

A folyóképességet módosító polimerek kiválasztási módszere a harmadlagos kőolaj-kitermelésben

Selection Method of Flow Modifier Polymers for Chemical Enhanced Oil Recovery

Hartyányi Máté,¹ Nagy Roland,² Bartha László,³ Puskás Sándor⁴

¹ Pannon Egyetem, Veszprém, Magyarország, hartyanyi.mate@mk.uni-pannon.hu

² Pannon Egyetem, Veszprém, Magyarország, nroland@almos.uni-pannon.hu

³ Pannon Egyetem, Veszprém, Magyarország, bartha@almos.uni-pannon.hu

⁴ MOL Nyrt, Algyő, Magyarország, spuskas@mol.hu

Abstract

Chemically enhanced oil recovery methods can provide a solution to increase oil recovery. Of these, surfactant- polymer flooding is common. Efficient selection of polymers and surfactants is essential for a successful EOR project. Detailed selection of polymers is a lengthy task that involves a number of studies. Our goal is to create a fast polymer selection method based on which the most promising polymer can be selected.

Keywords: *polymer selection, dynamic viscosity, hydrodynamic diameter, enhanced oil recovery.*

Összefoglalás

A kőolajmező olajkihozatalának növelésére megoldást adhatnak a harmadlagos kőolaj-kitermelési módszerek. Ezek közül elterjedtek a polimer-tenzides, elárasztásos műveletek. A polimerek és a tenzidek hatékony kiválasztása elengedhetetlen a sikeres harmadlagos kitermelési projekt kivitelezéséhez. A polimerek részletes szelekciója általában hosszadalmas feladat, ami számos vizsgálatot foglal magában. Célunk egy olyan laboratóriumi, gyors polimerszelekciós módszer megalkotása, amely alapján kiválasztható a várhatóan legígéretesebb polimertípus. A polimerek oldhatóságának, az oldatok dinamikai viszkozitásának és a polimerek oldatbeli hidrodinamikai átmérőjének vizsgálatával kiválasztottuk a potenciálisan legjobb polimert.

Kulcsszavak: *polimerszelekció, dinamikai viszkozitás, hidrodinamikai átmérő, harmadlagos olajkitermelés.*

1. Bevezetés

A kőolaj-kitermelés fokozására 20-30 éve alkalmaznak polimereket [1]. A harmadlagos kőolaj-kitermelési módszerek közül elterjedt a vízőldható polimerek felhasználása. A polimeres elárasztás révén ugyanis a beinjektált fluidum viszkozitásának megnövelésével csökken a relatív mobilitás és fokozható az olajkihozatal [2, 3]. E kőolaj-kitermelési módszert gyakran alkalmazzák tenzides elárasztással együtt [4]. Az ehhez felhasználandó polimerek és a tenzidek hatékony szelekciója elengedhetetlen a sikeres harmadlagos kitermelési (EOR) projekt kivitelezéséhez. Ezen célokra hasz-

nált polimereknek számos változata ismeretes [5, 6]. A polimergyártók általában javaslatokat tesznek potenciálisan alkalmazható polimertermékekre, azonban azok száma így is jelentős. A minőségi szelekciójuk hosszadalmas kutatómunkát jelentő feladat, ami számos vizsgálatot foglal magában [7, 8]. E folyamat végén kiválasztandók a leghatékonyabb polimerek, amelyekkel együtt folytatható a tenzidek szelekciója.

Célunk egy olyan gyors, polimerszelekciós módszer megalkotása volt, amellyel kiválaszthatók a célnak várhatóan legjobban megfelelő polimertermékek. Ez alapján már a részletesebb polimerszelekciós eljárás befejezése előtt megkezdhető a

tenzidek szelekciója is, és ezáltal a vizsgálatokhoz szükséges idő csökkenthető, azonban nem célunk a polimerek teljes körű vizsgálatának elhagyása.

2. Felhasznált anyagok

A vizsgálatokhoz a különböző viszkozitásnövelő polimereket (2.2. alfejezet) szintetikus előállított modell rétegvízben (2.1. alfejezet) oldottuk. A polimereket 1 g/L koncentrációban adtuk a rétegvízhez, majd mágneses keverő segítségével az oldatokat zárt edényben, laboratóriumi hőmérsékleten, 8 órán keresztül kevertettük. A keverési idő letelte után az oldatokat 16 órán keresztül tároltuk.

2.1. Rétegvíz

A vizsgálatokhoz szintetikus rétegvizet használtunk, melyet a felhasználás előtt frissen készítettünk el. Ennek a szintetikus rétegvíznek az összetételét az **1. táblázat** tartalmazza.

1. táblázat. A vizsgálatokhoz használt szintetikus rétegvíz sók szerinti összetétele

Felhasznált só	Koncentráció, g/L
NaCl	0,5
CaCl ₂	0,2
NaHCO ₃	2,6
CH ₃ COONa	2,6
Összes sótartalom	5,9

A vizsgálatokhoz felhasznált sók mindegyike kristályvízmentes, analitikai tisztaságú vegyszer volt.

2.2. Polimerek és oldatok

Munkánk során a gyakorlatban általánosan használt, molekulaszervezetükben hasonló poli-akrilamid és akrilnitril-terc-butilszulfonát kopolimer szintetikus polimer vizes oldatait vizsgáltuk. A vizsgált polimerek granulátum formában álltak rendelkezésre. A fontosabb tulajdonságokat a **2. táblázat**ban foglaltuk össze.

2. táblázat. A vizsgált polimerek és azok fontosabb tulajdonságai [9]

Polimer jele	Átlagos molekulatömeg	Anionos jelleg
FP AN125VLM	nagyon kicsi	közepes
FP AN125	közepes	közepes
FP AN125SH	nagy	közepes
FP AN125VHM	nagyon nagy	közepes

A felhasznált polimerek között azok átlagos molekulatömegében volt eltérés.

3. Vizsgálati módszerek

A polimeroldatok jellemzésére vizsgáltuk az oldhatóságukat, mértük a dinamikai viszkozitást, és elvégeztük a hidrodinamikai átmérő meghatározását.

3.1. Az oldhatóság vizsgálata

Az oldhatóságot egyrészt szemrevételezéssel vizsgáltuk. Annak érdekében, hogy fizikai megnyilvánulást tudjunk rendelni hozzá, ezért spektrofotometriás módszerrel az oldat fényáteresztő képességét (transzmittanciáját) mértük Avantes gyártmányú spektrofotométerrel. A vizsgálatokat 520 nm hullámhosszú fényel végeztük; 100%-nak vettük, ha a fényt teljes mértékben átengedte az oldat, és 0%-nak, amikor a besugárzott fény nem jutott át az 1 cm-es mérőcellában levő oldaton.

3.2. A viszkozitás mérése

A vizsgálataink során az oldatok dinamikai viszkozitásának mérésére Anton Paar gyártmányú, VM 3000 Stabinger Viscometer típusú, automata viszkozimétert használtunk. A viszkozitás mérése rotációs elven működik. A készülék a vizsgálatokat állandó 100 1/s nyírési sebességgel végzi, és ez alapján határozza meg a dinamikai viszkozitást.

3.3. A hidrodinamikai átmérő meghatározása

A vizsgálataink során az oldatban levő polimer hidrodinamikai átmérőjének mérésére Malvern Nano ZS típusú berendezést használtunk. A méréseket 25 °C hőmérsékleten végeztük.

4. Eredmények

4.1. A polimerek oldhatósága

A polimerek oldhatósága az alkalmazhatóságuknak egyik kulcskritériuma, ezért ezt a tulajdonságot szelekciós feltételnek tekintettük. Azt a polimert, amelyik nem oldható teljes mértékben, kizártuk a további vizsgálatokból. Az eredményeket a **3. táblázat**ban foglaltuk össze.

A vizsgált polimerek mindegyike oldódott az alkalmazott rétegvízben. Nem tapasztaltunk zavarosodást vagy kiválást, ezért mindegyiket alkalmasnak találtuk további vizsgálatokra.

3. táblázat. A vizsgálatokhoz felhasznált polimerek oldhatóságvizsgálatának eredményei

Polimer jele	Transzmittancia, %	Küllem
FP AN125VLM	100	transzparens
FP AN125	100	transzparens
FP AN125SH	100	transzparens
FP AN125VHM	100	transzparens

4.2. A polimeroldatok dinamikai viszkozitása

A polimeroldatok 80 °C hőmérsékleten mért dinamikai viszkozitás adatait a **4. táblázat**ban foglaltuk össze.

4. táblázat. A vizsgált polimeroldatok dinamikai viszkozitása 80 °C hőmérsékleten

Polimer jele	Dinamikai viszkozitás (80 °C), mPa·s	Rangsor
FP AN125VLM	1,58	Nincs rangsorolva
FP AN125	2,52	3
FP AN125SH	2,88	2
FP AN125VHM	4,09	1

A 80 °C hőmérsékleten mért értékek közül a legnagyobb dinamikai viszkozitást értékeltük a legjobb eredménynek. Továbbá feltételként határoztuk meg, hogy a polimeroldat dinamikai viszkozitása nagyobb legyen, mint a kőolaj 80 °C hőmérsékleten mért értéke, ami 2,43 mPa·s. Ez utóbbi alapján a Fp AN125VLM nem felelt meg a kritériumnak.

4.3. A polimerek hidrodinamikai átmérője

A polimerek oldatbeli hidrodinamikai átmérőjének vizsgálati eredményeit az **5. táblázat**ban foglaltuk össze.

5. táblázat. A vizsgálatokhoz felhasznált polimerek oldatbeli hidrodinamikai átmérője

Polimer jele	Hidrodinamikai átmérő, nm
FP AN125	385,9
FP AN125SH	420,8
FP AN125VHM	777,7

A tárolóba besajtolt polimerek oldatának át kell jutnia a porózus közetten. A polimerek oldatbeli hidrodinamikai átmérője a kőolajtároló közetének pórustorka és a polimer kiszűrődése közti kapcsolatot számos tanulmányban vizsgálták [10]. Elsőként Oort és munkatársai [11] fogal-

mazták meg az „1/3:1/7 szabályt, amely szerint a polimer hidrodinamikai átmérője, ha meghaladja a pórustorok átmérőjének 1/7-ét, akkor a pórusokban csapdázódnak, és polimervesztéshez vezet. A vizsgálatoknál alapul szolgáló kőolajmező esetén az átlagos pórustorok-átmérő 5 µm volt. Ezért a maximális hidrodinamikai átmérőt 714,2-nm-nek vettük, és amelyik polimer esetén ez az érték nagyobb volt (FP AN125VHM), azt kizártuk a vizsgálati sorból.

4.4. Összesített értékelés

A polimerek vizsgálata során elsőként az oldhatóságot vizsgáltuk meg. Ez alapján a polimerek mindegyike megfelelt a követelményeknek. Ezt követően az oldatok dinamikai viszkozitását vizsgáltuk meg, ahol kritériumnak vettük, hogy a polimeroldat dinamikai viszkozitása nagyobb legyen a kőolaj dinamikai viszkozitásánál. A polimerek feladata a dinamikai viszkozitás növelése, ezért rangsort állítottunk fel az eredmények alapján. Ezt követően vizsgáltuk a polimerek oldatbeli hidrodinamikai átmérőjét, ahol kritériumnak támasztottuk, hogy az kisebb legyen az átlagos pórustorok-átmérő 1/7-énél. A vizsgálatokat és a kritériumokat a **6. táblázat**ban foglaltuk össze.

6. táblázat. Vizsgálatok és kritériumok

Vizsgálat	Kritérium
Oldhatóság	Teljes oldódás, transzparens oldat
Dinamikai viszkozitás	Nagyobb a kőolaj viszkozitásánál, lehető legnagyobb viszkozitásnövelő hatás
Hidrodinamikai átmérő	Kisebb, mint 1/7 pórustorok-átmérő

A kritériumrendszer alapján a szelekció végén két polimert találtunk alkalmasnak. Ezek az FP AN125 és az FP AN125SH jelű polimerek voltak. A dinamikai viszkozitás adatok alapján az utóbbit tartjuk előnyösebbnek. E két polimerrel (tenzidekkel alkalmazva) kizsűrítési vizsgálatokat is végeztek a Miskolci Egyetem Alkalmazott Földtudományi Kutatóintézetében.

7. táblázat. Polimer-tenzid együttesen végzett kizsűrítési vizsgálatok eredményei

Polimer jele	Többletolaj-kihozatal, %
FP AN125	26,6
FP AN125SH	31,9

Az eredmények alapján az általunk is előnyösebbnek ítélt polimerrel (FP AN125SH) végzett vizsgálatok esetén több mint 5%-kal nagyobb olajkihozatal volt elérhető.

A kidolgozott polimerkiválasztási módszert alkalmasnak találtuk egy előzetes, gyors döntés meghozatalára, amellyel kiválasztható az a polimer, amelyik a leghatékonyabb lehet a cEOR-célokra, valamint tenzidekkel együtt végzett további vizsgálatokhoz.

Szakirodalmi hivatkozások

- [1] Mohd T. T., Taib N. M., Adzmi A. F., Ab Lah N. N., Sauki A., Jaafar M. Z.: *Evaluation of polymer properties for potential selection in enhanced oil recovery*. Chemical Engineering Transactions, 65. (2018) 343–348.
<https://doi.org/10.3303/CET1865058>
- [2] Mandal A., Verma J.: *Potential effective criteria for selection of polymer in enhanced oil recovery*. Petroleum Science and Technology, 40/7. (2022) 879–892.
<https://doi.org/10.1080/10916466.2021.2007951>
- [3] Sorbie K. S.: *Polymer-improved oil recovery*. 1. kiadás. Springer Science & Business Media, New York, 1991. 1–4.
- [4] Mahajan S., Yadav H., Rellegadla S. et al.: *Polymers for enhanced oil recovery: fundamentals and selection criteria revisited*. Applied Microbiology and Biotechnology, 105. (2021) 8073–8090.
<https://doi.org/10.1007/s00253-021-11618-y>
- [5] Shaw D. J.: *Introduction to colloid surface chemistry*. 4. kiadás, Butterworths-Heinemann, Oxford, 1992.
- [6] McCormick C. L.: *Structural Design of Water-Soluble Copolymers*. In: Water-Soluble Polymers, ACS Symposium Series, Foreword: Synthesis, Solution Properties, and Applications. (Szerk.: Shalby W.S., McCormick C.L., Butler G.B.). American Chemical Society, Washington DC, 1991. 2–25.
- [7] Levitt D., Pope G. A.: *Selection and screening of polymers for enhanced-oil recovery*. In: SPE symposium on improved oil recovery. Society of Petroleum Engineer, 2008, January.
- [8] Rellegadla S., Prajapat G., Agrawal A.: *Polymers for enhanced oil recovery: fundamentals and selection criteria*. Applied Microbiology and Biotechnology, 101/10. (2017) 4387–4402.
<https://doi.org/10.1007/s00253-017-8307-4>
- [9] <https://www.snf.us/wp-content/uploads/2014/08/EOR-Oil-30-Years-of-EOR1.pdf> (letöltve: 2020. október 18.).
- [10] Guo Hu.: *How to select polymer molecular weight and concentration to avoid blocking in polymer flooding?* In: SPE Symposium: Production Enhancement and Cost Optimisation. Kuala Lumpur, Malaysia, 2017.
<https://doi.org/10.2118/189255-MS>
- [11] van Oort E., Van Velzen J. F. G., Leerlooijer K.: *Impairment by suspended solids invasion: testing and prediction*. SPE Production & Facilities, 8/3. (1993) 178–184.
<https://doi.org/10.2118/23822-PA>