

## HOÀN THIỆN HỆ HÓA PHẨM XỬ LÝ ACID VÙNG CẬN ĐÁY GIẾNG VIA CÁT KẾT TẠI MỎ BẠCH HỔ VÀ MỎ RỒNG

Nguyễn Văn Ngo<sup>1</sup>, Lê Văn Công<sup>1,3</sup>, Đỗ Thành Trung<sup>1</sup>, Nguyễn Quốc Dũng<sup>2</sup>, Đào Quốc Tuyền<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Tổng công ty Hóa chất và Dịch vụ Dầu khí - CTCP (PVChem)

<sup>2</sup>Liên doanh Việt - Nga "Vietsovpetro"

<sup>3</sup>Đại học Bách khoa Hà Nội

Email: conglv@pvchem.com.vn

<https://doi.org/10.47800/PVJ.2021.04-01>

### Tóm tắt

Bài báo giới thiệu quá trình hoàn thiện hệ hóa phẩm xử lý acid vùng cận đáy giếng via cát kết tại các mỏ Bạch Hổ và Rồng của Liên doanh Việt - Nga "Vietsovpetro". Thành phần chính của hệ acid (hàm lượng HF và tỷ lệ HCl/HF) được cải thiện theo hướng tiếp thu thành tựu khoa học công nghệ được áp dụng cho đối tượng đá cát kết; tăng khả năng phòng ngừa kết tủa thứ cấp các sản phẩm không mong muốn từ Fe(III) và Al(III). Trên cơ sở đó, nhóm tác giả đề xuất hướng tiếp tục hoàn thiện hệ acid và công nghệ triển khai phù hợp với giai đoạn cuối đời mỏ.

**Từ khóa:** Xử lý acid, vùng cận đáy giếng, chống kết tủa thứ cấp.

### 1. Giới thiệu

Công nghệ xử lý vùng cận đáy giếng nói chung và xử lý acid vùng cận đáy giếng nói riêng giúp phục hồi năng suất khai thác giếng sau thời gian khai thác. Để xử lý acid via cát kết, các công ty dầu khí thường sử dụng kiểu hệ acid có thành phần như trong Bảng 1.

HF có vai trò chính trong hòa tan nhiễm bẩn vô cơ từ các aluminosilicate (các loại khoáng sét, các khoáng thuộc họ feldspar...) và SiO<sub>2</sub>. Quá trình tương tác của HF với aluminosilicate và SiO<sub>2</sub>, các ion Al<sup>3+</sup>, Si<sup>4+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>... được giải phóng và cùng với việc pH của dung dịch tăng, một số chất mới khó tan hoặc ít tan được hình thành trong dung dịch acid sau phản ứng. Trong số đó có H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> và các phức chất chứa F<sup>-</sup> như: AlF<sup>2+</sup>, AlF<sub>2</sub><sup>+</sup>, AlF<sub>3</sub>, AlF<sub>6</sub><sup>3-</sup>... Phản ứng thứ cấp trong trường hợp xuất hiện các ion Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> sẽ tạo các chất kết tủa như Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>, Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>, K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>, CaSiF<sub>6</sub>... Sự hình thành vật liệu kết tủa trong không gian rỗng mới được giải phóng khỏi aluminosilicate sẽ gây bít nhét. HCl được bổ sung để giải quyết vấn đề đẩy cân bằng phản ứng về phía khó tạo các chất kết tủa, trong đó có các chất Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>, Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>, K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>, CaSiF<sub>6</sub> này.

Tổ hợp HCl + HF trở thành thành phần chính của hỗn hợp acid với tên gọi "Mud acid". Một sản phẩm khác của phản ứng giữa HF với aluminosilicate là SiO<sub>2</sub>, được tạo ra và tồn tại dưới dạng hạt rất mịn hấp phụ trên bề mặt kênh dẫn, hoặc có thể dưới dạng Si(OH)<sub>4</sub> kết tủa bít lại một phần các khoang rỗng.

Đến nay chưa có phương pháp giúp ngăn cản sự hình thành các kết tủa này. Acid acetic và chất kiểm soát kết tủa thứ cấp đều góp phần vào việc chống kết tủa thứ cấp các sản phẩm không mong muốn. Chất ức chế ăn mòn và trợ ức chế cho nhiệt độ cao có chức năng giảm thiểu sự ăn mòn thép của hệ hóa phẩm acid đối với thiết bị dùng trong tầng chứa, vận chuyển; trong bơm hỗn hợp acid vào vùng cận đáy giếng.

Xử lý acid vùng cận đáy giếng via cát kết bằng kiểu hệ acid có thành phần chính là HCl + HF, phụ thuộc chính vào việc lựa chọn thành phần hợp lý của hệ acid trong điều kiện cụ thể của đối tượng đá via dự kiến được xử lý. Ngoài kinh nghiệm liên quan tới sự hiểu biết, đánh giá khả năng phản ứng của hệ acid với đá via, sự thay đổi điều kiện via, khi chọn thành phần hỗn hợp acid xử lý, cần tập trung vào: (i) chọn thành phần chính của hệ acid (hàm lượng HF và tỷ lệ HCl/HF); (ii) kết tủa thứ cấp các sản phẩm không mong muốn; (iii) ăn mòn, và (iv) nhiệt độ đáy giếng. Bài báo này đề cập tới việc lựa chọn thành phần chính của hệ



Ngày nhận bài: 15/1/2021. Ngày phân biên đánh giá và sửa chữa: 15/1 - 16/3/2021.

Ngày bài báo được duyệt đăng: 1/4/2021.

acid (hàm lượng HF và tỷ lệ HCl/HF); (ii) kết tủa thứ cấp các sản phẩm không mong muốn.

## 2. Kết quả nghiên cứu và thảo luận

### 2.1. Quá trình và kết quả hoàn thiện thành phần chính yếu của hệ acid cho xử lý vùng cận đáy giếng ở Vietsovpetro

Tại Vietsovpetro, việc xử lý acid vùng cận đáy giếng được tiến hành lần đầu tiên tại giếng khai thác 41/MSP-1 mỏ Bạch Hổ vào năm 1988 (với mỏ Rồng giếng đầu tiên được thử nghiệm là giếng 303 RP2 vào 11/2003). Việc xử lý vùng cận đáy giếng tại mỏ Bạch Hổ thực sự bùng nổ trong giai đoạn 1992 - 1996 với tần suất xử lý từ 5 - 16 giếng/năm. Trong giai đoạn 1988 - 1999, Vietsovpetro thử nghiệm ứng dụng nhiều kiểu hệ acid khác nhau như: acid muối, acid sét, acid muối + acid sét, nhũ tương dầu - acid (gốc acid sét), polymer acid, vi nhũ tương acid, acid + hóa phẩm DMC... Đa số các giếng còn được khai thác ở chế độ tự phun, chỉ một lượng nhỏ giếng được chuyển sang vận hành khai thác theo phương pháp gaslift. Trong giai đoạn này, Vietsovpetro đưa ra hướng dẫn tạm thời cho xử lý vùng cận đáy giếng (Hướng dẫn RD 32-90 năm 1990) [1], nhưng chưa đưa ra thành phần khuyến dùng về tỷ lệ các cấu tử trong hệ hóa phẩm.

Năm 2001, Vietsovpetro biên soạn và ban hành đưa vào sử dụng Hướng dẫn chính thức cho xử lý vùng cận đáy giếng, RD SP 66/2001 [2]. Hướng dẫn này có đối tượng địa chất bao trùm cả đối tượng cát kết, đối tượng

móng phong hóa và có đủ thành phần khuyến dùng của các cấu tử trong hệ hóa phẩm. Trên cơ sở Hướng dẫn RD SP 66/2001, Vietsovpetro biên soạn Hướng dẫn RD SP 66/2006 [3], trong đó bỏ phần sử dụng phương pháp gọi dòng bằng hệ hóa phẩm DMC (XP1+XP2) có trong Hướng dẫn RD SP 66/2001.

Theo các Hướng dẫn RD SP 66/2001 và 66/2006, để xử lý acid đối tượng cát kết, Vietsovpetro sử dụng phối hợp hệ acid trên cơ sở acid HCl (còn được gọi là acid muối) và hệ acid trên cơ sở hỗn hợp acid HCl + HF (còn được gọi là acid sét) có thành phần như trong Bảng 2.

Quá trình hoàn thiện thành phần chính yếu của hệ acid cho xử lý vùng cận đáy giếng vỉa cát kết ở Vietsovpetro kế thừa các nghiên cứu và kinh nghiệm của các công ty dịch vụ trên thế giới để áp dụng vào điều kiện cụ thể tại các mỏ Bạch Hổ và Rồng (Bảng 3). Khi đá vỉa có độ hòa tan trong HCl cao (> 20%) chỉ cần dùng HCl để xử lý; còn khi độ hòa tan này thấp (< 20%) mới cần dùng hỗn hợp chứa HCl và HF. Vỉa đá tan tốt trong HCl thường chứa hàm lượng khoáng carbonate cao và vật liệu nhiễm bẩn vô cơ cũng là khoáng carbonate, nên chỉ cần dùng HCl cũng đủ để loại trừ. Còn đối với đá vỉa chứa nhiều aluminosilicate và ít carbonate, thì vật liệu nhiễm bẩn vô cơ cũng chứa chủ yếu aluminosilicate. Để loại trừ nhiễm bẩn vô cơ trong trường hợp này bắt buộc phải dùng acid HF. Tùy thuộc vào độ thấm và thành phần khoáng vật đá vỉa, khuyến cáo lựa chọn nồng độ "Mud acid". Chẳng hạn, khi đá vỉa có độ thấm cao (> 100 mD), vỉa đá có hàm lượng

**Bảng 1.** Thành phần điển hình của hệ acid cho xử lý vùng cận đáy giếng vỉa cát kết

TT	Tên cấu tử	Chức năng chính
1	Acid HCl	Nâng cao tỷ lệ HCl/HF để giảm thiểu kết tủa thứ cấp; hòa tan khoáng vật carbonate
2	Acid HF	Hòa tan nhiễm bẩn từ aluminosilicate (các loại khoáng vật sét, feldspar), SiO <sub>2</sub>
3	Acid acetic	Tạo hiệu ứng đệm giữ pH ở mức thấp ngăn ngừa kết tủa gel Fe(OH) <sub>3</sub>
4	Chất kiểm soát kết tủa thứ cấp	Chống kết tủa từ Fe(III) và Al(III)
5	Chất ức chế ăn mòn và trợ ức chế cho nhiệt độ cao	Giảm thiểu sự ăn mòn thép của hệ hóa phẩm
6	Chất hoạt động bề mặt	Tăng tính tiếp xúc của acid với bề mặt không gian rỗng đá vỉa
7	Nước kỹ thuật	Môi trường phân tán

**Bảng 2.** Thành phần các hệ acid muối và acid sét theo Hướng dẫn RD SP 66/2001 và RD SP 66/2006

TT	Thành phần	Nồng độ (%)	
		Acid muối	Acid sét
1	HCl	10 - 15	8 - 10
2	HF	-	3 - 5
3	CH <sub>3</sub> COOH	2 - 5	2 - 5
4	ATMP (Aminotris methylene phosphonic acid)	1 - 2	1 - 2
5	Chất ức chế ăn mòn	1 - 5	1 - 5
6	Chất hoạt động bề mặt	0,5 - 1	-
7	Nước	Cho đủ 100%	Cho đủ 100%

**Bảng 3.** Hướng dẫn lựa chọn thành phần chính yếu của hỗn hợp acid được thừa nhận rộng rãi

Theo tiêu chí năm 1983				
Tiêu chí lựa chọn		Hỗn hợp acid chính	Hỗn hợp acid tiền trước xử lý	
<b>Độ hòa tan trong HCl cao (&gt; 20%)</b>		Chỉ dùng acid HCl		
<b>Độ thấm cao (&gt; 100 mD)</b>				
Hàm lượng khoáng thạch anh cao (> 80%) Hàm lượng khoáng sét thấp (< 5%)		12% HCl, 3% HF	15% HCl	
Hàm lượng khoáng feldspar cao (> 20%)		13,5% HCl, 1,5% HF	15% HCl	
Hàm lượng khoáng sét cao (> 10%)		6,5% HCl, 1% HF	5% HCl cùng phụ gia khử sắt	
Hàm lượng sét chlorite cao (chứa nhiều Fe)		3% HCl, 1% HF	5% HCl cùng phụ gia khử sắt	
<b>Độ thấm thấp (&lt; 10 mD)</b>				
Hàm lượng khoáng sét thấp (< 10%)		6% HCl, 1,5% HF	7,5% HCl hoặc 10% acid acetic	
Hàm lượng sét chlorite cao (chứa nhiều Fe)		3% HCl, 0,5% HF	5% acid acetic	
Theo tiêu chí năm 1990				
Nhiệt độ	Thành phần khoáng vật, trầm tích	Thành phần acid chính gắn với khoảng độ thấm		
		> 100 mD	20 – 100 mD	< 20 mD
< 93°C	Hàm lượng thạch anh > 80% Hàm lượng sét thấp < 10%	12% HCl, 3% HF	10% HCl, 2% HF	6% HCl, 1,5% HF
	Hàm lượng sét cao > 10% Hàm lượng bột kết thấp < 10%	7,5% HCl, 3% HF	6% HCl, 1% HF	4% HCl, 0,5% HF
	Hàm lượng sét cao > 10% Hàm lượng bột kết cao > 10%	10% HCl, 1,5% HF	8% HCl, 1% HF	6% HCl, 0,5% HF
	Hàm lượng sét thấp < 10% Hàm lượng bột kết cao > 10%	12% HCl, 1,5% HF	10% HCl, 1% HF	8% HCl, 0,5% HF
> 93°C	Hàm lượng thạch anh > 80% Hàm lượng sét thấp < 10%	10% HCl, 2% HF	6% HCl, 1,5% HF	6% HCl, 1,5% HF
	Hàm lượng sét cao > 10% Hàm lượng bột kết thấp < 10%	6% HCl, 1% HF	4% HCl, 0,5% HF	4% HCl, 0,5% HF
	Hàm lượng sét cao > 10% Hàm lượng bột kết cao > 10%	8% HCl, 1% HF	6% HCl, 0,5% HF	6% HCl, 0,5% HF
	Hàm lượng sét thấp < 10% Hàm lượng bột kết cao > 10%	10% HCl, 1% HF	8% HCl, 0,5% HF	8% HCl, 0,5% HF

thạch anh cao (> 80%) và hàm lượng khoáng sét thấp (< 5%), có thể dùng “Mud acid” với nồng độ đủ (HF = 3%), tức có thành phần 12% HCl + 3% HF và tỷ lệ HCl/HF = 4; với đá vôi chứa hàm lượng khoáng feldspar cao (> 20%), nên dùng “Mud acid” ở mức ½ nồng độ (1,5% HF), nhưng tăng tỷ lệ HCl/HF lên thành 9; với đá vôi chứa hàm lượng khoáng sét cao (> 10%), “Mud acid” ở mức 1/3 nồng độ (1% HF) được khuyên dùng với tỷ lệ HCl/HF tăng lên thành 6,5.

Ở trường hợp đá vôi chứa hàm lượng khoáng feldspar cao (> 20%), việc hạ thấp nồng độ HF và tăng HCl/HF có cùng mục đích hạn chế kết tủa thứ cấp của các muối  $Na_2SiF_6$ ,  $K_2SiF_6$ ,  $Na_3AlF_6$ ,  $K_3AlF_6$ ... Đối với đá vôi chứa hàm lượng khoáng sét cao (> 10%), việc hạ thấp nồng độ HF và tăng HCl/HF ngoài mục đích hạn chế kết tủa thứ cấp của các hợp chất  $Al(OH)_3$ ,  $AlF(OH)_2$ ,  $AlF_2(OH)$ ,  $AlF_3$  còn làm giảm xác suất gây hiện tượng phá hủy quá mức thành hệ

đá vôi, không chỉ làm giảm độ bền thành hệ, còn xuất hiện và di chuyển các hạt mịn (fine migration).

Hướng dẫn của Vietsovetropetrol chọn thành phần chính của hỗn hợp acid, chọn lọc và nâng cấp các tiêu chí có từ năm 1983, bổ sung các tiêu chí liên quan tới hàm lượng bột kết, nhiệt độ và độ thấm đá vôi vùng cận đáy giếng. Lý do chính ở đây liên quan tới việc các loại khoáng sét và trầm tích hạt mịn, trong đó có bột kết, vì có diện tích bề mặt riêng rất lớn, phản ứng rất nhanh với acid HF. Phản ứng nhanh dẫn tới giảm chiều sâu xâm nhập của dung dịch acid và làm tăng đột biến hàm lượng các chất có thể gây kết tủa thứ cấp trong không gian rỗng đá vôi. Tốc độ phản ứng cũng phụ thuộc rất mạnh vào nhiệt độ và nguy cơ kết tủa gây bít nhét lớn đối với đá vôi có độ thấm nhỏ. Trong trường hợp này, để hạn chế tác hại của sự kết tủa thứ cấp, cần giảm hàm lượng HF và tăng tỷ lệ HCl/HF đối với đá vôi có độ thấm nhỏ hơn và nhiệt độ cao hơn.

**Bảng 4.** Một số đặc tính địa chất của đối tượng Oligocene dưới mỏ Bạch Hổ

TT	Tên chỉ tiêu/ đặc tính	Giá trị cụ thể	Nguồn	Điều kiện biên trong chọn HF và HCl/HF
(a)	(b)	(1)	(2)	(3)
1	Độ hòa tan trong acid HCl 15%	< 15%	[4]	> 20%
2	Hàm lượng khoáng thạch anh	18 - 50% (TB: 45%)	[4, 5]	> 80%
3	Hàm lượng khoáng feldspar	20 - 26%	[4, 5]	> 20%
4	Tổng hàm lượng khoáng sét	16 - 36% (TB: 15%)	[4, 5]	> 10%
5	Hàm lượng bột kết (siltstone - aleurolite)	5 - 19% (TB: 10%)	[4, 5]	> 10%
6	Khoảng độ thấm	20 - 200 mD (TB: 30)	[5]	20 - 100 mD
7	Nhiệt độ vỉa chứa	Tới 138 °C	[5]	> 93 °C

Việc nghiên cứu điều chỉnh thành phần chính yếu của hệ acid ở Vietsovpetro trong thời gian qua gồm: nghiên cứu giảm hàm lượng HF, tăng tỷ lệ HCl/HF và nghiên cứu thay thế toàn bộ hoặc một phần acid HCl bằng acid hữu cơ.

Với mục tiêu xem xét tính hợp lý về nồng độ HF và tỷ lệ HCl/HF trong các hướng dẫn nội bộ RD SP 66/2001 và RD SP 66/2006 cho xử lý vùng cận đáy giếng, tháng 3/2006, Vietsovpetro và PVChem tiến hành đề tài nghiên cứu “Nghiên cứu và lựa chọn hỗn hợp acid để xử lý vùng cận đáy giếng nhằm tăng hệ số sản phẩm của giếng khai thác và độ tiếp nhận của giếng bơm ép thuộc Oligocene dưới mỏ Bạch Hổ” [4]. Trong nghiên cứu này, để chọn nồng độ HF và tỷ lệ HCl/HF, nhóm tác giả đã dựa trên một số nhóm thông tin liên quan tới đá chứa, vỉa chứa như cột chỉ tiêu đặc tính Bảng 4. Những nhóm thông tin này, về thực chất, chính là các tiêu chí trong hướng dẫn được thừa nhận rộng rãi trên thế giới, được các hãng lớn như Schlumberger, BJ, Halliburton tuân thủ và đã được tóm tắt trên Bảng 3.

Theo nghiên cứu [4], độ hòa tan của 8 mẫu đá vỉa đặc trưng cho Oligocene dưới của Bạch Hổ trong dung dịch HCl 15%, 10% HCl + 3% HF, 8% HCl + 1,5% HF, và 6% HCl + 1% HF cho các giá trị trung bình tương ứng là 15,07%; 50,71%; 37,08% và 30,33%. Đá vỉa Oligocene, Bạch Hổ hòa tan kém trong acid HCl, hòa tan mạnh trong hỗn hợp chứa 3% HF và hòa tan tốt trong hỗn hợp chứa 1 - 1,5% HF. Độ hòa tan trong 15% HCl thấp vì đá vỉa Oligocene chứa rất ít khoáng carbonate nhưng lại chứa nhiều khoáng sét, feldspar và bột kết. Theo kinh nghiệm của Schlumberger, hàm lượng HF hợp lý là hàm lượng theo đó độ hòa tan đá vỉa trong hỗn hợp HCl + HF > 15% và vượt tối thiểu 10% so với độ tan của nó trong dung dịch 15% HCl. Như vậy, dung dịch acid chứa 3% HF là không phù hợp cho Oligocene dưới, còn dung dịch chứa 1% và 1,5% HF có thể coi là hợp lý hơn.

So sánh các giá trị đặc tính liên quan tới cát kết Oligocene dưới ở cột (1), Bảng 4 với các tiêu chí trong Hướng dẫn dùng trong chọn thành phần hỗn hợp acid được thừa

nhận rộng rãi đưa trong Bảng 3 và được tóm tắt trong cột (3), Bảng 4, nghiên cứu [4] để xuất thành phần chính cho hỗn hợp acid sét sử dụng cho đối tượng này là 8% HCl + 1,5% HF và 6% HCl + 1% HF. So sánh phương án đề xuất này với hướng dẫn cơ sở của Vietsovpetro, RD SP 66/2001 và RD SP 66/2006, hàm lượng HF trong hỗn hợp acid sét (HCl+HF) đã được điều chỉnh từ 3 - 5% xuống còn 1 - 1,5%; còn tỷ lệ HCl/HF đã tăng từ 2 - 2,7 lên 5,3 - 6 lần. Phương án điều chỉnh thành phần chính yếu của hệ acid cho cát kết Oligocene dưới đưa ra trong nghiên cứu [4] tuy chưa phải là phương án tuân thủ cao với các tiêu chí tiên tiến của hướng dẫn dùng trong chọn thành phần hỗn hợp acid được thừa nhận rộng rãi đưa trong Bảng 3, nhưng cũng được coi là bước điều chỉnh lớn so với hướng dẫn đưa trong các RD SP 66/2001 và RD SP 66/2006.

Phương án điều chỉnh thành phần chính yếu của hệ acid cho cát kết Oligocene dưới đưa ra trong nghiên cứu [4] sau đó cũng được xem xét áp dụng cho các đối tượng Miocene và Oilocene trên, mỏ Bạch Hổ. Cơ sở cho áp dụng cũng dựa trên những thông tin có sẵn tại Vietsovpetro về hàm lượng cao của các khoáng sét và bột kết trong các đối tượng Miocene và Oilocene trên này. Với mục tiêu tiếp tục hoàn thiện hệ acid cho xử lý vỉa cát kết (gồm Miocene dưới, Oligocene trên, Oligocene dưới) tại các mỏ Bạch Hổ và Rồng nói chung, Vietsovpetro cho tiến hành công trình nghiên cứu [5], trong đó có phần nghiên cứu điều chỉnh thành phần chính yếu của hệ acid cho cát kết. Trên cơ sở phân tích, đánh giá toàn diện các tiêu chí về thành phần khoáng vật, trầm tích, khoảng biến thiên nhiệt độ, khoảng biến thiên độ thấm... nghiên cứu [5] (thực hiện năm 2016) để xuất tiếp tục điều chỉnh giảm hàm lượng HF nhưng tăng tỷ lệ HCl/HF.

Cụ thể, thành phần chính cho hỗn hợp acid sử dụng cho đối tượng cát kết các mỏ Bạch Hổ và Rồng là 6% HCl + 0,5% HF (với tỷ lệ HCl/HF = 12) cho điều kiện nhiệt độ > 93 °C và 8% HCl + 1% HF (với tỷ lệ HCl/HF = 8) cho điều kiện

nhệt độ < 93 °C. Với điều chỉnh này, thành phần chính yếu của hỗn hợp acid sét sử dụng cho các đối tượng cát kết các mỏ Bạch Hổ và Rồng đã hoàn toàn đáp ứng các tiêu chí đưa ra trong hướng dẫn cho chọn thành phần hỗn hợp acid chính cho xử lý acid vữa cát kết được Schlumberger, Halliburton, Baker Hughes công nhận...

Liên quan tới vấn đề hoàn thiện thành phần chính yếu của hệ acid cho xử lý vữa cát kết, Vietsovetro và PVChem còn tiến hành nghiên cứu thay thế một phần toàn bộ hoặc acid HCl bằng acid hữu cơ cho một số trường hợp.

Việc sử dụng các acid hữu cơ thay cho acid HCl là do các loại khoáng sét chlorite, illite, kaolinite, montmorillonite và khoáng zeolite được coi là rất nhạy cảm với tác động của acid mạnh như HCl [6]. HCl tham gia trao đổi proton (H<sup>+</sup>) với các cation trong ô mạng sét (Al, Fe, Ca, Mg...) làm thay đổi cấu trúc của sét. Tùy vào mức độ proton hóa mà cấu trúc của sét có thể bị biến dạng hoặc phá hủy hoàn toàn. Thường thì, ở điều kiện nhiệt độ càng cao mức độ tương tác của HCl với khoáng sét càng mạnh. Phá hủy thái quá cấu trúc sét là nguyên nhân của hiện tượng gọi là sự xuất hiện và dịch chuyển của các hạt mịn - hiện tượng gây ảnh hưởng rất xấu tới hiệu quả của xử lý vùng cận đáy giếng vữa cát kết chứa nhiều sét và bột kết.

Các nghiên cứu cơ bản chỉ ra rằng, hầu như tất cả các loại khoáng sét đều có nhiệt độ mà ở trên mức đó nó trở nên không ổn định dưới tác động của acid và khả năng bị phá hủy cấu trúc bởi acid của các khoáng sét và zeolite giảm dần theo thứ tự: analcime (zeolite) → chlorite → illite → smectite → kaolinite [7]. Áp vào điều kiện cát kết các mỏ Bạch Hổ và Rồng, thấy rằng một số lượng giếng khá lớn tại các mỏ này mở vữa vào đối tượng vữa chứa hàm lượng khoáng sét (chlorite, illite, kaolinite, montmorillonite) và zeolite cao, vữa có nhiệt độ cao. Với các đối tượng này, việc sử dụng acid hữu cơ (hoặc hỗn hợp acid hữu cơ) thay cho HCl là hoàn toàn hợp lý để không phá hủy quá mức cấu trúc các khoáng sét trong thành phần xi măng đá vữa.

Với mục tiêu giảm mức độ ảnh hưởng xấu của HCl tới hiệu quả xử lý vùng cận đáy giếng vữa cát kết đối với các giếng vữa chứa hàm lượng sét cao và zeolite, vừa có nhiệt độ cao và đã có liên kết kém, từ năm 2014, Vietsovetro đã nghiên cứu, thử nghiệm theo hướng này [8]. Kết quả của

nghiên cứu [8], ngoài việc giảm hàm lượng HF về mức hợp lý (còn 0,5%) và tăng tỷ lệ HCl/HF để đảm bảo giảm thiểu nhiễm bẩn thứ cấp, còn thay thế một phần hoặc toàn bộ acid HCl trong hỗn hợp HCl+HF bằng các acid hữu cơ là acid formic và acid acetic.

Tóm lại, những phân tích và thông tin liên quan được cung cấp ở trên cho thấy, Vietsovetro và PVChem đã có những cố gắng vượt bậc và từng bước vững chắc trong việc hoàn thiện hệ hóa phẩm acid cho xử lý acid vùng cận đáy giếng vữa cát kết tại các mỏ Bạch Hổ và Rồng trên khía cạnh điều chỉnh thành phần chính yếu (hàm lượng HF, tỷ lệ HCl/HF và thay thế một phần HCl bằng acid hữu cơ) của hệ acid. Thành phần acid chính được hoàn thiện ngày càng đáp ứng tốt hơn các tiêu chí kỹ thuật được thừa nhận rộng rãi và phù hợp hơn với điều kiện vữa.

## 2.2. Quá trình và kết quả hoàn thiện, nâng cấp khả năng chống kết tủa thứ cấp cho hệ acid xử lý vùng cận đáy giếng ở Vietsovetro

Trong công nghệ xử lý acid vùng cận đáy giếng vữa cát kết bằng kiểu hệ acid như Bảng 1 có 2 nhóm đối tượng kết tủa thứ cấp là kết tủa các hợp chất chứa Fe (III) và các hợp chất chứa Al (III).

Sắt, dưới dạng Fe (II) và Fe (III), có cơ hội dung nạp vào hỗn hợp acid xử lý từ các nguồn khác nhau như bồn chứa, dụng cụ bơm, lồng giếng và từ khoáng vật trong đá vữa. Khi nằm trong bồn chứa bằng sắt, sắt hòa tan, lúc đầu là hỗn hợp Fe (II) và Fe (III), sau đó do sự có mặt của oxy, Fe (II) sẽ chuyển hoàn toàn về dạng Fe (III). Trong quá trình bơm xuống đáy giếng, hỗn hợp acid hòa tan sản phẩm ăn mòn thép (thường gồm FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, FeO.(OH)... ) từ dụng cụ bơm, đường ống khai thác và đoạn ống chống dưới đáy giếng. Trong trường hợp này, sản phẩm chứa sắt hòa tan vẫn là hỗn hợp Fe (II) và Fe (III). Trong đá vữa, sắt chứa trong khoáng chứa sắt như chlorite chứa sắt ((Mg, Al, Fe)<sub>12</sub>[(Si<sub>3</sub>Al)<sub>8</sub>O<sub>20</sub>].(OH)<sub>16</sub>), siderite (FeCO<sub>3</sub>), pyrite (FeS<sub>2</sub>)... và có thể ở dạng muối sắt hòa tan trong nước vữa. Khi tương tác với acid, các khoáng này chuyển về dạng muối hòa tan của Fe (II) và Fe (III). Hợp chất chứa sắt được dung nạp vào hỗn hợp acid xử lý và 2 dạng Fe(OH)<sub>2</sub> và Fe(OH)<sub>3</sub> có tiềm năng lớn gây bít nhét khoang rỗng đá vữa vùng cận đáy giếng. Trong môi trường acid xử lý có pH dao động trong

Bảng 5. Khoảng pH kết tủa của một số hydroxide

TT	Loại hydroxide	pH bắt đầu kết tủa với nồng độ kết tủa > 0,01M	pH kết tủa hoàn toàn khi nồng độ ion tự do còn lại < 10 <sup>-5</sup> M
1	Al(OH) <sub>3</sub>	4,0	5,2
2	Fe(OH) <sub>3</sub>	2,3	4,1
3	Fe(OH) <sub>2</sub>	7,5	9,7



khoảng < 1 - 5,5, các hydroxide này, tùy thuộc vào độ pH có thể tồn tại dưới dạng gel  $Fe(OH)_2 \cdot nH_2O$  và  $Fe(OH)_3 \cdot mH_2O$  (Bảng 5 [9]).

Kết quả nghiên cứu trên mẫu lõi cát kết [10] cho thấy, với đá vôi với hàm lượng khoáng chứa sắt  $\geq 0,5\%$  cần phải có chất chelate trong thành phần hệ acid để kiểm soát sự kết tủa của  $Fe(OH)_3$  (chưa tính đến hàm lượng sắt có nguồn gốc từ bồn chứa dụng cụ bơm, lòng giếng). Các nghiên cứu [11, 12] cho thấy, trong xử lý acid vôi cát kết, nồng độ ion sắt trong dung dịch sau phản ứng được đẩy qua miệng giếng, thường lên tới 9.000 - 10.000 ppm. Giới hạn 10.000 ppm này hiện tại được sử dụng rộng rãi trong các nghiên cứu đánh giá liên quan tới khả năng chống kết tủa  $Fe(OH)_3$  của các hỗn hợp acid để xuất hoặc được nghiên cứu.

Ion nhôm ( $Al^{3+}$ ) được giải phóng khi acid HF tác dụng với các aluminosilicate chẳng hạn như với các khoáng sét kaolinite, montmorillonte, illite, chlorite và các khoáng feldspar kali ( $KAlSi_3O_8$ ), feldspar natri ( $NaAlSi_3O_8$ ). Trong dung dịch acid xử lý, tùy thuộc vào giá trị pH,  $Al^{3+}$  có thể tham gia các dạng kết tủa không mong muốn như  $Al(OH)_3$ ,  $AlF(OH)_2$ ,  $AlF_2(OH)$  dưới dạng gel và  $AlF_3$  kết tủa rắn màu trắng. Theo tài liệu [9]  $Al(OH)_3$  bắt đầu kết tủa ở pH = 4 và kết tủa hoàn toàn ở pH = 5,2 (Bảng 5).

Nghiên cứu cơ bản cho thấy, ở kiểu hệ trên cơ sở acid hữu cơ + HF, việc phòng ngừa kết tủa  $Al(III)$  dưới dạng kết tủa màu trắng không tan của  $AlF_3$  thuộc vào dạng khó nhất. Nghiên cứu cho thấy, sự kết tủa  $AlF_3$  xảy ra mạnh khi tỷ lệ F/Al trong dung dịch acid > 1,9 [13, 14]. Việc phòng ngừa kết tủa  $AlF_3$  trong giai đoạn đầu xử lý khi nồng độ F- còn cao và nồng độ ion  $Al^{3+}$  thấp là khó hơn. Theo thời gian, đi liền với sự hòa tan aluminat bằng HF, nồng độ

$Al^{3+}$  lại tăng dần, tỷ lệ F/Al giảm dần và nguy cơ kết tủa  $AlF_3$  giảm thấp.

Để phòng ngừa, giảm nhẹ mức độ kết tủa thứ cấp từ  $Fe(III)$  và  $Al(III)$  trong xử lý acid vùng cận đáy giếng, có thể thực hiện theo các cách: (i) giữ cho dung dịch acid có pH thấp hơn mức mà các hydroxide không bị kết tủa; (ii) đưa  $Fe(III)$  về dạng  $Fe(II)$  có pH kết tủa cao hơn thông qua việc sử dụng chất khử; (iii) giữ cho các ion  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  và  $Fe^{2+}$  ở trạng thái không liên kết với nhóm hydroxyl ( $OH^-$ ) thông qua dùng các hợp chất chelate; và (iv) trong trường hợp, đá vôi chứa nhiều bột kết và sét, giảm hàm lượng HF để giảm tương đối hàm lượng chất kết tủa và tăng tỷ lệ HCl/HF để tăng tính tan của các hợp chất có thể kết tủa.

Xét điều kiện phòng ngừa, giảm nhẹ mức độ kết tủa thứ cấp từ  $Fe(III)$  và  $Al(III)$  trong xử lý acid vùng cận đáy giếng ở Vietsovpetro, việc giảm hàm lượng HF, tăng tỷ lệ HCl/HF, tức là cách (iv) đã được áp dụng triệt để; cách (i) giữ cho dung dịch acid có pH thấp hơn mức mà các hydroxide có thể kết tủa cũng được tiến hành thường xuyên thông qua cấu tử acid acetic; cách (iii) dùng hợp chất chelate từ NTF (ATMP) đã được tiến hành, nhưng kết quả còn hạn chế. Vì vậy, để nâng cao khả năng phòng ngừa, giảm nhẹ mức độ kết tủa thứ cấp từ  $Fe(III)$  và  $Al(III)$ , cần tập trung nâng cấp hệ chất chelate và sử dụng thêm chất khử sắt.

Việc nâng cấp hệ chất chelate và sử dụng thêm chất khử sắt đã được Vietsovpetro tiến hành từ năm 2014 [8], có khả năng vượt trội so với hợp chất trên cơ sở ATMP khi sử dụng với kiểu hệ acid muối trên cơ sở HCl và acid sét trên cơ sở hỗn hợp HCl + HF. Tuy nhiên, khi sử dụng với các hệ mà HCl được thay thế bằng acid hữu cơ (acid formic, acid acetic), với thời gian để lưu trên 6 giờ thì vẫn thấy

**Bảng 6.** Thành phần hệ chất chelate DMC-CAF

TT	Thành phần	Nồng độ (% khối lượng)
1	Hydroxycarboxylic acid	20 - 40
2	Aminopolycarboxylic acid	10 - 30
3	Erythorbic acid	5 - 10
4	Alpha olefin sulfonate	4 - 7
5	Organophosphoric acid	1 - 5
6	Nước	Còn lại

**Bảng 7.** Kết quả đánh giá khả năng phòng ngừa kết tủa thứ cấp các hợp chất  $AP^{3+}$  của hệ hóa phẩm acid hữu cơ xử lý chính

TT	Ký hiệu mẫu	Ký hiệu mẫu				
		ID2-AI1	ID2-AI2	ID2-AI3	ID2-AI4	ID2-AI5
1	<b>Nồng độ <math>Al^{3+}</math> ban đầu</b>	<b>1.000</b>	<b>2.000</b>	<b>3.000</b>	<b>4.000</b>	<b>10.000</b>
2	Trạng thái vật lý	Lỏng, màu tím, không thấy xuất hiện kết tủa dưới đáy				
3	pH	3,15	4,21	4,11	5,21	4,56
4	Nồng độ $Al^{3+}$ còn lại trong dung dịch, ppm theo phương pháp UV-VIS	952	1.925	2.880	3.820	9.851
5	Hiệu quả phòng ngừa kết tủa thứ cấp	95,2%	96,3%	96,0%	95,5%	98,5%

**Bảng 8.** Kết quả đánh giá khả năng phòng ngừa kết tủa thứ cấp các hợp chất  $Fe^{3+}$  của hệ hóa phẩm acid hữu cơ xử lý chính

TT	Ký hiệu mẫu	Ký hiệu mẫu				
		ID2-Fe1	ID2-Fe2	ID2-Fe3	ID2-Fe4	ID2-Fe5
1	<b>Nồng độ <math>Fe^{3+}</math> ban đầu</b>	<b>1.000</b>	<b>2.000</b>	<b>3.000</b>	<b>4.000</b>	<b>10.000</b>
2	Trạng thái vật lý	Lỏng, màu tím, không thấy xuất hiện kết tủa dưới đáy				
3	pH	4,02	5,13	5,15	3,15	4,32
4	Nồng độ $Fe^{3+}$ còn lại trong dung dịch, ppm theo phương pháp UV-VIS	963	1.972	2.850	3.840	9.750
5	Hiệu quả phòng ngừa kết tủa thứ cấp	96,3%	98,6%	95,0%	96,0%	97,5%

sự xuất hiện của kết tủa rắn màu trắng. Hợp chất kết tủa ở đây chính là  $AlF_3$ . Hiện tượng vừa mô tả cho thấy, chất chelate của nghiên cứu [8] chưa đủ an toàn khi sử dụng với các hệ acid mà HCl được thay thế bằng acid hữu cơ, nhất là khi thời gian gọi dòng không thể kết thúc trước 6 giờ như điều kiện gọi dòng ở cuối đời khai thác mỏ, khi áp suất vỉa đã suy giảm nghiêm trọng.

Nhóm tác giả đã tiếp tục nghiên cứu hoàn thiện hệ chất chelate phục vụ tốt cho cả các hệ dùng acid HCl và các hệ mà HCl được thay thế bằng acid hữu cơ. Chất chelate có thành phần như Bảng 6 (được đặt tên là DMC-CAF).

Khả năng chelate ion  $Fe^{3+}$  và ion  $Al^{3+}$  của hệ dung dịch acid hữu cơ xử lý chính được đưa tương ứng trong Bảng 7 và 8.

Kết quả trên Bảng 7 cho thấy, ở nồng độ gây nhiễm bẩn bởi ion  $Al^{3+}$  từ 1.000 - 10.000 ppm, hệ chất chelate đề xuất có khả năng giữ 95 - 98,5% ion  $Al^{3+}$  ở dạng tự do không kết tủa. Điểm đặc biệt hơn là ở thời gian sau 12 giờ lưu mẫu trong dung dịch sau phản ứng không xuất hiện kết tủa màu trắng đặc trưng cho hợp chất  $AlF_3$ . Tương tự như vậy, kết quả trên Bảng 8 cho thấy, ở nồng độ gây nhiễm bẩn bởi ion  $Fe^{3+}$  từ 1.000 - 10.000 ppm, hệ chất chelate đề xuất có khả năng giữ 95 - 97,8% ion  $Fe^{3+}$  ở dạng tự do không kết tủa. Các kết quả cho thấy, hệ chất chelate với thành phần như trong Bảng 6, đáp ứng tốt cho cả khi sử dụng với kiểu hệ acid muối trên cơ sở HCl và acid sét trên cơ sở hỗn hợp HCl + HF và cả trong trường hợp khi HCl trong các hệ acid đó được thay thế bằng acid hữu cơ.

Để chứng minh cho sự điều chỉnh trên (giảm nồng độ HF, tỷ lệ HCl/HF và thay thế một phần HCl bằng acid hữu cơ và bổ sung hóa phẩm nâng cao hiệu quả phòng ngừa kết tủa thứ cấp) đã tiến hành đánh giá trên mô hình mẫu lõi khả năng phục hồi độ thấm sau khi xử lý bằng các hệ dung dịch acid. Khả năng phục hồi độ thấm mẫu lõi trên thiết bị mô hình vỉa được tiến hành đánh giá như sau:

- Bơm bão hòa dầu cho mẫu lõi bằng 5 lần thể tích lỗ rỗng (Vr) theo chiều thuận, xác định hệ số  $K_1$ ;

- Bơm dung dịch để mô phỏng tạo nhiễm bẩn vô cơ:
  - + Dung dịch A:  $CaCl_2$  5g/l +  $FeCl_3$  5g/l, thể tích bơm 1Vr;
  - + Dung dịch B:  $Na_2CO_3$  5g/l +  $Na_2SO_4$  2,5g/l + NaOH 2,5g/l, thể tích bơm 1Vr, hoặc bơm cho tới khi xuất hiện kết tủa ở đầu ra;
- Lưu giữ mô hình vỉa ở điều kiện vỉa trong 2 - 3 giờ;
- Bơm dầu mô phỏng qua mẫu lõi theo chiều thuận, xác định độ thấm  $K_2$ .
- Bơm dung dịch acid theo quy trình (Bảng 9).
- Bơm đẩy dầu mô phỏng theo chiều thuận, xác định độ thấm  $K_3$ .

Tính hệ số phục hồi độ thấm của mẫu lõi theo công thức:  $K_{ph} = K_3 / [(K_1 + K_2) / 2] \times 100\%$ .

Các hệ hóa phẩm được sử dụng trong thí nghiệm có thành phần như sau:

- Hệ hóa phẩm acid trước khi hoàn thiện [4]: thực hiện với các mẫu BH-1, BH-2, thành phần hệ acid, trình tự bơm (Bảng 9).
- Hệ hóa phẩm acid sau khi hoàn thiện:
  - + Mẫu BH-25, xử lý bằng acid xử lý chính (acid DMC-1) có thành phần như sau: HCl 6% + HF 0,5% +  $CH_3COOH$  5% + Chất chống kết tủa thứ cấp DMC-CAF 4% +  $NH_4Cl$  5% + Chất hoạt động bề mặt 2% + Chất chống tạo nhũ 5%.
  - + Mẫu R-32 xử lý bằng acid xử lý chính (Acid DMC-2) có thành phần như sau: HCl 3% + HF 0,5% +  $CH_3COOH$  5% +  $HCOOH$  10% + Chất chống kết tủa thứ cấp DMC-CAF 4% +  $NH_4Cl$  5% + Chất hoạt động bề mặt 2% + Chất chống tạo nhũ 5%.

Đối với các mẫu R-32 và BH-25 trước khi bơm dung dịch acid xử lý chính còn bơm thêm 1 tệp là hệ acid tiền xử lý (là hệ acid hữu cơ và không có chứa HF, acid DMC-0).

Về thành phần hệ acid nhận thấy các hệ acid sau hoàn thiện được điều chỉnh theo hướng: giảm nồng độ

HF xuống còn 0,5% (HF trong mẫu so sánh: 1 - 1,5%); thay thế một phần acid HCl bằng acid hữu cơ; bổ sung thêm các thành phần để nâng cao khả năng phòng ngừa kết tủa thứ cấp (DMC-CAF). Ngoài ra trong thành phần của hệ acid hoàn thiện có bổ sung thêm một số thành phần (chất hoạt động bề mặt, chất chống tạo nhũ, NH<sub>4</sub>Cl để ức chế trương nở sét) để nâng cao hiệu quả của hệ acid. Kết quả thí nghiệm xác định hệ số phục hồi độ thấm mẫu lõi trên thiết bị mô hình vỉa được nêu tại Bảng 9.

Kết quả thí nghiệm cho thấy, các hệ hóa phẩm sau khi được hoàn thiện về thành phần hệ acid cũng như khả năng phòng ngừa kết tủa thứ cấp đã vượt trội về khả năng xử lý nhiễm bẩn vô cơ, đồng thời ngăn ngừa hiệu quả hiện tượng kết tủa thứ cấp. Hệ số phục hồi độ thấm mẫu lõi sau khi xử lý bằng hệ hóa phẩm acid sau hoàn thiện đạt 139,02 - 162,81%, cao gấp 1,7 - 2,6 lần so với hệ acid truyền thống. Các kết quả thí nghiệm trên mô hình mẫu lõi minh chứng cho tính khoa học của các hướng hoàn thiện hệ hóa phẩm acid, áp dụng cho điều kiện mỏ của Vietsovpetro.

**2.3. Những thay đổi ở cuối đời khai thác mỏ và một số hướng tiếp tục hoàn thiện hệ acid và công nghệ áp dụng cho xử lý acid vùng cận đáy giếng vỉa cát kết**

Những thay đổi xảy ra ở cuối đời khai thác mỏ ảnh hưởng lớn tới mức độ thành công của công tác xử lý vùng cận đáy giếng gồm: sự suy giảm mạnh áp suất vỉa; gia tăng ngập nước; sự mất cân bằng sâu của dầu vỉa và sự kéo dài của thời gian gọi dòng sản phẩm sau xử lý ra khỏi vùng cận đáy giếng.

Ngập nước ảnh hưởng tới mức độ thành công của xử lý vùng cận đáy giếng thông qua 3 nhóm tác động và hệ lụy từ tác động là làm đá vỉa trở nên kém bền vững dễ sập lở; làm tăng mức độ phân bố tự nhiên dòng acid bơm vào theo hướng giảm hiệu quả xử lý vùng cận đáy giếng; làm xuất hiện dạng nhiễm bẩn mới - nhiễm bẩn bởi các cụm nước cục bộ (water blockage) khi kết hợp với áp suất giảm sâu.

Sự mất cân bằng sâu của dầu vỉa và sự giảm sút nghiêm trọng tính tương hợp của các hệ acid sử dụng với dầu vỉa là yếu tố làm giảm mức độ thành công của xử lý vùng cận đáy giếng. Hệ lụy tất yếu của sự mất cân bằng sâu của dầu vỉa là làm tăng mức độ nhiễm bẩn hữu cơ và tăng nguy cơ không tương hợp giữa hệ acid được sử dụng với dầu vỉa. Cả 2 hiện tượng suy giảm áp suất vỉa và ngập nước đều có tác động xấu tới hình thành nhiễm bẩn hữu cơ (asphaltene, nhựa, paraffin trọng lượng phân tử cao, nhũ tương) tại vùng cận đáy giếng và tăng tính không tương hợp giữa hệ hóa phẩm xử lý với dầu vỉa.

Động thái công nghệ gọi dòng sản phẩm sau xử lý ảnh hưởng mạnh tới thành công của xử lý vùng cận đáy giếng chủ yếu thông qua việc tăng mức độ kết tủa thứ cấp các sản phẩm không mong muốn. Để giảm mức độ kết tủa thứ cấp các sản phẩm sau phản ứng thường áp dụng giải pháp gọi dòng nhanh để kéo các sản phẩm sau phản ứng ra khỏi vùng cận đáy giếng. Khả năng tạo kết tủa thứ cấp trong điều kiện cụ thể của xử lý phụ thuộc vào kiểu và chất lượng của hệ hóa phẩm được sử dụng và đặc điểm khoáng vật vỉa, khoáng vật nhiễm bẩn. Khả năng này thể

**Bảng 9. Kết quả đánh giá khả năng phục hồi độ thấm mẫu lõi trên mô hình vỉa**

TT	Thông tin mẫu				
1	Tên mẫu	BH-1 - Mẫu so sánh [4]	BH-2 - Mẫu so sánh [4]	BH-25	R32
2	Độ thấm khí (mD)	-	-	104,7	106,2
3	Nhiệt độ (°C)	130	130	100	100
4	Áp suất (atm)	100	100	100	100
5	Độ thấm dầu ban đầu K <sub>1</sub>	10,8	32,3	3,563	1,881
<b>Thứ tự đánh giá</b>					
6	Mô phỏng nhiễm bẩn vô cơ: 1 - 2 V <sub>rỗng</sub> dung dịch A và 1 - 2 V <sub>rỗng</sub> dung dịch B				
7	Độ thấm dầu sau khi mô phỏng nhiễm bẩn K <sub>2</sub> (mD)	0,01	6,5	0,947	1,144
8	Thứ tự bơm	+ HCl 6% + HF 1% + CH <sub>3</sub> COOH 5% + NTF 2% + Dừng để phản ứng: 120 phút	+ HCl 8% + HF 1,5% + CH <sub>3</sub> COOH 5% + NTF 2% + Dừng để phản ứng: 120 phút	+ NH <sub>4</sub> Cl 5%: 2V <sub>0</sub> + Acid DMC-0: 1V <sub>0</sub> + Acid DMC-1: 1V <sub>0</sub> + Dừng để phản ứng - 60 phút. + NH <sub>4</sub> Cl 5% - 2V <sub>0</sub>	+ NH <sub>4</sub> Cl 5%: 2V <sub>0</sub> + Acid DMC-0: 1V <sub>0</sub> + Acid DMC-2: 2V <sub>0</sub> + Dừng để phản ứng - 60 phút. + NH <sub>4</sub> Cl 5% - 2V <sub>0</sub>
9	Độ thấm dầu sau khi xử lý K <sub>3</sub> (mD)	4,4	12,1	3,135	2,472
10	Hệ số phục hồi độ thấm K <sub>ph</sub> = K <sub>3</sub> /[(K <sub>1</sub> +K <sub>2</sub> )/2] × 100%	<b>81%</b>	<b>62%</b>	<b>139,02</b>	<b>162,81</b>



hiện cả về tổng khối lượng (thể tích) các chất tạo kết tủa và khoảng thời gian cần thiết để kết tủa xuất hiện mạnh và phát triển. Với cùng đặc điểm khoáng vật vữa, khoáng vật nhiễm bẩn, mỗi kiểu hệ hóa phẩm cụ thể có khoảng thời gian để kết tủa xuất hiện khác nhau (ngắn, dài/sớm, muộn). Khi thời gian cần thiết cho gọi dòng ngắn hơn khoảng thời gian để kết tủa xuất hiện, thì kết tủa không xảy ra. Ngược lại, khi thời gian cần thiết cho gọi dòng dài hơn thời gian để kết tủa xuất hiện, thì kết tủa xảy ra. Với điều kiện giếng suy giảm áp suất và bị ngập nước, thời gian cần thiết cho gọi dòng sẽ tăng cao, nên xác suất tạo kết tủa cũng tăng cao.

Như vậy, sự suy giảm mạnh áp suất vữa, tăng mức độ ngập nước, tăng mức mất cân bằng sâu của dầu vữa và sự kéo dài của thời gian gọi dòng sản phẩm sau xử lý là yếu tố ảnh hưởng xấu tới hiệu quả của xử lý acid vùng cận đáy giếng. Vì vậy, hệ hóa phẩm đã từng được coi là đủ lượng cho hòa tan vật liệu nhiễm bẩn, có khoảng thời gian để kết tủa xuất hiện còn đủ dài so với thời gian gọi dòng, có thể phát huy tốt tác dụng trước đây, nhưng ở cuối đời khai thác mỏ có thể trở nên kém hiệu quả, nếu không được tiếp tục hoàn thiện.

### 3. Kết luận

Vietsovpetro đã từng bước nghiên cứu hoàn thiện hệ hóa phẩm cho xử lý acid vùng cận đáy giếng vữa cát kết trên 2 khía cạnh là hoàn thiện thành phần chính yếu (hàm lượng HF, tỷ lệ HCl/HF và thay thế một phần HCl bằng acid hữu cơ) và nâng cấp khả năng cho chống kết tủa thứ cấp các sản phẩm không mong muốn. Thành phần acid chính yếu được hoàn thiện ngày càng đáp ứng tốt hơn các tiêu chí kỹ thuật được thừa nhận rộng rãi và phù hợp hơn với điều kiện vữa. Hỗn hợp chất chelate sau hoàn thiện có khả năng tốt trong phòng ngừa kết tủa thứ cấp các sản phẩm không mong muốn từ Fe(III) và Al(III).

Nhóm tác giả đề xuất hướng cho tiếp tục hoàn thiện hệ acid và công nghệ tiến hành nhằm đáp ứng với thực tiễn nhiều thay đổi ở cuối đời khai thác tại các mỏ Bạch Hổ và Rồng ở Vietsovpetro như sau:

- Sử dụng lại phương pháp công nghệ nhũ tương hóa acid muối và acid sét để giảm thiểu sự ăn mòn thiết bị lòng giếng, giảm thiểu tiềm năng nhiễm bẩn bởi các ion  $Fe^{2+}$  và  $Fe^{3+}$ . Trong trường hợp sử dụng pha hydrocarbon là hóa phẩm loại trừ nhiễm bẩn hữu cơ thì công nghệ nhũ hóa sẽ giúp giảm thiểu thể tích dung dịch đệm và tăng mức độ tương hợp của dung dịch xử lý với dầu vữa.

- Xem xét giảm thiểu thời gian chờ phản ứng để

giảm quãng thời gian từ thời điểm kết thúc bơm tới khi hoàn tất gọi dòng (thực chất là tiến hành gọi dòng ngay sau khi bơm hết thể tích dung dịch xử lý. Trong trường hợp này, thời gian chờ phản ứng vẫn có vì việc gọi dòng thường cần có thời gian chứ không phải là ngay lập tức).

- Xem xét sử dụng lại phương pháp xử lý vùng cận đáy giếng kết hợp với công nghệ thông vữa sâu và gọi dòng nhanh bằng hỗn hợp hóa phẩm DMC (XP1 + XP2). Trong trường hợp này, việc gọi dòng được rút ngắn đáng kể mà kết quả là giảm xác suất tạo kết tủa thứ cấp tới mức thấp nhất.

- Nghiên cứu đưa vào ứng dụng hệ chất lái dòng thông minh cho phép tiến hành xử lý vùng cận đáy giếng có chọn lọc đối với đối tượng giếng bị ngập nước mạnh mà việc áp dụng công nghệ truyền thống không có khả năng phát huy tác dụng.

- Nghiên cứu đưa vào áp dụng công nghệ phức hợp: vừa xử lý phục hồi độ thấm vùng cận đáy giếng, vừa xử lý giảm hàm lượng nước trong dầu khai thác.

### Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được thực hiện trong khuôn khổ đề tài KC.02.12/16-20. Nhóm tác giả trân trọng cảm ơn sự hỗ trợ của Bộ Khoa học và Công nghệ, Liên doanh Việt - Nga "Vietsovpetro" trong quá trình thực hiện nghiên cứu này.

### Tài liệu tham khảo

[1] Руководящий документ РД 32-90, "Временное методическое по воздействию нефтесекретными эмульсиями на призабойную зону с целью увеличению продуктивности-приемистости скважин месторождения Белый Тигр", СП Вьетсовпетро, 1990.

[2] РД СП - 66/2001, "Кислотные составы и технология их применения для увеличения продуктивности (приемистости) скважин месторождений", СП Вьетсовпетро, 2001.

[3] РД СП - 66/2006, "Кислотные составы и технология их применения для увеличения продуктивности (приемистости) скважин месторождений", СП Вьетсовпетро, 2006.

[4] Отчет "Разработка и адаптация композиционных кислотных составов для повышения продуктивности и приемистости скважин залежи нижнего олигоцена месторождения Белого Тигра", СП Вьетсовпетро, 2006.

[5] Отчет "Разработка и лабораторное испытание составов для селективных обработок призабойных зон нагнетательных скважин с целью выравнивания профиля приемистости в терригенных коллекторах месторождений СП «Вьетсовпетро»", СП Вьетсовпетро, 2016.

[6] C.E. Shuchart and R.D. Gdanski, "Improved success in acid stimulation with a new organic HF system", *European Petroleum Conference*, Milan, Italy, October 1996.

[7] D.E. Simon and M.S. Anderson, "Stability of clay minerals in acid", *SPE Formation Damage Control Symposium*, Lafayette, Louisiana, February 1990.

[8] Отчет «Разработка специальных составов и опытно-промышленные испытания технологии ОПЗ для слабоцементированных песчаников м/р Дракон», СП Вьетсовпетро, 2015.

[9] О.М. Петрухина, *Справочное руководство по применению ионоселективных электродов*. Издательство Мир, 1986.

[10] C.F. Smith, C.W. Crowe, and T.J. Nolan, "Secondary deposition of iron compounds following acidizing

treatments", *Journal of Petroleum Technology*, Vol. 21, No. 9, pp. 1121 - 1129, 1969. DOI: 10.2118/2358-PA.

[11] A. Coulter and P.D. Gougler, "Field tests indicate tubing is main source of iron precipitation in the wellbore", *Oil & Gas Journal*, No. 3, pp. 87 - 88, 1984.

[12] P.D. Gougler, J.E. Hendrick, and A.W. Coulter, "Field investigation identifies source and magnitude of iron problems", *SPE Production Operations Symposium*, Oklahoma City, Oklahoma, USA, 10 - 12 March 1985. DOI: 10.2118/13812-MS.

[13] Chris E. Shuchart, "Chemical study of organic-HF blends leads to improved fluids", *International Symposium on Oilfield Chemistry*, Houston, Texas, February 1997. DOI: 10.2118/37281-MS.

[14] B.G. Al-Harbi, M.N. Al-Dahlan, M.H. Al-Khaldi, and Saudi Aramco, "Aluminum and iron precipitation during sandstone acidizing using organic-HF acids", *SPE International Symposium and Exhibition on Formation Damage Control*, Lafayette, Louisiana, USA, 15 - 17 February 2012. DOI: 10.2118/151781-MS.

## COMPLETING THE CHEMICAL SYSTEMS FOR NEAR-WELLBORE ACIDISING TREATMENT OF SANDSTONE FORMATIONS AT BACH HO AND RONG FIELDS

**Nguyen Van Ngo<sup>1</sup>, Le Van Cong<sup>1,3</sup>, Do Thanh Trung<sup>1</sup>, Nguyen Quoc Dung<sup>2</sup>, Dao Quoc Tuy<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Petrovietnam Chemical and Services Corporation (PVChem)

<sup>2</sup>Vietsovpetro

<sup>3</sup>Hanoi University of Science and Technology

Email: conglv@pvchem.com.vn

### Summary

The paper describes the process of completing the chemical systems for acidising treatment near the wellbore for sandstone formations at Bach Ho and Rong fields of Vietsovpetro. The main components of the acid system (HF concentration and HCl/HF ratio) were improved to suit the modern technology widely applied in sandstone formations and enhance the ability to control secondary precipitation of undesirable products from Fe (III) and Al (III). On that basis, the authors also propose a number of further improvements for the acid system and relevant technology for the final stage of production.

**Key words:** Acidising, near-wellbore, prevent secondary precipitation.