

ẢNH HƯỞNG CỦA LIGNOSULFONATE ĐẾN THỜI GIAN ĐẶC QUÁNH VÀ CƯỜNG ĐỘ NÉN CỦA XI MĂNG GIẾNG KHOAN

Trần Viết Hoàng¹, Ngô Thị Nguyên¹, Nguyễn Văn Ngo¹, Lê Văn Viên², Lê Anh Sơn²

¹Công ty TNHH PVChem - Tech

²Công ty Cổ phần Hóa phẩm Dầu khí DMC miền Nam

Email: hoangtv@pvchem.com.vn

<https://doi.org/10.47800/PVSI.2025.05-02>

Tóm tắt

Nghiên cứu nhằm đánh giá ảnh hưởng của lignosulfonate đến thời gian đặc quánh và cường độ nén của xi măng với hàm lượng sử dụng là 0,639% BWOC. Phổ IR cho thấy lignosulfonate có cấu trúc rõ ràng gồm vòng thơm và nhóm sulfonate. Phổ EPR chứng minh lignosulfonate vừa làm tăng độ nhớt, giảm tốc độ hydrate hóa, vừa tham gia tương tác hóa học trong xi măng. Phổ TGA và DTG cho thấy lignosulfonate phân hủy theo 2 giai đoạn, bắt đầu mạnh từ 190°C, chịu nhiệt tương đối cao. Các thử nghiệm theo API Spec. 10A và RP 10B-2 cho thấy mẫu dùng lignosulfonate có độ tách nước thấp hơn (0,552%) so với mẫu dùng HR-14LM (0,644%), cường độ nén UCA của cả 2 hệ vừa đều đạt 500 psi trước 8 giờ. Độ rỗng trung bình giảm từ 20,814% xuống 18,147% và độ thấm giảm từ 0,033 mD xuống 0,006 mD khi dùng lignosulfonate. Thời gian quánh đạt 100 Bc của 2 mẫu lần lượt là 6 giờ 5 phút và 6 giờ 8 phút.

Từ khóa: Lignosulfonate, thời gian quánh, trám giếng khoan, vữa và đá xi măng.

1. Giới thiệu

Trong kỹ thuật khoan khai thác dầu khí, công tác trám xi măng đóng vai trò then chốt nhằm đảm bảo cách ly các tầng địa chất, kiểm soát áp suất vỉa và bảo vệ ống chống khỏi sự ăn mòn. Một trong những yếu tố quyết định đến hiệu quả của công tác trám là thời gian đặc quánh của vữa xi măng. Để kiểm soát các đặc tính này phù hợp với điều kiện địa tầng và yêu cầu kỹ thuật thì việc sử dụng phụ gia hóa học là giải pháp không thể thiếu. Hiện nay, trên thị trường đã có nhiều loại phụ gia hóa học được thiết kế chuyên biệt cho xi măng giếng khoan giúp cải thiện đáng kể hiệu suất thi công. Tuy nhiên, hầu hết các phụ gia này có nguồn gốc từ các hợp chất tổng hợp phức tạp dẫn đến giá thành cao và phụ thuộc vào nguồn cung quốc tế. Điều này làm giảm tính chủ động trong việc phát triển các hệ vật liệu phù hợp với điều kiện mỏ trong nước.

Lignosulfonate là muối của acid ligninsulfonic, một loại polymer phân nhánh, anion, đa điện phân, tan trong nước. Quá trình sulfone hóa lignin từ lignosulfonate thu được từ quá trình nấu giấy sulfite của sinh khối

lignocellulose [1]. Ligninsulfonate dùng trong công nghiệp luôn chứa hỗn hợp các chất hữu cơ và vô cơ, được hình thành trong quá trình phân hủy cấu trúc polymer phức tạp của lignin, một loại polymer sinh học chưa được xác định về mặt hóa học, phản ứng với muối của acid sunfuric trong quá trình sulfite.

Xuất phát từ những vấn đề trên, bài viết này tập trung vào việc khảo sát tính chất đặc trưng của lignosulfonate thông qua các phương pháp phân tích và đánh giá ảnh hưởng của hợp chất này đến thời gian đặc quánh của hệ vữa và đá xi măng trong điều kiện mô phỏng giếng khoan. Kết quả nghiên cứu không chỉ cung cấp thêm dữ liệu thực nghiệm hữu ích mà còn góp phần làm sáng tỏ cơ chế tác động của lignosulfonate trong môi trường xi măng giếng khoan, hướng tới việc phát triển các phụ gia sinh học hiệu quả, bền vững và thân thiện với môi trường cho ngành dầu khí.

2. Cơ sở lý thuyết

2.1. Quá trình sulfite hóa lignin để tạo thành lignosulfonate

Quá trình phân cắt liên kết β -O-4 trong lignin xảy ra thông qua phản ứng thủy phân xúc tác acid, dẫn đến sự hình thành các sản phẩm có nhóm sulfonate, giúp tăng



Ngày nhận bài: 25/8/2025

Ngày đánh giá và sửa chữa: 25/8 - 6/10/2025

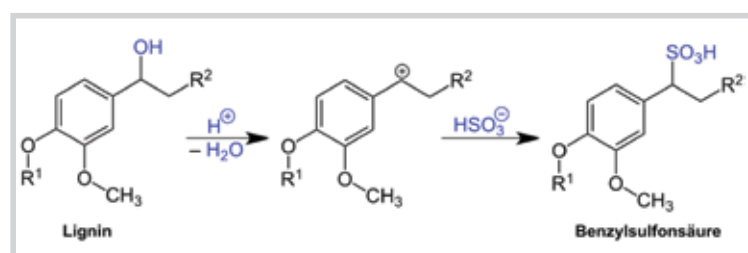
Ngày duyệt đăng: 6/10/2025

khả năng hòa tan trong nước của lignin [2]. Phản ứng sulfonate hóa luôn xảy ra ở chuỗi bên (hình thành các nhóm acid benzyisulfonic thông qua quá trình Holmberg [3]) chứ không xảy ra ở vòng thơm như trong acid p-toluenesulfonic.

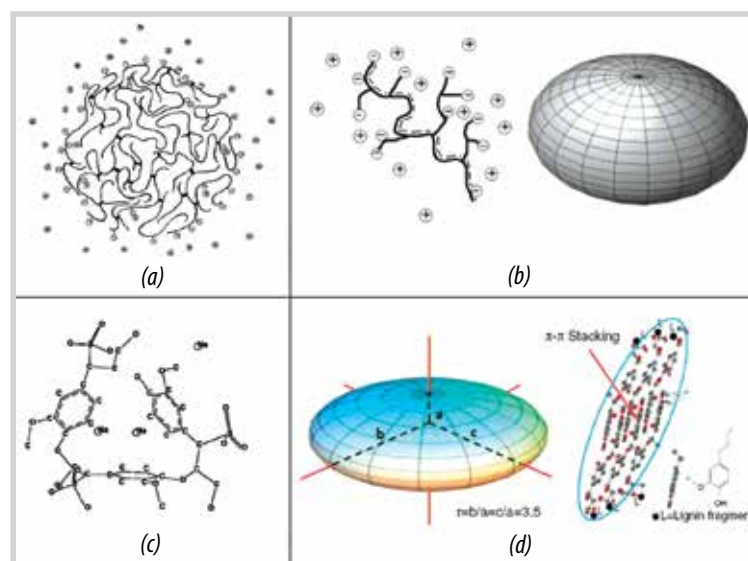
Kết quả là lignin chuyển thành lignosulfonate - một dẫn xuất có tính tan trong nước cao, mang điện tích âm, có khả năng tương tác tốt với các hạt xi măng và khoáng. Các phụ gia này không chỉ giúp kéo dài thời gian đông cứng của vữa xi măng, mà còn hỗ trợ duy trì ổn định giếng khoan trong quá trình thi công. Sản phẩm BioDrill RC từ Borregaard là một ví dụ điển hình, được thiết kế để hoạt động hiệu quả trong các điều kiện khoan khắc nghiệt và thân thiện với môi trường [4].

2.2. Cơ chế các phân tử lignosulfonate hấp phụ lên bề mặt xi măng và phân tán các hạt xi măng

Lớp phủ điện tích âm của nhóm sulfonate và carboxylate gây ra lực đẩy tĩnh điện giữa các hạt, làm giảm hiện tượng kết tụ, từ đó giải phóng nước bị giữ giữa các hạt xi măng, làm hệ vữa lỏng hơn và kéo dài thời gian quánh. Khả năng hấp phụ của lignosulfonate phụ thuộc vào trọng lượng phân tử và cấu trúc chuỗi alkyl, ảnh hưởng đến khả năng phân tán các hạt xi măng trong hệ huyền phù [5].



Hình 1. Mô tả phản ứng sulfone hóa lignin [3].



Hình 2. Cấu trúc lý tưởng và hình dạng của đại phân tử sodium lignosulfonate trong dung dịch [6 - 9].

Một số nghiên cứu cũng ghi nhận rằng phân lignosulfonate dư không phản ứng có thể tồn tại trong cấu trúc mao quản, làm tăng độ rỗng và giảm độ bền lâu dài của đá xi măng. Ở độ mặn thấp và nồng độ lignosulfonate thấp, phân tử lignosulfonate giãn nở do lực đẩy tĩnh điện giữa các nhóm anion [10]. Các nhóm sulfonate của lignosulfonate chủ yếu bị phân ly ở pH > 2, trong khi các nhóm carboxylate ion hóa ở khoảng pH 3 - 4 và các nhóm phenolic ở khoảng pH 9 - 10 [11, 12]. Do đó, việc tăng pH từ 2 - 10 là làm tăng kích thước phân tử. Li và nnk cũng chỉ ra trong các thí nghiệm tán xạ ánh sáng động rằng bán kính thủy động của các phân tử lignosulfonate giảm khi nhiệt độ tăng [13]. Entropy cao hơn ở nhiệt độ cao cho phép nhiều dạng cấu hình có thể tồn tại hơn, từ đó cũng làm giảm kích thước phân tử trung bình [10].

2.3. Xác định thời gian đông kết của xi măng

Trong nghiên cứu này có các mốc nhiệt độ khác nhau vì:

- 65°C là nhiệt độ thường dùng trong thí nghiệm Vicat để xác định thời gian đông kết sơ bộ của xi măng. Mức nhiệt này mô phỏng điều kiện trung gian trong giếng khoan, khi vữa xi măng bắt đầu quá trình thủy hóa và tạo gel ban đầu.

- 82°C: Mốc này được nhiều tiêu chuẩn API lựa chọn như mức tham chiếu trong các thử nghiệm về độ bền nén và khả năng tách nước. Đây cũng là nhiệt độ cao nhất của bể ổn nhiệt ở điều kiện phòng thí nghiệm và là điều kiện nhiệt độ thực của nhiều giếng dầu khí ở độ sâu trung bình.

- 85 - 88°C là khoảng nhiệt độ mô phỏng với điều kiện áp suất cao nhiệt độ cao trong giếng khoan, giúp đánh giá khả năng ổn định, độ bền nhiệt và tính chất cơ học của xi măng khi làm việc trong môi trường khắc nghiệt.

Việc lựa chọn các mốc này cho thấy nghiên cứu không chỉ dừng kiểm tra ở điều kiện phòng thí nghiệm mà còn mô phỏng sát điều kiện trong lòng giếng: từ giai đoạn đầu đông kết (65°C) đến điều kiện vận hành thực tế của giếng (82 - 90°C).

Để lựa chọn được hàm lượng lignosulfonate phù hợp, thí nghiệm được tiến hành với các hàm

Bảng 1. Thời gian đông kết vữa xi măng khi thêm lignosulfonate với các hàm lượng khác nhau

TT	Ký hiệu mẫu	Hàm lượng phụ gia theo (% BWOC)	Chất giảm độ thải nước (g)	Tỷ lệ nước/chất kết dính	Khối lượng nước (g)	Kết quả thời gian đông kết ở 65°C	
						Bắt đầu đông kết	Kết thúc đông kết
1	M1	0,213	0,1362	0,44	207,90	190	215
2	M2	0,319	0,1362	0,44	207,90	195	225
3	M3	0,426	0,1362	0,44	207,90	202	232
4	M4	0,639	0,1362	0,44	207,90	209	244
5	M5	0,852	0,1362	0,44	207,90	215	255

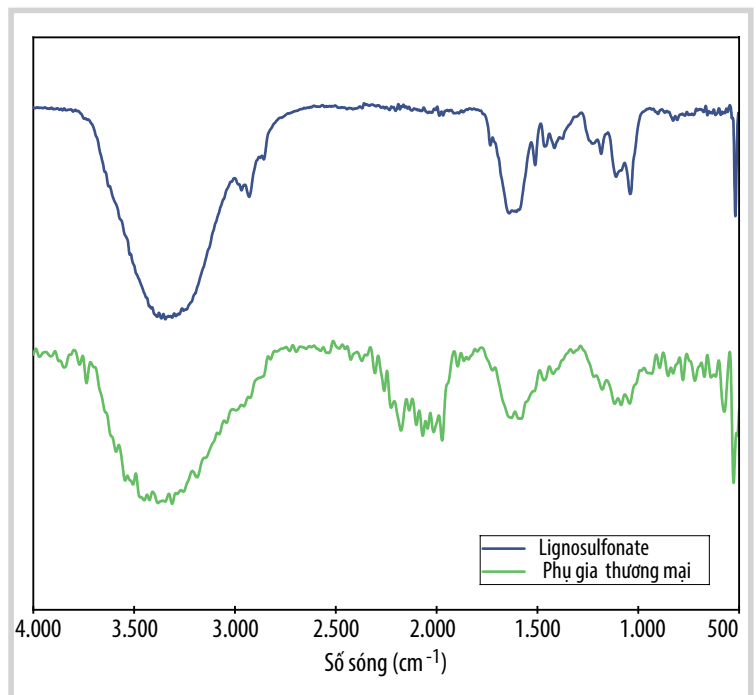
lượng hóa phẩm khác nhau từ 0,213 - 0,852% BWOC theo TCVN 6017 bằng kim Vicat.

Cụ thể, mẫu M1 với hàm lượng 0,213% BWOC cho thời gian bắt đầu đông kết là 190 phút và kết thúc đông kết ở 215 phút; trong khi đó mẫu M5 với hàm lượng 0,852% BWOC cho thời gian tương ứng là 215 phút và 255 phút. Điều này chứng tỏ lignosulfonate có khả năng làm chậm quá trình đông kết của vữa, phù hợp để sử dụng như một chất chậm đông tiềm năng trong công nghệ trám xi măng giếng khoan dầu khí. Việc lựa chọn nồng độ tối ưu cần được cân nhắc nhằm đảm bảo thời gian thao tác hợp lý mà vẫn đạt yêu cầu kỹ thuật về cường độ và độ ổn định thể tích của vữa sau đông rắn, với kết quả này nhóm tác giả lựa chọn hàm lượng 0,639% BWOC để tiến hành cho các nghiên cứu và thử nghiệm tiếp theo vì nồng độ lignosulfonate càng tăng thì khả năng ức chế quá trình hydrate hóa của xi măng càng mạnh, làm kéo dài thời gian đặc quánh của vữa.

3. Kết quả nghiên cứu và thảo luận

3.1. Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR) của lignosulfonate và phụ gia thương mại

Hình 3 cho thấy đỉnh hấp thụ rộng, từ 3.200 - 3.600 cm^{-1} , trên cả 2 phổ là đặc trưng cho dao động kéo giãn của nhóm hydroxyl. Tuy nhiên tín hiệu của lignosulfonate rõ nét và có cường độ mạnh hơn chứng tỏ hàm lượng nhóm -OH tự do trong lignosulfonate cao hơn đáng kể so với phụ gia thương mại. Đỉnh hấp thụ mạnh tại khoảng 1.600 - 1.640 cm^{-1} là do dao động kéo giãn của liên kết C=C trong vòng thơm, đặc trưng cho cấu trúc nhân lignin. Đỉnh này ở lignosulfonate rõ ràng hơn, trong khi ở phụ gia



Hình 3. Phổ FTIR của lignosulfonate và phụ gia thương mại trong số sóng từ 4.000 - 500 cm^{-1} . Trục hoành biểu hiện số sóng (cm^{-1}) đại diện cho năng lượng dao động đặc trưng của các liên kết hóa học và trục tung là cường độ hấp thụ, vẽ cả 2 phổ cùng 1 cường độ.

thương mại có xu hướng mở rộng hoặc bị chồng lấn với các dao động khác. Hiện tượng này cho thấy phụ gia thương mại có thể đã được biến tính hoặc pha trộn thêm các thành phần khác. Dao động S=O đối xứng và bất đối xứng của nhóm sulfonate xuất hiện tại vùng 1.120 - 1.040 cm^{-1} , rõ nét trong phổ của lignosulfonate. Ngược lại, vùng này ở phụ gia thương mại có dạng phân tán và nhiều tín hiệu lẫn lộn, cho thấy khả năng có chứa thêm các chất khác - có thể là polycarboxylate, melamine hoặc thành phần polymer khác. Như vậy, phổ IR cho thấy lignosulfonate có cấu trúc rõ ràng với đặc trưng của vòng thơm và nhóm sulfonate, trong khi phụ gia thương mại là hỗn hợp phức tạp gồm nhiều thành phần khác nhau. Kết quả này cho thấy các sản phẩm thương mại đã được pha trộn lignosulfonate với các hợp chất khác nhau nhằm tối ưu hóa hiệu quả sử dụng.

3.2. Phương pháp cộng hưởng điện tử quay (EPR)

Phổ cộng hưởng điện tử quay thể hiện trên Hình 4 cho thấy sự thay đổi rõ rệt về cường độ tín hiệu khi so sánh giữa mẫu lignosulfonate ban đầu (đường màu đen) và mẫu lignosulfonate sau khi kết hợp với vữa xi măng (đường màu xanh).

Cụ thể, tín hiệu EPR của mẫu lignosulfonate ban đầu có biên độ dao động lớn, đạt cực đại gần +4.000.000 đơn vị tại khoảng 3.100 G và cực tiểu gần -4.000.000 đơn vị tại khoảng 3.600 G. Đặc điểm này phản ánh mật độ cao của các gốc tự do chưa ghép đôi, điển hình là gốc phenoxy hoặc quinone ổn định trong cấu trúc lignin.

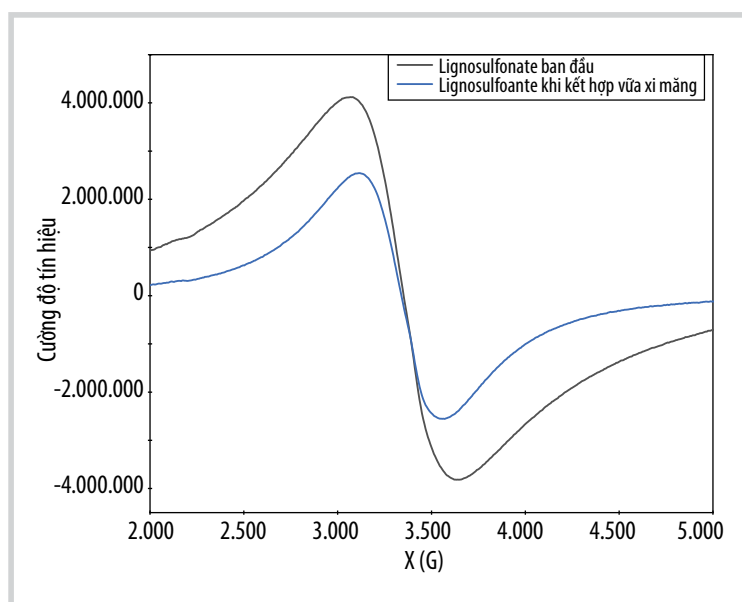
Tuy nhiên, sau khi lignosulfonate được trộn vào hệ vữa xi măng, biên độ tín hiệu giảm mạnh, chỉ còn khoảng +2.500.000 và -2.500.000 đơn vị ở cùng vùng từ trường. Mức suy giảm hơn 35% cường độ tín hiệu cho thấy một phần đáng kể các gốc tự do trong lignosulfonate đã bị khử hoạt, hoặc tham gia phản ứng với các ion có hoạt tính cao trong môi trường xi măng như OH^- , Ca^{2+} và Al^{3+} . Kết quả này minh chứng cho khả năng hấp phụ hoặc liên kết ion hóa mạnh của lignosulfonate với pha rắn trong hệ xi măng, đặc biệt trong giai đoạn đầu quá trình hydrate hóa.

Hiện tượng suy giảm tín hiệu EPR cũng khẳng định vai trò bắt gốc tự do của lignosulfonate trong hệ vữa, đồng thời góp phần giải thích cơ chế kéo dài thời gian đông kết thông qua ức chế quá trình khởi phát và lan truyền phản ứng thủy hóa nhanh. Phổ EPR cho thấy lignosulfonate không chỉ đóng vai trò là chất chậm đông về mặt vật lý (tăng độ nhớt, giảm tốc độ hydrate hóa), mà còn có khả năng tham gia tương tác hóa học mạnh mẽ trong hệ xi măng, làm thay đổi cấu trúc điện tử và hoạt tính bề mặt của chính nó. Đây là bằng chứng quan trọng khẳng định cơ chế hóa học kép của lignosulfonate khi được đưa vào đơn vữa xi măng.

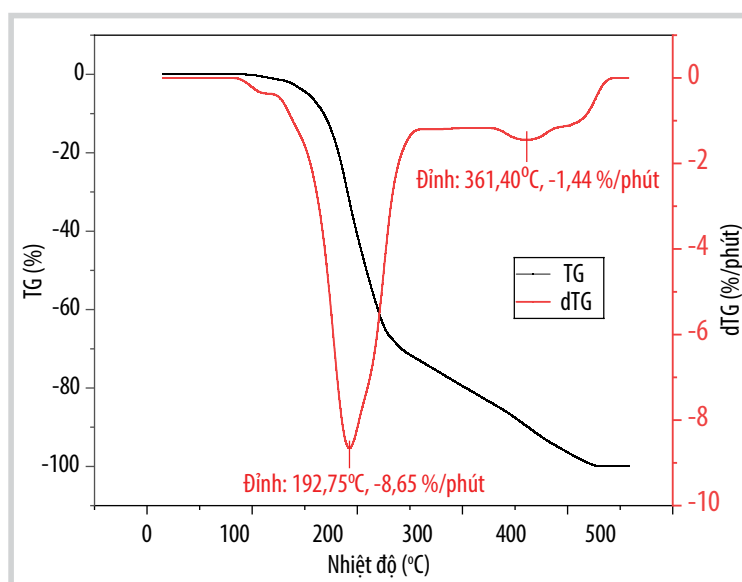
3.3. Đồ thị phân tích nhiệt trọng lượng TGA kèm với DTG

Phổ TGA và DTG của lignosulfonate cho thấy quá trình phân hủy nhiệt diễn ra chủ yếu theo 2 giai đoạn. Giai đoạn thứ nhất diễn ra từ khoảng

100°C đến gần 250°C, với đỉnh phân hủy mạnh tại 192,75°C, tốc độ mất khối lượng đạt cực đại -8,65%/phút. Giai đoạn này chủ yếu do sự bay hơi của nước liên kết và sự phân hủy các nhóm chức dễ bị phá vỡ như sulfonate hoặc nhóm hydroxyl [14]. Giai đoạn thứ hai xảy ra trong khoảng 300 - 400°C với đỉnh tại 361,40°C và tốc độ phân hủy thấp hơn (-1,44%/phút), thể hiện sự phân hủy mạch carbon chính của lignin (Hình 5). Tổng khối lượng mất đi gần như 100%, cho thấy vật liệu bị phân hủy hoàn toàn ở nhiệt độ cao. Từ kết quả này, có thể kết luận rằng lignosulfonate có khả năng chịu nhiệt tương đối cao, tuy nhiên sự phân hủy mạnh bắt đầu xảy ra từ khoảng 190°C.



Hình 4. Phổ cộng hưởng điện tử của lignosulfonate trước và sau khi kết hợp với xi măng. Trục hoành là trường từ, trục tung là cường độ tín hiệu.



Hình 5. Phổ TGA và đạo hàm nhiệt trọng lượng DTG của mẫu lignosulfonate. Trục hoành là nhiệt độ (°C), trục tung bên trái là TG (%) - phần trăm khối lượng còn lại của mẫu so với ban đầu, trục tung bên phải là dTG (%/min) - tốc độ mất khối lượng theo thời gian.

3.4. Đơn vữa sử dụng đánh giá độ tách nước, độ bền nén và thời gian quánh

Nghiên cứu này được thực hiện trong khuôn khổ hợp đồng khoa học công nghệ với Tập đoàn Công nghiệp - Năng lượng Quốc gia Việt Nam (PVN). Nhóm tác giả tiến hành khảo sát ở hàm lượng 0,639% BWOC nhằm so sánh với phụ gia thương mại đang được sử dụng. Kết quả thí nghiệm cho thấy lignosulfonate mang lại hiệu quả nhất định về giảm độ tách nước và tăng cường độ nén, trong khi thời gian đặc quánh chỉ thay đổi không đáng kể. Trên cơ sở đó, tùy thuộc vào điều kiện thi công thực tế và yêu cầu về thời gian bơm trám, có thể cân nhắc điều chỉnh liều lượng sử dụng cho phù hợp. Các đánh giá thử nghiệm

theo API Spec.10A và API RP 10B-2 dựa trên các mục: Free Fluid Test, Consistometer Test, Rheology/Viscosity, Fluid Loss Test, Curing & Strength Test.

3.4.1. Độ tách nước

Độ tách nước đo theo tiêu chuẩn API Spec.10A ở nhiệt độ 25°C và 85°C, áp suất thường.

Kết quả cho thấy ở 25°C sau 2 giờ, cả 2 loại vữa xi măng đều không xảy ra tách nước, chứng tỏ tính ổn định của hệ vữa là tương đương nhau. Khi thử nghiệm ở 85°C, cả 2 mẫu đều xuất hiện hiện tượng tách nước nhưng ở mức rất thấp (< 1%), cho thấy chất lượng phối liệu đảm bảo yêu cầu.

Bảng 2. Đơn vữa nghiên cứu có tỷ trọng thiết kế 1,89 g/cm³

TT	Tên, ký hiệu cấu tử	Nồng độ - Đơn vị/giá trị	Mật độ (kg/l)
1	Xi măng G	94,00 pps	-
2	Bột silica mịn	35% BWOC	-
3	Phụ gia nở	0,75% BWOC	-
4	Phụ gia khử bọt	0,10 gal/sk	0,95
5	Latex 2000	0,70 gal/sk	1,00
6	Chất ổn định 434B	0,14 gal/sk	1,06
7	Phụ gia giảm độ thải nước	0,20 gal/sk	1,15
8	Phụ gia phân tán	0,26 gal/sk	1,17
9	Phụ gia chậm đông	0,639% BWOC	-
10	Nước trộn	5,08 gal/sk	1,00

Bảng 3. Điều kiện áp suất theo API ứng với các phép đo thử nghiệm

TT	Phép đo	Điều kiện áp suất thực nghiệm	Điều kiện API quy định
1	Tách nước	Áp suất thường	Áp suất thường
2	Thời gian quánh	Áp suất 45 MPa	Áp suất cao (áp dụng theo điều kiện giếng, ví dụ 45 MPa, 88°C)
3	Lưu biến	Áp suất thường	API không quy định bắt buộc phải đo ở áp suất cao, mà chuẩn mặc định là áp suất thường
4	Độ thải nước	Áp suất 0,69 MPa	Áp suất 0,69 MPa
5	Độ bền nén	Áp suất thường để phù hợp trong quá trình thử nghiệm, bảo dưỡng	Áp suất thường/áp suất cao tùy giếng

Bảng 4. Kết quả độ tách nước của 2 đơn vữa có tỷ trọng $\gamma = 1,89 \text{ g/cm}^3$ ở nhiệt độ 25°C và 85°C

TT	Tên các chất phụ gia so sánh và nghiên cứu	Tỷ trọng vữa (g/cm ³)	Thử nghiệm độ tách nước ở 25°C, 2 giờ			Thử nghiệm độ tách nước ở 85°C, 2 giờ		
			Khối lượng vữa ban đầu (g)	Thể tích nước tách (ml)	Độ tách nước (%)	Khối lượng vữa ban đầu (g)	Thể tích nước tách (ml)	Độ tách nước (%)
1	Vữa dùng HR-14LM (0,06 gal/sk)	1,89	761,38	0	0	760,85	4,9	0,644
2	Vữa khi thay HR-14LM bằng lignosulfonate (0,639% BWOC)	1,89	761,13	0	0	761,06	4,2	0,552

Mẫu dùng phụ gia sử dụng HR-14LM có độ tách nước 0,644%, trong khi mẫu thay bằng lignosulfonate có độ tách nước 0,552%, sự chênh lệch này không đáng kể. Như vậy, có thể khẳng định 2 loại phụ gia cho kết quả gần tương đương nhau về khả năng kiểm soát tách nước. Điều này chứng tỏ việc thay thế phụ gia thương mại bằng lignosulfonate không làm ảnh hưởng đáng kể đến tính ổn định của vữa xi măng. Cả 2 hệ vữa đều duy trì được độ bền và khả năng hạn chế tách nước ngay cả trong điều kiện nhiệt độ cao.

3.4.2. Tính chất lưu biến của hệ vữa

Kết quả lưu biến được xác định theo tiêu chuẩn API RP 10B-2 sử dụng thiết bị Fann VG Meter ở áp suất thường. Các thông số đo tại các tốc độ quay tiêu chuẩn (600, 300, 200, 100, 6 và 3 vòng/phút) được dùng để tính độ nhớt dẻo (PV), điểm chảy (YP) và độ bền gel (GS).

Ký hiệu mẫu:

S1: Vữa dùng HR-14LM (0,06 gal/sk);

S2: Vữa khi thay HR-14LM bằng lignosulfonate (0,639% BWOC).

Ở nhiệt độ 27°C, kết quả lưu biến cho thấy vữa có độ nhớt V600, V300, V200, V100 giảm so với S1, trong khi các độ nhớt thấp V6 và V3 giữ nguyên. Điều này cho thấy

lignosulfonate làm giảm độ quán của vữa, giúp vữa dễ bơm hơn nhưng vẫn giữ được tính ổn định của pha lỏng. Thông số PV của S2 giảm nhẹ từ 139 → 135 cP, YP giữ nguyên 1,5 cP, chứng tỏ lực tách pha không bị ảnh hưởng nhiều. Gel 10 giây và 10 phút giảm 1 lb/100ft², chỉ ra khả năng giữ vữa tại trạng thái tĩnh giảm nhẹ.

Ở nhiệt độ 88°C, xu hướng tương tự tiếp tục: V600 - V100 của S2 vẫn thấp hơn S1, PV giảm từ 114 → 112 cP, YP giảm nhẹ 2 → 1,5 cP, cho thấy lignosulfonate vẫn hiệu quả trong việc duy trì độ bơm tốt ở nhiệt độ cao. Gel 10 giây giữ bằng nhau, gel 10 phút bằng 10 lb/100ft², cho thấy khả năng giữ vữa tại vị trí khoan ổn định ở nhiệt độ cao.

3.4.3. Cường độ nén UCA

Cường độ nén không phá hủy của đá xi măng được xác định bằng thiết bị Ultrasonic Cement Analyzer (UCA) theo tiêu chuẩn API RP 10B-2. Phương pháp này dựa trên cơ sở đo vận tốc truyền sóng siêu âm qua mẫu xi măng trong quá trình đóng rắn ở các điều kiện áp suất và nhiệt độ mô phỏng giếng khoan. Vận tốc truyền sóng được hệ thống UCA tự động chuyển đổi thành giá trị cường độ nén theo mô hình hiệu chuẩn. Thí nghiệm UCA cho phép theo dõi liên tục sự phát triển của cường độ nén theo thời gian, đặc biệt ở các mốc 8 giờ, 24 giờ và 72 giờ, từ đó đánh giá khả năng chịu tải và độ bền cơ học của xi măng trong thực tế.

Bảng 5. Kết quả tính lưu biến đo tại 80°F (≈ 27°C)

Ký hiệu mẫu	Nhiệt độ	V600	V300	V200	V100	V6	V3
S1	27°C	281	142	103	58	5	3
S2	27°C	273	138	97	55	5	3

Bảng 6. Thông số PV/YP/GS theo API RP 10B-2 tại 80°F (≈ 27°C)

Ký hiệu mẫu	Mật độ vữa (g/cm ³)	PV (cP)	YP (cP)	Gel 10 giây (lb/100ft ²)	Gel 10 phút (lb/100ft ²)
S1	1,89	139	1,5	4	10
S2	1,89	135	1,5	3	9

Bảng 7. Kết quả tính lưu biến đo tại 190°F (≈ 88°C)

Ký hiệu mẫu	Nhiệt độ	V600	V300	V200	V100	V6	V3
S1	88°C	232	118	77	42	4	2
S2	88°C	227	115	73	40	3	1.5

Bảng 8. Thông số PV/YP/GS theo API RP 10B-2 tại 190°F (≈ 88°C)

Ký hiệu mẫu	Mật độ vữa (g/cm ³)	PV (cP)	YP (cP)	Gel 10 giây (lb/100ft ²)	Gel 10 phút (lb/100ft ²)
S1	1,89	114	2	2	10
S2	1,89	112	1,5	2	10

Bảng 9. Kết quả cường độ chịu nén UCA

Mẫu	Mật độ vữa (g/cm ³)	Nhiệt độ (°C)	Cường độ nén UCA (psi)		
			8 giờ	24 giờ	72 giờ
S1	1,89	88	1.189	1.392	2.277
S2	1,89	88	1.219	1.439	2.365

Bảng 10. Kết quả đánh giá độ rỗng và độ thấm của đá xi măng

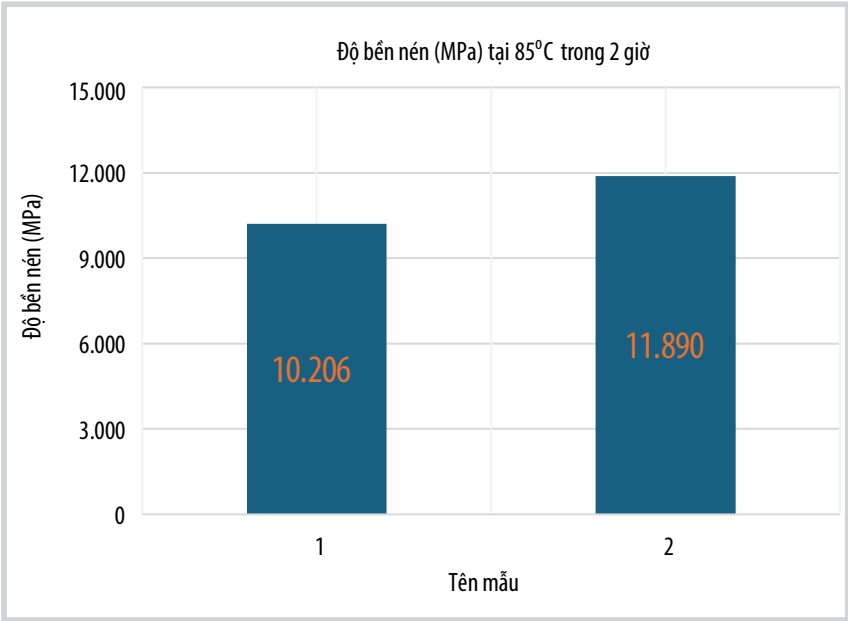
TT	Tên mẫu	Ký hiệu mẫu	Đường kính mẫu (mm)	Chiều cao mẫu (mm)	Độ thấm (mD)		Độ rỗng trung bình (%)
					Chi tiết	Trung bình	
1	S1	S11	6.019	4.954	0,033	0,033	20,814
		S12	6.019	4.954	0,033		
2	S2	S21	6.194	4.950	0,007	0,006	18,147
		S22	6.210	4.952	0,005		

Kết quả đo cường độ nén UCA của 2 mẫu vữa S1 và S2 cho thấy cả 2 hệ đều đạt cường độ 500 psi trước 8 giờ. Việc thay thế phụ gia HR-14LM bằng lignosulfonate không chỉ duy trì mà còn cải thiện nhẹ cường độ nén, thể hiện lignosulfonate vừa có khả năng thay thế phụ gia kéo dài thời gian đặc quánh, vừa hỗ trợ tăng cường độ nén của vữa xi măng giúp hệ vữa ổn định và phát triển cường độ theo thời gian mà không ảnh hưởng đến tính chất cơ học.

3.4.4. Độ thấm, độ rỗng

Độ rỗng và độ thấm của đá xi măng được xác định theo API RP 10B-2, sử dụng phương pháp cân thủy tĩnh để tính ra độ rỗng và đo bằng máy đo độ thấm.

Cả 2 vữa S1 và S2 có kích thước mẫu tương đối đồng đều, đảm bảo so sánh tính chất cơ lý. Độ rỗng trung bình của S1 (20,814%) cao hơn S2 (18,147%), cho thấy việc thay thế phụ gia HR-14LM bằng lignosulfonate làm giảm khoảng trống trong vữa. Độ thấm trung bình của S1 (0,033 mD) cao hơn S2 (0,006 mD), phản ánh khả năng dẫn nước của S2 kém hơn do cấu trúc vữa chặt hơn, vữa chứa lignosulfonate giảm cả độ rỗng lẫn độ thấm.



Hình 6. Kết quả độ bền nén của vữa sử dụng phụ gia HR-14LM 0,06 gal/sk (1) và khi thay HR-14LM bằng lignosulfonate với hàm lượng 0,639% BWOC (2).

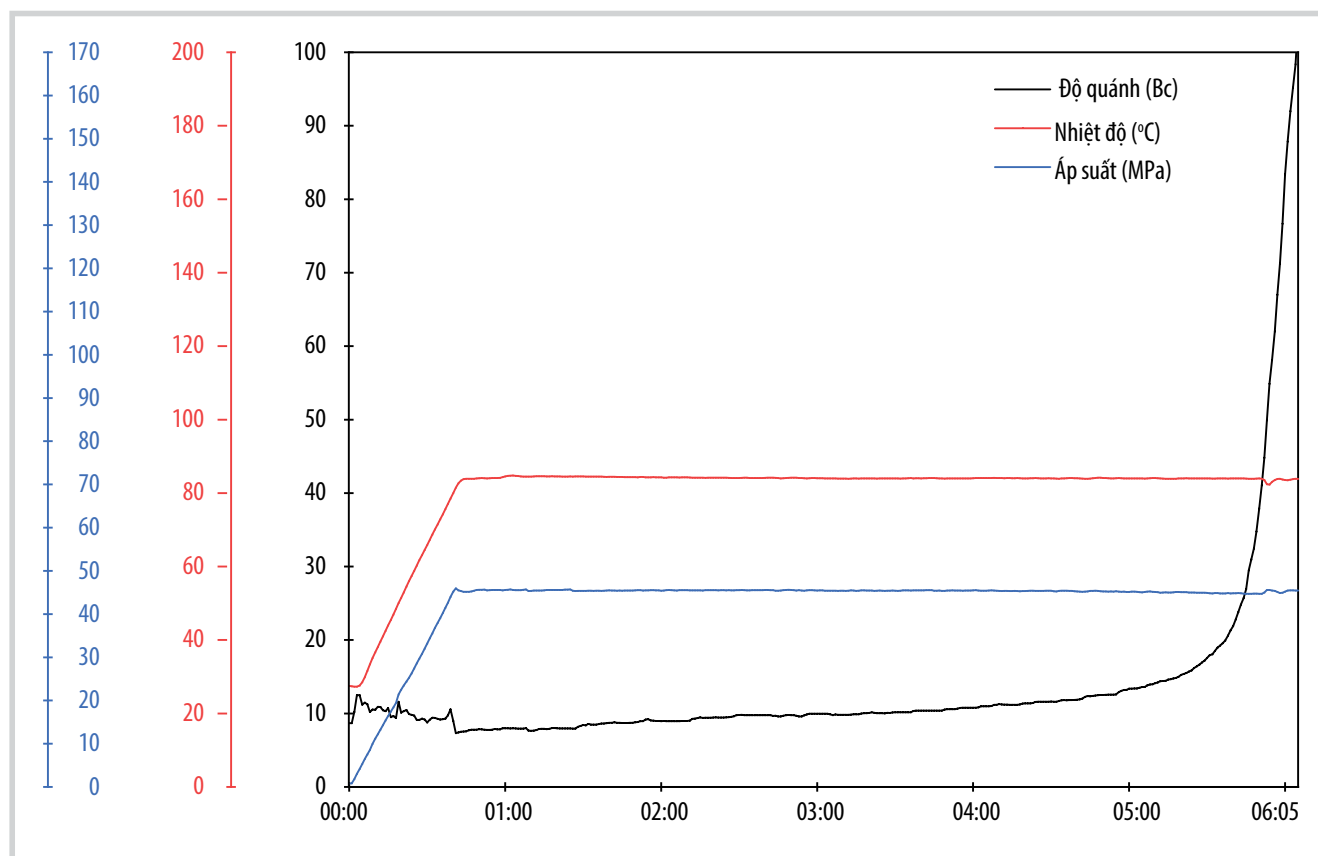
3.4.5. Độ bền nén

Toàn bộ quy trình tạo mẫu, bảo dưỡng mẫu, nén mẫu nhằm xác định độ bền nén được thực hiện theo hướng dẫn của tiêu chuẩn API RP 10B-2. Mẫu đá được đúc bằng khuôn 50 x 50 x 50 mm, sau đó được bảo dưỡng 24 giờ trong bể ổn nhiệt ở nhiệt độ 85°C và áp suất thường để hạn chế sự bay hơi nước. Nhóm tác giả sử dụng 2 phương pháp khác nhau để đánh giá độ bền nén. Việc đo cường độ nén trên mẫu đá đúc khuôn cho phép xác định giá trị cường độ tại thời điểm sau 24 giờ, kết quả đưa ra không có tính liên tục theo thời gian. Còn phép đo bằng UCA là theo dõi quá trình liên tục, ổn định và sự phát triển cường độ theo thời gian.

Kết quả cho thấy cả 2 mẫu vữa xi măng đều đạt cường độ nén trên 10 MPa tại 85°C, đáp ứng yêu cầu tối thiểu theo tiêu chuẩn API. Mẫu dùng phụ gia HR-14LM đạt 10.206 MPa, trong khi mẫu sử dụng lignosulfonate đạt 11.890

Bảng 11. Thời gian quán của các vữa xi măng

Mẫu	Mật độ vữa (g/cm ³)	Thời gian quán				
		Điều kiện vận hành		Thời gian đạt độ quán (giờ.phút)		
		Nhiệt độ (°C)	Áp suất (MPa)	30 Bc	60 Bc	100 Bc
S1	1.89	85	45	5 giờ 46 phút	5 giờ 55 phút	6 giờ 5 phút
S2	1.89	85	45	5 giờ 58 phút	6 giờ 3 phút	6 giờ 8 phút

**Hình 7.** Biểu đồ thời gian quán của vữa xi măng sử dụng phụ gia HR-14LM 0,06 gal/sk.

MPa, cao hơn rõ rệt. Sự chênh lệch này có thể lý giải do lignosulfonate ngoài vai trò là phụ gia chậm đông còn có khả năng phân tán tốt hạt xi măng, giúp hệ vữa đồng nhất hơn và giảm hiện tượng kết tụ. Nhờ đó, quá trình thủy hóa diễn ra thuận lợi hơn, tạo ra cấu trúc đá xi măng đặc chắc, nâng cao cường độ cơ học. Đáng chú ý, cả hai hệ vữa đều đạt cường độ nén tối thiểu 500 psi ($\approx 3,45$ MPa) bảo đảm yêu cầu vận hành giếng theo API.

3.4.6. Thời gian quán của vữa xi măng trong điều kiện nhiệt độ 85°C, áp suất 45 MPa

Độ quán và thời gian quán của vữa xi măng được đo bằng máy đo độ quán Fann 290 HPHT, có áp suất tối đa là 207 MPa và nhiệt độ 204°C theo tiêu chuẩn API/RP-10B. Nghiên cứu đánh giá vữa xi măng không sử dụng

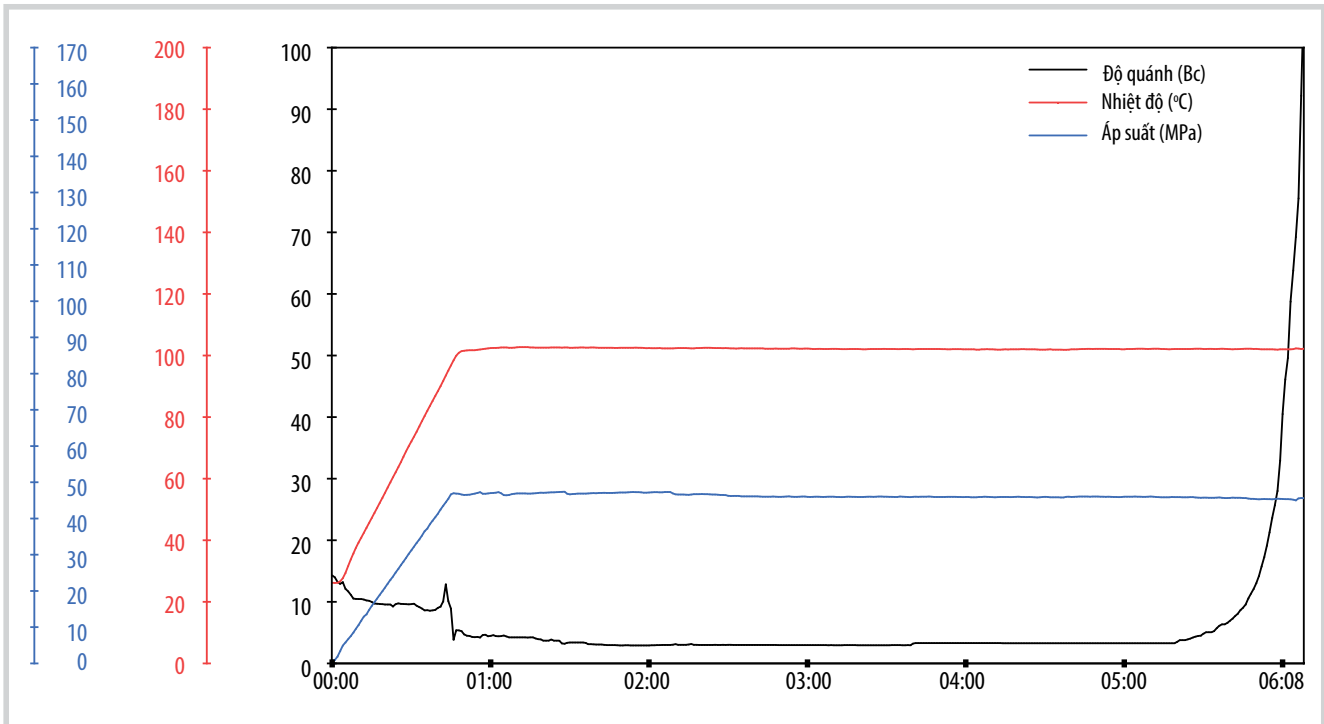
lignosulfonate và có sử dụng lignosulfonate được trình bày trong Hình 7 và 8.

Bc (Bearden Consistency unit) là đơn vị đo độ đặc quán của vữa xi măng. Trên thực tế, Bc không phải là độ nhớt tuyệt đối (cP) mà là đơn vị tương đối do API quy ước để đánh giá mức độ đặc quán trong quá trình bơm vữa.

Quy ước API:

- 0 - 30 Bc: vữa ở trạng thái bơm được.
- 60 Bc: ngưỡng mất khả năng bơm.
- 100 Bc: vữa đạt trạng thái “đặc quán”, được xem là thời gian đặc quán API.

Trong điều kiện nhiệt độ 85°C và áp suất 45 MPa (Hình 7), độ quán ban đầu của vữa xi măng duy trì ở mức



Hình 8. Biểu đồ thời gian quánh của vữa xi măng khi thay HR-14LM bằng lignosulfonate với hàm lượng 0,639% BWOC.

Bảng 12. Các nguyên tắc hóa học xanh trong việc ứng dụng phụ gia sinh học lignosulfonate

Nguyên tắc số	Nguyên tắc	Ứng dụng cho phụ gia sinh học
1	Ngăn ngừa chất thải	Tận dụng nguyên liệu tái tạo, giảm thải hóa chất tổng hợp
3	Giảm/loại bỏ chất độc hại	Không chứa kim loại nặng hay halogen, an toàn cho người và môi trường
7	Sử dụng nguyên liệu tái tạo	Lấy từ gỗ, tảo, vi sinh hoặc chất thải nông nghiệp
10	Hóa chất phân hủy sinh học	Phân hủy tự nhiên, không tích lũy lâu dài trong môi trường
12	Tính bền vững của hệ thống	Kéo dài thời gian đặc quánh, giảm hao hụt vật liệu và tiết kiệm tài nguyên

thấp, ổn định trong thời gian dài. Trong khoảng 5 giờ đầu, đường cong độ quánh hầu như nằm ngang, chứng tỏ vữa có tính bơm tốt và không xuất hiện hiện tượng gel hóa sớm. Nhiệt độ và áp suất được duy trì ổn định trong suốt quá trình. Sau khoảng 5 giờ 55 phút, độ quánh bắt đầu tăng nhanh và đạt 100 Bc tại 6 giờ 5 phút. Hàm lượng 0,06 gal/sk HR-14LM cho thời gian quánh phù hợp với đặc tính mong muốn của một hệ vữa xi măng giếng khoan, đảm bảo thời gian làm việc đủ dài để hoàn thành quá trình bơm ép.

Để so sánh, nhóm tác giả đã thay thế phụ gia HR-14LM với hàm lượng 0,06 gal/sk bằng lignosulfonate với hàm lượng 0,639% BWOC. Ban đầu hệ vữa xi măng có độ quánh (Bc) rất thấp, cho thấy lignosulfonate ngoài vai trò làm chậm đông, còn cải thiện đáng kể tính linh động và khả năng chảy loãng của vữa. Cơ chế chính là sự hấp phụ của phân tử lignosulfonate lên bề mặt hạt xi măng, tạo lực đẩy tĩnh điện và hiệu ứng phân tán, làm giảm hiện

tượng kết tụ. Nhờ đó, hệ vữa duy trì trạng thái đồng nhất và dễ bơm ép trong suốt hơn 5 giờ đầu. Khi độ quánh đạt khoảng 30 Bc, đường cong bắt đầu chuyển hướng, biểu hiện sự khởi phát quá trình thủy hóa mạnh hơn. Sau đó, độ quánh tăng nhanh theo đường dốc đứng và đạt 100 Bc sau khoảng 6 giờ 8 phút.

3.5. Đánh giá khả năng an toàn, thân thiện với môi trường

Để đánh giá mức độ thân thiện với môi trường của phụ gia sinh học sử dụng trong vữa xi măng, có thể áp dụng một số nguyên tắc tiêu biểu của hóa học xanh. Các nguyên tắc này hướng đến việc giảm chất thải, tăng hiệu quả sử dụng nguyên liệu, đảm bảo an toàn cho con người và môi trường, đồng thời duy trì tính bền vững của hệ thống vật liệu. Bảng 12 trình bày một số nguyên tắc chính và ứng dụng cho phụ gia sinh học.

Theo Jost Ruwoldt [14], lignosulfonate vốn là sản phẩm phụ tái sinh từ ngành giấy nên có khả năng phân

hủy sinh học cao và ít gây tác động môi trường hơn so với nhiều phụ gia polymer tổng hợp. Ligninchina [15] cho biết lignosulfonate được sản xuất với quy mô lớn, chi phí thấp, giá thành chỉ khoảng 200 - 500 USD/tấn, nhờ vậy có lợi thế cạnh tranh đáng kể so với các phụ gia tổng hợp và có tiềm năng sử dụng làm phụ gia kéo dài thời gian quánh với tính chất xanh nhờ cấu trúc hóa học đặc trưng giúp tăng cường tương tác mặt phân tử trong dung dịch nước.

4. Kết luận

Kết quả nghiên cứu đã cho thấy lignosulfonate là phụ gia phù hợp để sử dụng trong hệ xi măng dầu khí. Phụ gia này không chỉ đóng vai trò như một chất chậm đông thông thường thông qua việc kìm hãm tốc độ hydrate hóa mà còn tham gia vào các tương tác hóa học trực tiếp với các pha thủy hóa của xi măng.

Khi sử dụng lignosulfonate ở hàm lượng 0,639% BWOC đã giúp kéo dài thời gian đặc quánh của vữa xi măng lên đến 6 giờ 8 phút. Với cơ chế tác động kép, vừa vật lý vừa hóa học, lignosulfonate mang lại khả năng kiểm soát linh hoạt, đảm bảo tính ổn định và hiệu quả trong quá trình thi công. Bên cạnh đó, lợi thế về chi phí, nguồn gốc tự nhiên và tính thân thiện với môi trường khiến lignosulfonate trở thành một lựa chọn bền vững, phù hợp với xu thế phát triển vật liệu xanh trong ngành dầu khí. Nghiên cứu này không chỉ cung cấp bằng chứng khoa học thuyết phục cho việc ứng dụng lignosulfonate mà còn mở ra hướng đi mới cho việc tận dụng các phụ gia có nguồn gốc sinh học trong công nghiệp xi măng dầu khí, hướng đến mục tiêu hiệu quả - an toàn - bền vững.

Hướng nghiên cứu tiếp theo nhóm tác giả sẽ tập trung cải thiện và đánh giá sâu hơn các tính chất quan trọng của vữa và đá xi măng trám giếng, đặc biệt độ co ngót (shrinkage) nhằm xác định ứng suất nội sinh và lý giải khả năng ổn định cấu trúc vi mô của vật liệu. Việc này giúp giảm biến dạng thể tích và cường độ bám dính trượt (shear bond) ở thí nghiệm đo lực cắt tại giao diện ống - xi măng trong điều kiện áp suất cao nhiệt độ cao (HPHT), từ đó đánh giá ảnh hưởng đến độ bám dính và ma sát bề mặt, cũng như mức độ cải thiện khả năng cách ly vỉa và chống dòng chảy sau trám. Ngoài ra, nhóm tác giả sẽ tiếp tục tối ưu khả năng phục hồi lưu biến (thixotropy) của hệ vữa xi măng để dễ bơm và giữ vữa ổn định sau khi bơm, từ đó nâng cao hiệu quả và độ bền của hệ trám giếng.

Tài liệu tham khảo

[1] Caoxing Huang, Junmei Ma, Weiyu Zhang, Guohong Huang, and Qiang Yong, "Preparation

of lignosulfonates from biorefinery lignins by sulfomethylation and their application as a water reducer for concrete" *Polymers*, Volume 10, Issue 8, 2018. DOI: 10.3390/polym10080841.

[2] Yaqin Zhang, Feng Huo, Yanlei Wang, Yu Xia, Xin Tan, Suojian Zhang, and Hongyan He, "Theoretical elucidation of β -O-4 bond cleavage of lignin model compound promoted by sulfonic acid-functionalized ionic liquid", *Frontiers in Chemistry*, Volume 7, 2019. DOI: 10.3389/fchem.2019.00078.

[3] Thomas Aro and Pedram Fatehi, "Production and application of lignosulfonates and sulfonated lignin, *ChemSusChem*, 2017, DOI: 10.1002/cssc.201700082.

[4] Borregaard, "Cement retarders and dispersants for zonal isolation". [Online]. Available: <https://www.borregaard.com/markets/energy-resources/oil-gas/applications/cement-retarder>.

[5] Nanlong Hong and Xueqing Qiu, "Structure-adsorption behavior-dispersion property relationship of alkyl chain cross-linked lignosulfonate with different molecular weights", *ACS Omega*, Volume 5, Issue 1, pp. 109 - 118, 2020. DOI: 10.1021/acsomega.9b03535.

[6] Bernt O. Myrvold, "A new model for the structure of lignosulphonates: Part 1. Behaviour in dilute solutions", *Industrial Crops and Products*, Volume 27, Issue 2, pp. 214 - 219, 2008. DOI: 10.1016/j.indcrop.2007.07.010.

[7] Bernd Schäfer, *Naturstoffe in der chemischen Industrie*. Springer Spektrum, 2006. DOI: 10.1007/978-3-662-61017-6.

[8] P.J. Salazar Valencia, L.E. Bolívar Martinez, and S.T. Pérez Merchancano, "Molecular modeling of ammonium, calcium, sulfur, and sodium lignosulphonates in acid and basic aqueous environments", *Brazilian Journal of Physics*, Volume 45, Issue 6, pp. 567 - 574, 2015. DOI: 10.1007/s13538-015-0364-5.

[9] Guro Elise Fredheim, Svein Magne Braaten, and Bjørn E. Christensen, "Molecular weight determination of lignosulfonates by size-exclusion chromatography and multi-angle laser light scattering", *Journal of Chromatography A*, Volume 942, Issue 1 - 2, pp. 191 - 199, 2002. DOI: 10.1016/S0021-9673(01)01377-2.

[10] Bernt O. Myrvold, "The polyelectrolyte behavior of randomly branched lignosulfonates", *Tappi Journal*, Volume 6, Issue 11, pp. 10 - 14, 2007.

[11] Yonghong Deng, Yuan Wu, Yong Qian, Xinping Ouyang, Dongjie Yang, and Xueqing Qiu, "Adsorption and

desorption behaviors of lignosulfonate during the self-assembly of multilayers", *BioResources*, Volume 5, Issue 2, pp. 1178 - 1196, 2010.

[12] Mingfang Yan, Dongjie Yang, Yonghong Deng, P.Chen, Haifeng Zhou, and Xueqing Qiu, "Influence of pH on the behavior of lignosulfonate macromolecules in aqueous solution", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Volume 371, Issue 1 - 3, pp. 50 - 58, 2010. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2010.08.062.

[13] H. Li, Y. Deng, H. Ye, L. Xiao, and X. Qiu, "Effect of temperature on polyelectrolyte expansion of

lignosulfonate", *BioResources*, Volume 10, Issue 1, pp. 575 - 587, 2015.

[14] Jost Ruwoldt, "A critical review of the physicochemical properties of lignosulfonates: Chemical structure and behavior in aqueous solution", *Surfaces*, Volume 3, Issue 4, pp. 622 - 648, 2020. DOI: 10.3390/surfaces3040042.

[15] Ligninchina, "Sodium lignosulfonate-sulfite pulping byproduct", 2025. [Online]. Available: <https://www.ligninchina.com/sodium-lignosulfonate-sulfite-pulping-byproduct/>.

STUDY ON CHARACTERISTIC PROPERTIES AND THE INFLUENCE OF LIGNOSULFONATES ON THE THICKENING TIME OF CEMENT SLURRY AND SET CEMENT IN OIL WELL CEMENTING

Tran Viet Hoang¹, Ngo Thi Nguyen¹, Nguyen Van Ngo¹, Le Van Vien², Le Anh Son²

¹PVChem - Tech Co., Ltd.

²Southern DMC Petroleum Chemicals Joint Stock Company

Email: hoangtv@pvchem.com.vn

Summary

The study aims to evaluate the effect of lignosulfonate on the thickening time and compressive strength of cement at a dosage of 0.639 %BWOC. IR spectroscopy confirms that lignosulfonate possesses a well-defined structure featuring aromatic rings and sulfonate groups. EPR analysis demonstrates that lignosulfonate not only increases viscosity and reduces the hydration rate but also actively participates in chemical interactions within the cement matrix.

TGA and DTG analyses indicate that lignosulfonate undergoes a 2-stage thermal decomposition, beginning significantly at around 190°C, reflecting relatively high thermal stability. According to API Spec.10A and RP 10B-2 tests, the sample incorporating lignosulfonate exhibits a lower fluid loss of 0.552% compared to 0.644% for the HR-14LM sample, while the UCA compressive strength of both slurries reaches 500 psi within 8 hours. Furthermore, the average porosity decreases from 20.814% to 18.147%, and permeability is reduced from 0.033 mD to 0.006 mD when lignosulfonate is used. The thickening times to reach 100 Bc for the two samples are 6 hours 5 minutes and 6 hours 8 minutes, respectively.

Key words: Lignosulfonate, thickening time, well cementing, cement slurry and set cement.