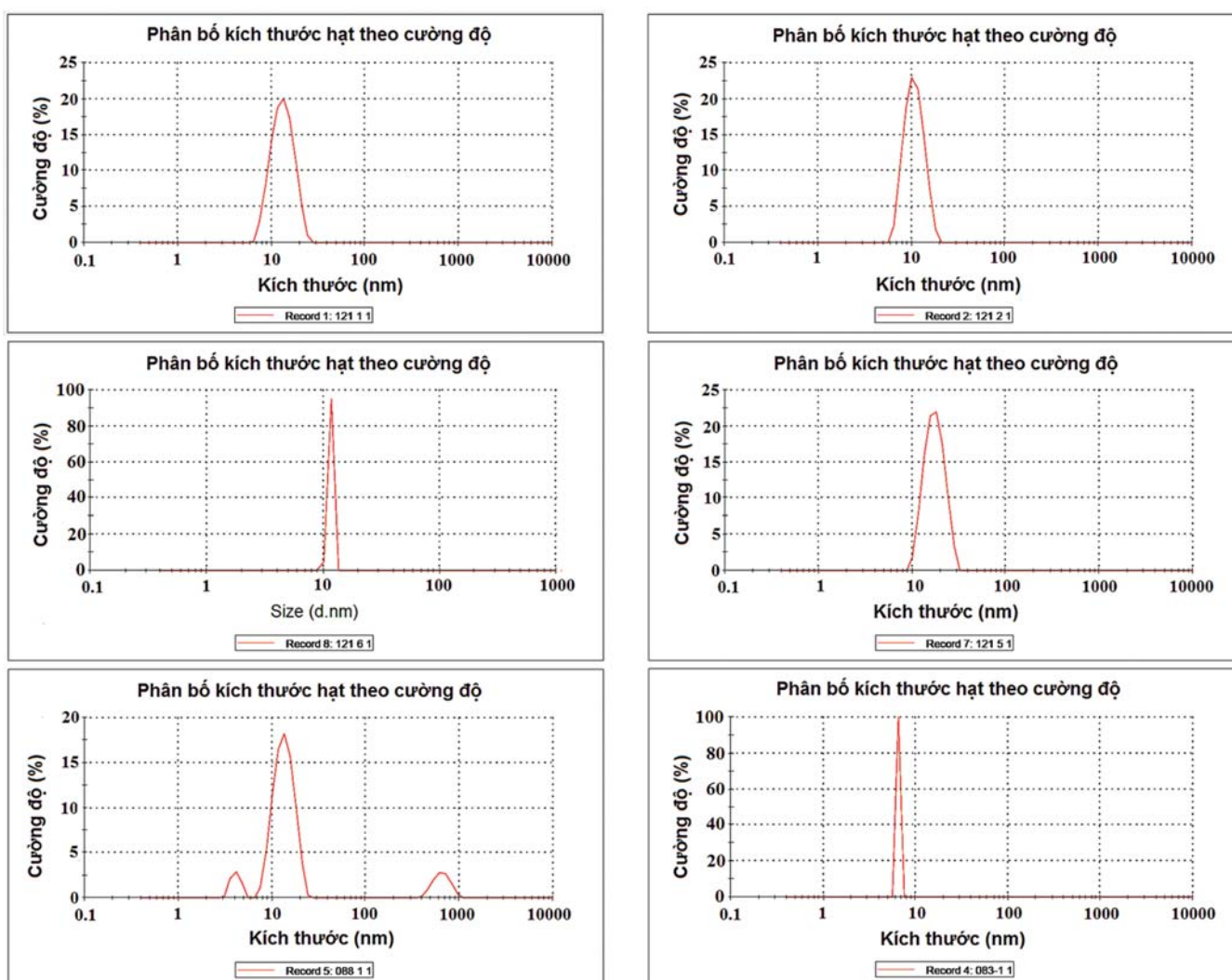
Xác định kích thước hạt của hệ vi nhũ tương được thực hiện trên thiết bị The Zetasizer Nano ZS. Trên giản đồ 3 cấu tử chọn 6 điểm có thành phần các cấu tử khác nhau,

nằm phân bố trên giản đồ. Thành phần của các hệ vi nhũ tương thể hiện trong Bảng 1.

Kết quả đo kích thước hạt của các hệ vi nhũ tương bằng thiết bị The Zetasizer Nano ZS được biểu diễn bằng đồ thị phân bố kích thước hạt (Hình 2). Theo đó, các mẫu vi nhũ tương đều có các hạt kích thước trung bình cỡ nanomet (6,5 - 17,7nm) và trong mỗi mẫu phần lớn chỉ

Bảng 1. Thành phần các mẫu vi nhũ tương và kết quả xác định kích thước hạt (nm) và giá trị sức căng bề mặt (mN/m) trên ranh giới với dầu thô

TT	Ký hiệu điểm	Thành phần các cấu tử trong hệ vi nhũ tương (% khối lượng)			Kích thước hạt (nm)	Sức căng bề mặt trên ranh giới với dầu thô (mN/m)
		Chất hoạt động bề mặt	Nước	Dầu hỏa/dung môi đồng hòa tan		
1	M1	7,5	20,0	72,5	13,56	0,07
2	M2	7,5	25,0	67,5	10,92	0,09
3	M3	10,0	80,0	10,0	11,62	0,42
4	M4	10,0	40,0	50,0	17,69	0,18
5	M5	15,0	65,0	20,0	13,68	0,79
6	M6	15,0	55,0	30,0	6,50	0,14



Hình 2. Sự phân bố kích thước hạt

chứa một loại hạt (theo kích thước). Điều này hoàn toàn phù hợp với bản chất của hệ vi nhũ tương như nhóm tác giả đã đề cập ở mục 1.

Ngoài ra, hệ vi nhũ tương còn có giá trị sức căng bề mặt trên ranh giới pha với dầu/nước rất thấp. Do đó, có thể sử dụng hệ vi nhũ tương để xử lý vùng cận đáy giếng và tăng cường thu hồi dầu. Kết quả cho thấy giá trị sức căng bề mặt giữa ranh giới 2 pha: vi nhũ tương/dầu thô giảm rất mạnh. So với giá trị sức căng bề mặt nước biển/dầu thô (35mH/m) thì trong trường hợp này sức căng bề mặt đã giảm 44 - 500 lần.

3.2.2. Xác định khả năng tương hợp với môi trường nước muối/nước biển

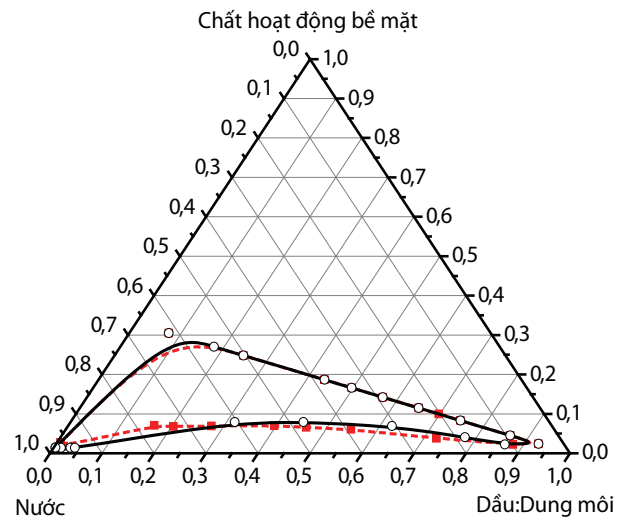
Hệ vi nhũ tương được sử dụng để xử lý vùng cận đáy giếng, tăng cường thu hồi dầu cho các giếng thuộc mỏ Bạch Hổ và Rồng nên cần phải đảm bảo duy trì được các tính chất trong điều kiện vỉa, tức là trong môi trường nước vỉa có thành phần muối khoáng hòa tan khác. Để nghiên cứu sự ảnh hưởng của nước biển đến sự hình thành hệ vi nhũ tương, nhóm tác giả xây dựng giản đồ 3 cấu tử với việc sử dụng pha nước là nước muối 3,5% (Hình 3).

Kết quả Hình 3 cho thấy sự có mặt của NaCl với nồng độ 3,5% không làm thay đổi đáng kể khả năng tạo vi nhũ tương, vùng tạo vi nhũ tương này vẫn giữ không đổi. Trong phần tiếp theo với mục đích đánh giá sự ảnh hưởng của nước biển tự nhiên đến khả năng tạo vi nhũ tương đã tiến hành xây dựng hệ vi nhũ tương của hệ chất hoạt động bề mặt/nước biển/dầu : Dung môi. Trong nước biển tự nhiên ngoài Na^+ , Cl^- còn có các ion khác như Ca^{2+} , Mg^{2+} ... Nước biển lấy từ biển tại Vũng Tàu, nước biển đã được lọc qua giấy lọc trước khi thí nghiệm. Kết quả được thể hiện trong Hình 4.

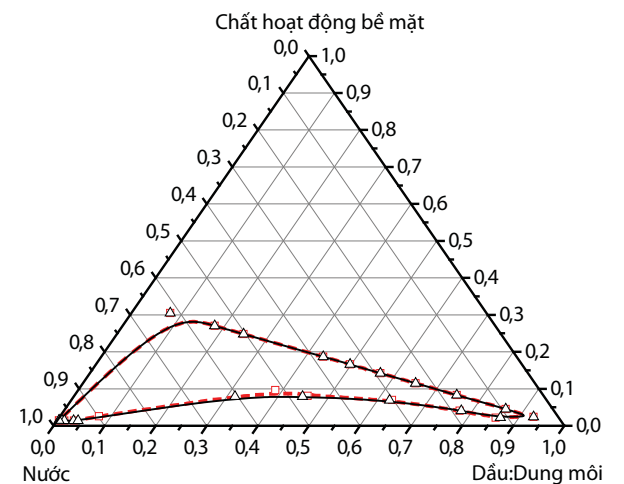
Kết quả thí nghiệm (Hình 4) cho thấy, khả năng tạo hệ vi nhũ tương trong môi trường nước biển và nước muối tương tự nhau, vùng tạo vi nhũ tương trong hai môi trường gần như trùng khớp. Điều này cho thấy khả năng tương thích của hệ vi nhũ tương với môi trường nước biển.

3.2.3. Xác định khả năng bền nhiệt của hệ vi nhũ tương

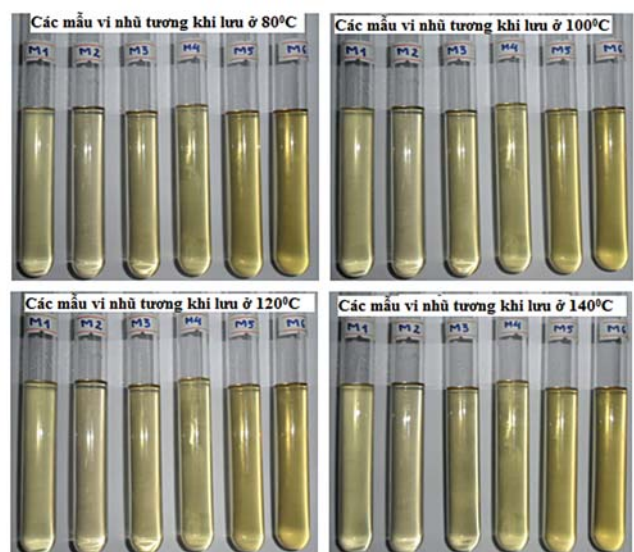
Để xác định độ bền nhũ tương theo nhiệt độ, nhóm tác giả sử dụng 6 mẫu (Bảng 1). Mẫu sau khi pha được ủ tại các nhiệt độ 80°C, 100°C, 120°C, 140°C; tại mỗi điểm nhiệt độ, mẫu được lưu trong 24 giờ. Xác định độ bền của mỗi mẫu tương ứng trong các điều kiện nhiệt độ thông qua quan sát, chụp lại các mẫu sau khi lưu để kiểm tra có hiện tượng tách pha hay không. Kết quả lưu 6 mẫu vi nhũ tương được thể hiện trong Hình 5.



Hình 3. Giản đồ 3 cấu tử của hệ chất hoạt động bề mặt/nước/dầu: dung môi, đường nét liền: hệ vi nhũ tương với pha nước là nước muối 3,5%, đường nét đứt: pha nước là nước cất



Hình 4. Giản đồ 3 cấu tử của hệ chất hoạt động bề mặt/nước/dầu: dung môi, đường nét liền: hệ vi nhũ tương với pha nước là nước muối 3,5%, đường nét đứt: pha nước là nước biển



Hình 5. Hình ảnh các mẫu vi nhũ tương được lưu trong thời gian 24 giờ ở các điều kiện nhiệt độ khác nhau

Hình 5 cho thấy, trong dải nhiệt độ từ 80 - 140°C, các mẫu đều trong suốt và giữ được độ đồng nhất pha, không xảy ra hiện tượng tách pha. Việc lưu mẫu từ nhiệt độ 80, 100, 120, 140°C là kế tiếp và liên tục, cho thấy các mẫu vẫn bền và ổn định khi được lưu trong nhiệt độ cao trong 4 ngày liên tục. Trong công việc xử lý vùng cận đáy giếng, tổng thời gian từ lúc bơm hệ vi nhũ tương đến lúc gọi dòng thường không quá 2 - 3 ngày, mặc dù phụ thuộc vào bản chất và công nghệ sử dụng các loại hóa phẩm. Do đó với khả năng bền nhiệt ở điều kiện nhiệt độ lên tới 120 - 140°C trong 4 ngày sẽ đảm bảo khả năng làm việc của hệ vi nhũ tương trong điều kiện nhiệt độ cao của vỉa.

3.2.4. Đánh giá khả năng dung nạp nước

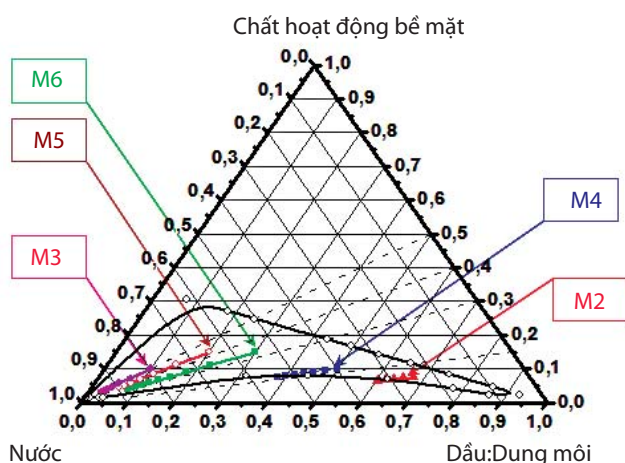
Một trong những nguyên nhân khiến sản lượng khai thác của Vietsovpetro suy giảm trong giai đoạn khai thác cuối là sự gia tăng nhiễm bẩn vùng cận đáy giếng do sự tích tụ các cụm nước trong mao quản, sự gia tăng hình thành lắng đọng hữu cơ và nhũ tương dầu/nước. Vi nhũ tương có giá trị sức căng bề mặt trên ranh giới với dầu rất thấp và tùy theo khả năng dung nạp nước sẽ đi sâu vào các mao quản, hòa tan được các cụm nước bị giữ lại do lực mao quản, từ đó khai thông các kênh dẫn và phục hồi

độ thấm của vùng cận đáy giếng. Vì vậy, nhóm tác giả cho rằng cần thiết phải đánh giá khả năng dung nạp nước của các hệ vi nhũ tương (Bảng 1). Khả năng dung nạp nước tối đa của 6 mẫu (M1 - M6) được xác định bằng cách từ từ bổ sung nước vào mỗi mẫu vi nhũ tương đến khi mẫu vi nhũ tương vẫn còn trong suốt. Hình 6 biểu diễn đường dung nạp nước của các mẫu vi nhũ tương (mẫu M1 do khả năng dung nạp nước kém nên nhóm tác giả không thể hiện trên hình vẽ). Trong đó, điểm đầu của mỗi mẫu là thành phần của mẫu vi nhũ tương như trong Bảng 1, điểm cuối chính là điểm mà tại đó hệ không còn khả năng dung nạp nước nữa, tức là hệ vi nhũ tương chuyển từ màu trong suốt sang màu trắng sữa.

Kết quả Bảng 2 cho thấy, các mẫu M5, M6 có khả năng dung nạp nước tốt (dung nạp thêm 24,6 - 33% nước), sau đó là mẫu M3 (15,2%), M4 (13,8%). Các mẫu M1, M2 có khả năng kém hơn trong việc dung nạp nước. Các đường nét đứt trên Hình 6 là kết quả tính toán khả năng dung nạp nước của hệ vi nhũ tương, khả năng này được giới hạn bởi đoạn đường nét đứt nằm bên trong vùng tạo vi nhũ tương. Các kết quả thí nghiệm (đường nét liền) và tính toán (đường nét đứt) hoàn toàn trùng khớp. Do đó, có thể đánh giá trước khả năng dung nạp nước của hệ vi nhũ tương và lựa chọn được hệ vi nhũ tương có khả năng dung nạp nước như mong muốn.

4. Kết luận

Nhóm tác giả đã thiết lập được hệ vi nhũ tương trên cơ sở chất hoạt động bề mặt anion, nước, dầu và dung môi đồng hòa tan. Kết quả đánh giá các tính chất của hệ vi nhũ tương cho thấy hệ vi nhũ tương là hệ bao gồm các hạt có kích thước từ 6,5 - 17,7nm, có khả năng bền nhiệt trong điều kiện nhiệt độ lên tới 120 - 140°C, hệ tương hợp với nước biển và có giá trị sức căng bề mặt trên ranh giới pha với dầu rất thấp... Nghiên cứu này sẽ là tiền đề để có thể sử dụng hệ vi nhũ tương vào thực tế công tác xử lý vùng cận đáy giếng.



Hình 6. Khả năng dung nạp nước của các mẫu vi nhũ tương

Bảng 2. Kết quả thí nghiệm đánh giá khả năng dung nạp nước của các hệ vi nhũ tương

TT	Ký hiệu điểm	Thành phần các cấu tử trong hệ vi nhũ tương (%khối lượng) tại điểm đầu			Thành phần các cấu tử trong hệ vi nhũ tương (% khối lượng) tại điểm cuối			Độ tăng hàm lượng nước $\Delta = (7) - (4)$ (%)
		Chất hoạt động bề mặt	Nước	Dầu hòa/dung môi đồng hòa tan	Chất hoạt động bề mặt	Nước	Dầu hòa/dung môi đồng hòa tan	
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)
1	M1	7,5	20,0	72,5	7,1	24,5	68,4	4,5
2	M2	7,5	25,0	67,5	6,7	33,0	60,3	8,0
3	M3	10,0	80,0	10,0	2,4	95,2	2,4	15,2
4	M4	10,0	40,0	50,0	7,7	53,8	38,5	13,8
5	M5	15,0	65,0	20,0	4,5	89,6	6,0	24,6
6	M6	15,0	55,0	30,0	4,0	88,0	8,0	33,0

Tài liệu tham khảo

1. Trần Văn Hồi, Lê Việt Hải, Cao Mỹ Lợi, Nguyễn Văn Kim. *Các giải pháp công nghệ xử lý giếng nhằm nâng cao hệ số thu hồi dầu ở giai đoạn khai thác cuối cùng của mỏ Bạch Hổ*. Tạp chí Dầu khí. 2009; 5: trang 19 - 25.
2. Lirio Quintero, Thomas A.Jones, David E.Clark, David Schwertner. *Cases history studies of production enhancement in cased hole wells using microemulsion fluids*. Paper SPE 121926-MS, presented at 8th European Formation Damage Conference, Scheveningen, The Netherlands. 27 - 29 May, 2009.
3. Байда А.А., Агаев С.Г. *Мицеллярные растворы и микроэмульсии для повышения нефтеотдачи пластов*. Журнал нефтепромысловое дело. 2012; 7: с. 37 - 40.
4. Edward G. Baker, Nathan H.Canter, Max L.Robbins. *Oil recovery process using polymer microemulsion complexes*. US Patent No. 4360061. 23 November, 1982.
5. Патент РФ No. 2220279. *Инвертная кислотная микроэмульсия для обработки нефтегазового пласта*. Декабрь 27, 2003.
6. Promod Kumar, K.L.Mittal. *Handbook of microemulsion science and technology*. Marcel Dekker, New York. 1999: 864p.

A study to formulate microemulsion for application in near-wellbore treatment of sandstone formation

Nguyen Van Ngo, Phan Van Minh, Do Thanh Trung, Le Van Cong
DMC-Research, Development and Technical Service Centre

Summary

Near-wellbore treatment in the Bach Ho and Rong fields of Vietsovpetro has been facing more difficulties as these oil fields come to the later stage of operation. Contamination in near-wellbore zone has increased due to organic and inorganic deposition, oil/water emulsion and water blocking. In recent years, many oil and gas companies over the world have been studying and applying microemulsions based on oil, water, surfactants and additives for treatment of precipitation in near-wellbore zone, especially for treatment of organic deposition, oil-in-water emulsion and water blocking. In this study, a microemulsion system was formulated based on anionic surfactant, oil, water and cosolvent. The properties of the microemulsion were studied and evaluated for application in near-wellbore treatment and enhanced oil recovery.