



## NGHIÊN CỨU, HOÀN THIỆN HỆ HÓA PHẨM XỬ LÝ NHIỄM BẨN VÔ CƠ VÙNG CẬN ĐÁY GIẾNG TRONG VĨA CÁT KẾT NHẪM NÂNG CAO HIỆU QUẢ KHAI THÁC DẦU

Lê Văn Công<sup>1,2</sup>, Phạm Ngọc Sơn<sup>1</sup>, Đỗ Thành Trung<sup>1</sup>, Nguyễn Văn Ngo<sup>1</sup>, Nguyễn Quốc Dũng<sup>3</sup>

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

<sup>2</sup>Đại học Bách khoa Hà Nội

<sup>3</sup>Liên doanh Việt - Nga "Vietsovpetro"

Email: conglv@pvchem.com.vn

<https://doi.org/10.47800/PVJ.2021.01-03>

### Tóm tắt

Công nghệ sử dụng hóa phẩm để xử lý vùng cận đáy giếng giúp loại bỏ nhiễm bẩn vô cơ là giải pháp hữu hiệu để phục hồi năng suất giếng, nâng cao hiệu quả khai thác. Tuy nhiên vào giai đoạn khai thác cuối của mỏ, xuất hiện sự suy giảm áp suất vỉa, gia tăng hàm lượng nước trong dòng dầu khai thác và biến đổi tính chất dầu thô... nên các hệ hóa phẩm cần được nghiên cứu, hoàn thiện.

Bài báo trình bày kết quả nghiên cứu hoàn thiện hệ hóa phẩm xử lý vùng cận đáy cho đối tượng cát kết tại mỏ Bạch Hổ và mỏ Rồng với mục đích tối ưu thành phần các acid trong hệ hóa phẩm, nghiên cứu bổ sung phụ gia để nâng cao hiệu quả phòng ngừa kết tủa thứ cấp và phụ gia để cải thiện tính tương hợp của hệ hóa phẩm với lưu thể vỉa.

**Từ khóa:** Xử lý acid, vùng cận đáy giếng, cát kết, nhiễm bẩn vô cơ, nâng cao hiệu quả khai thác dầu.

### 1. Giới thiệu

Trong quá trình khai thác dầu khí, các dạng nhiễm bẩn vô cơ (lắng đọng muối  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$ , các khoáng sét,  $\text{SiO}_2$ ...) là dạng nhiễm bẩn thường gặp và là yếu tố gây nhiễm bẩn vùng cận đáy giếng, dẫn đến suy giảm sản lượng khai thác. Vì vậy, công nghệ xử lý vùng cận đáy giếng bằng các hệ hóa phẩm khác nhau nhằm loại bỏ các dạng nhiễm bẩn vô cơ là giải pháp hữu hiệu để phục hồi năng suất giếng, nâng cao hiệu quả khai thác. Một trong các hệ hóa phẩm đã được nghiên cứu và đưa vào áp dụng trong thực tế là hệ hóa phẩm trên cơ sở chất chelate và muối  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  [1, 2]. Hệ hóa phẩm này giúp tăng chiều sâu xâm nhập, hạn chế kết tủa thứ cấp, giảm thiểu tốc độ ăn mòn cần ống khai thác và thiết bị lòng giếng... Nghiên cứu [3, 4] đã theo hướng trên khi chế tạo hệ hóa phẩm trên cơ sở hydroxyethylidene-1,1-diphosphonic acid (HEDP) và muối  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  để nội sinh tạo acid HF nhằm hòa tan các nhiễm bẩn vô cơ như khoáng sét,  $\text{SiO}_2$  (hệ HV-HF). Thành phần của hệ hóa phẩm chi tiết như Bảng 1.

Theo kết quả nghiên cứu, hệ hóa phẩm trên có khả năng giảm 50% tốc độ phản ứng với đá vôi, giúp hóa phẩm xâm nhập sâu hơn vào vỉa, hạn chế và giảm tốc độ ăn mòn hơn 50%, nâng cao hiệu quả phòng ngừa kết tủa thứ cấp (các hợp chất của  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Si}^{4+}$ ...) so với trường hợp không sử dụng chất HEDP. Hệ hóa phẩm trên đã được áp dụng thử nghiệm thành công tại các mỏ của Liên doanh Việt - Nga "Vietsovpetro". Tuy nhiên, trong những năm gần đây, hiệu quả xử lý vùng cận đáy giếng, đặc biệt tại các mỏ đang bước vào giai đoạn khai thác cuối (như mỏ Bạch Hổ, mỏ Rồng...) ngày càng suy giảm. Nguyên nhân của hiện tượng trên do sự suy giảm áp suất vỉa, gia tăng hàm lượng nước trong dòng dầu khai thác và biến đổi tính chất dầu thô ở giai đoạn khai thác cuối. Các hệ hóa phẩm acid mặc dù đã từng phát huy hiệu quả trong thời gian trước đây thì nay trở nên không phù hợp. Vì vậy, cần nghiên cứu hoàn thiện hệ hóa phẩm để đáp ứng điều kiện mỏ trong giai đoạn khai thác cuối, nhằm mục đích nâng cao hiệu quả xử lý các nhiễm bẩn vô cơ, nâng cao hiệu quả khai thác dầu.

Trong bài báo này, nhóm tác giả sẽ trình bày kết quả nghiên cứu hoàn thiện hệ hóa phẩm xử lý nhiễm bẩn vô cơ đã nêu tại Bảng 1 theo 3 hướng chính sau: (i) hoàn thiện thành phần acid trong hệ hóa phẩm; (ii) nghiên cứu nâng



Ngày nhận bài: 20/8/2020. Ngày phân biên đánh giá và sửa chữa: 20 - 31/8/2020.

Ngày bài báo được duyệt đăng: 28/12/2020.

**Bảng 1.** Thành phần của hệ hóa phẩm xử lý nhiễm bẩn vô cơ trên cơ sở HV-HF [3]

TT	Tên cấu tử	Nồng độ (% khối lượng)	Chức năng
1	Acid HCl	1,47	- Tác dụng với NH <sub>4</sub> HF <sub>2</sub> tạo một phần HF; - Hỗ trợ chống kết tủa thứ cấp từ gel SiO <sub>2</sub> ; gel Fe(OH) <sub>3</sub> ; gel nhôm.
2	Chất chelate HEDP	5,36 - 8,72	- Chống hiện tượng kết tủa thứ cấp; - Tác dụng với NH <sub>4</sub> HF <sub>2</sub> tạo một phần HF.
3	Muối NH <sub>4</sub> HF <sub>2</sub> (tạo ra 1,5 - 2,5% HF)	2,16 - 3,6	- Tác dụng với HCl, HEDP để tạo HF.
4	Chất ức chế ăn mòn	2	- Ức chế ăn mòn kim loại.
5	Chất hoạt động bề mặt	1,5	- Tăng mức độ tiếp xúc của hóa phẩm với đá vôi.
6	Nước		- Môi trường hòa tan, phân tán.

**Bảng 2.** Tiêu chí và hướng dẫn lựa chọn thành phần acid để xử lý vùng cận đáy giếng đối tượng cát kết [5, 6]

1983				
Tiêu chí lựa chọn	Hỗn hợp acid chính	Hỗn hợp bơm sau 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 felspar 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/10% acid acetic		
Hàm lượng sét chlorite cao	3% HCl, 0,5% HF	5% acid acetic		
1990				
Thành phần khoáng vật	Nhiệt độ	Thành phần ứng với các khoảng độ thấm		
		> 100 mD	20 - 100 mD	< 20 mD
+ Hàm lượng thạch anh cao (> 80%) + Hàm lượng sét thấp (< 10%) + Hàm lượng khoáng sét cao (> 10%) + Hàm lượng bột kết thấp (< 10%) + Hàm lượng khoáng sét cao (> 10%) + Hàm lượng bột kết cao (> 10%) + Hàm lượng khoáng sét thấp (< 10%) + Hàm lượng bột kết cao (> 10%)	< 93 °C	12% HCl, 3% HF	10% HCl, 2% HF	6% HCl, 1,5% HF
		7,5% HCl, 3% HF	6% HCl, 1% HF	4% HCl, 0,5% HF
		10% HCl, 1,5% HF	8% HCl, 1% HF	6% HCl, 0,5% HF
		12% HCl, 1,5% HF	10% HCl, 1% HF	8% HCl, 0,5% HF
	> 93 °C	10% HCl, 2% HF	6% HCl, 1,5% HF	6% HCl, 1,5% HF
		6% HCl, 1% HF	4% HCl, 0,5% HF	4% HCl, 0,5% HF
		8% HCl, 1% HF	6% HCl, 0,5% HF	6% HCl, 0,5% HF
		10% HCl, 1% HF	8% HCl, 0,5% HF	8% HCl, 0,5% HF

cao khả năng phòng ngừa kết tủa thứ cấp và (iii) nghiên cứu, bổ sung các phụ gia để cải thiện tính tương hợp của hệ hóa phẩm với dầu thô và lưu thể vôi.

## 2. Kết quả nghiên cứu và thảo luận

### 2.1. Kết quả nghiên cứu hoàn thiện thành phần hệ acid

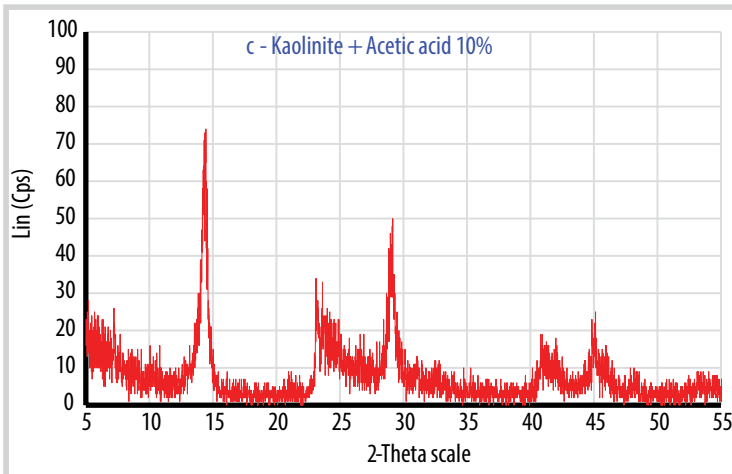
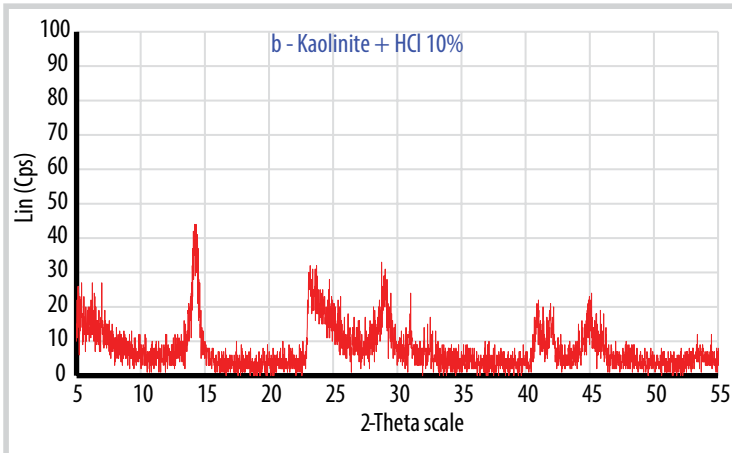
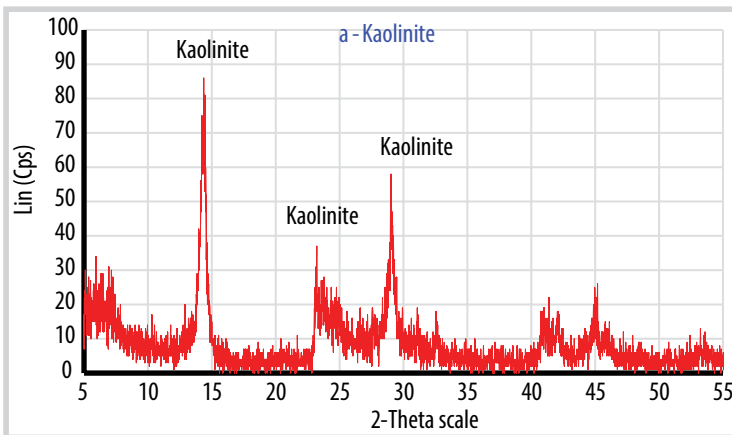
Để xử lý nhiễm bẩn vô cơ cho đối tượng vôi cát kết, thành phần truyền thống thường được sử dụng là hỗn hợp acid HCl/HF. Thành phần hệ acid để xử lý vùng cận đáy giếng các vôi cát kết sẽ được lựa chọn trên cơ sở các điều kiện của giếng như: nhiệt độ, độ thấm, thành phần khoáng vật (thạch anh, sét). Các tiêu chí và hướng dẫn lựa chọn được nêu tại Bảng 2.

Trên cơ sở các tiêu chí trên và căn cứ vào điều kiện cụ thể của các đối tượng cát kết thuộc mỏ Bạch Hổ và mỏ Rồng của Vietsovpetro (Bảng 3) cho thấy:

+ Các đối tượng đều có hàm lượng CaCO<sub>3</sub> thấp, do vậy phải sử dụng thành phần acid có chứa HF để xử lý nhiễm bẩn vùng cận đáy giếng. Tuy nhiên, đối với đối tượng Oligocene trên có hàm lượng CaCO<sub>3</sub> cao hơn (5 - 9%), do vậy cần lưu ý khi xử lý phải có thêm hệ hóa phẩm tiền xử lý là dung dịch acid không có chứa HF để xử lý, hòa tan CaCO<sub>3</sub>, tránh hiện tượng tạo kết tủa CaF<sub>2</sub> khi tiếp xúc với hệ hóa phẩm xử lý chính (có chứa HF). Nhìn chung, đối với các đối tượng trên, để giảm thiểu các nguy cơ kết tủa thứ cấp không đáng có (CaF<sub>2</sub>, KF...) trong xử lý thường sẽ

**Bảng 3.** Các điều kiện chính liên quan đến việc lựa chọn thành phần hệ acid để xử lý vùng cận đáy giếng đối tượng cát kết của mỏ Bạch Hổ, mỏ Rồng [7]

TT	Tên đặc tính	Đối tượng khai thác		
		Miocene dưới	Oligocene trên	Oligocene dưới
1	Thành phần carbonate (%)	0,3 - 0,8	5 - 9	0,5 - 2
2	Độ thấm trung bình (mD)	20	25	23,6
3	Thành phần khoáng sét (%)	10 - 13	12 - 18	8 - 15
4	Nhiệt độ vỉa (°C)	78 - 118	95 - 131	135 - 140
5	Hàm lượng bột kết (%)	41 (Bạch Hổ) 8,11 (Rồng)	> 10%	15,4 - 19,3 (Bạch Hổ)



**Hình 1.** Giản đồ X-ray của khoáng sét kaolinite trước và sau khi tác dụng với dung dịch acid trong điều kiện nhiệt độ 100 °C, 3 giờ: (a) Mẫu kaolinite; (b) Kaolinite + HCl 10%; (c) Kaolinite + acid acetic 10%

sử dụng tệp bơm trước là hệ hóa phẩm tiền xử lý với thành phần dung dịch acid không chứa HF.

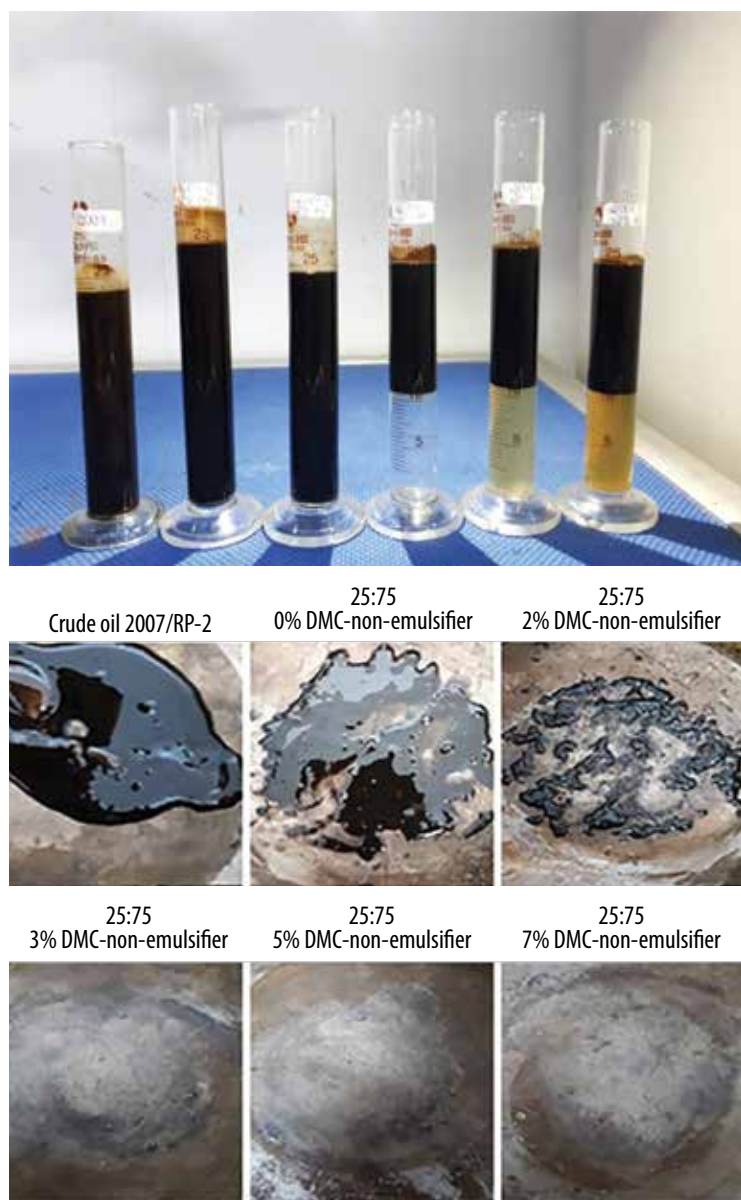
+ Các đối tượng cát kết trên có độ thấm trung bình từ 20 - 25 mD, tức là nằm trong khoảng 20 - 100 mD theo hướng dẫn tại Bảng 2. Đồng thời, tiêu chí thành phần khoáng sét và bột kết cho thấy hàm lượng của 2 loại này đối với cả 3 đối tượng đều > 10%. Theo các kết quả phân tích thành phần khoáng vật của một số mẫu đá vỉa thu thập từ mỏ Bạch Hổ và mỏ Rồng cho thấy, thực tế hàm lượng các khoáng sét còn cao hơn nhiều so với tổng hàm lượng các khoáng sét (chlorite, illite, montmorillonite, kaolinite...) và có thể lên tới 40 - 50%. Như vậy, đối chiếu với hướng dẫn nêu tại Bảng 2, thành phần chính (hàm lượng HF, tỷ lệ HCl/HF) hệ acid phù hợp là 0,5 - 1% HF và 6 - 8% HCl.

+ Về yếu tố nhiệt độ, trong các đối tượng khai thác, tầng Miocene dưới có nhiệt độ thấp nhất (78 - 118 °C), còn lại đều có nhiệt độ cao hơn nhiệt độ ranh giới được nêu tại Bảng 2 (> 93 °C), như vậy đối với các giếng khai thác ở vỉa cát kết thuộc mỏ Bạch Hổ và mỏ Rồng, nếu nhiệt độ đáy giếng < 93 °C có thể sử dụng thành phần acid 0,5 - 1% HF + 6 - 8% HCl, còn trong trường hợp nhiệt độ đáy giếng > 93 °C có thể sử dụng thành phần acid 0,5% HF + 6% HCl. Đối với các đối tượng vỉa có cấu tạo dạng cát kết bờ rời, liên kết kém thì cần tiếp tục giảm hàm lượng HF để tránh sự tác động quá mức của HF tới cấu trúc của các khoáng vật.

Tuy nhiên, đối với vỉa cát kết có chứa hàm lượng sét cao, khi sử dụng các acid mạnh như HCl có thể gây ra sự phá hủy quá mức cấu trúc của sét, tạo ra hiện tượng sập lở thành hệ và tạo ra các hạt mịn, di chuyển gây bít nhét vùng cận đáy giếng làm giảm hiệu quả xử lý. Nghiên cứu [8] cho thấy các loại khoáng như: illite, kaolinite,

**Bảng 4.** Kết quả thí nghiệm về khả năng phòng ngừa kết tủa thứ cấp các hợp chất của  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  của hệ dung dịch acid DMC-3

TT	Nồng độ $Al^{3+}/Fe^{3+}$ ban đầu	pH sau thí nghiệm	Nồng độ $Fe^{3+}$ còn lại trong dung dịch sau thí nghiệm		Nồng độ $Al^{3+}$ còn lại trong dung dịch sau thí nghiệm	
			Hệ HV-HF	Hệ acid DMC-3	Hệ HV-HF	Hệ acid DMC-3
1	500 ppm	3	210	471	172	484
		5	206	464	105	482
2	1.000 ppm	3	454	950	282	930
		5	352	902	224	913
3	2.000 ppm	3	1.232	1.965	865	1.935
		5	1.026	1.835	785	1.818
4	5.000 ppm	3	2.745	4.940	2.654	4.885
		5	2.467	4.754	2.243	4.654
5	10.000 ppm	3	5.354	9.810	6.023	9.660
		5	4.863	9.435	5.232	9.524



**Hình 2.** Hình ảnh các mẫu nhũ tương của hệ acid DMC-3 (với các nồng độ DMC-nonemulsifier khác nhau) với dầu thô giếng 2007/RP-2 sau khi ổn định nhiệt ở 80°C và phần còn lại trên sàng 100 mesh (tỷ lệ acid DMC-3/dầu 2007/RP-2 = 25/75 V/V)

chlorite, montmorillonite và zeolite được coi là rất nhạy cảm với tác động của acid mạnh như: HCl, nên dễ vỡ vụn, phân tán, sau đó di chuyển gây bít nhét khoang rỗng đá vỉa. HCl tham gia trao đổi proton ( $H^+$ ) 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. Thông thường, ở điều kiện nhiệt độ càng cao mức độ tương tác của HCl với khoáng sét càng mạnh. Hình 1 thể hiện giản đồ X-ray của các mẫu sét kaolinite trước và sau khi tác dụng với dung dịch HCl 10% và dung dịch acid acetic 10% trong điều kiện nhiệt độ 100 °C, thời gian phản ứng 3 giờ. Kết quả thí nghiệm cho thấy, so với mẫu kaolinite ban đầu, sau khi phản ứng với acid acetic cường độ các peak đặc trưng cho khoáng sét kaolinite bị giảm không đáng kể, nhưng trong trường hợp phản ứng với HCl, cường độ của các peak này đã giảm mạnh. Như vậy, trong trường hợp phản ứng với HCl, cấu trúc khoáng sét kaolinite đã bị phá hủy mạnh. Từ các kết quả nghiên cứu trên và kinh nghiệm thực tế lựa chọn hệ acid cho xử lý vùng cận đáy giếng các vỉa cát kết có chứa các khoáng sét nhạy cảm với acid HCl (như illite, kaolinite, chlorite, montmorillonite, zeolite) cho thấy cần phải thay thế một phần hoặc toàn bộ HCl bằng acid hữu cơ (acid acetic, formic, citric...) [9].

Như vậy, trong giai đoạn khai thác cuối, đối với các đối tượng cát kết thuộc mỏ Bạch Hổ và mỏ Rồng của Vietsovpetro, thành phần của hệ acid xử lý chính cần hoàn thiện theo hướng giảm nồng độ HF xuống còn 0,5 - 1%, ngoài ra cần thay



thể một phần hoặc toàn bộ HCl bằng các acid hữu cơ (như formic, acetic, citric...) để giảm thiểu sự phá hủy quá mức của HCl lên các khoáng sét, đặc biệt trong điều kiện nhiệt độ giếng > 93 °C và có chứa nhiều các khoáng sét nhạy cảm với HCl trong thành phần đá vôi (như illite, kaolinite, chlorite...).

**2.2. Kết quả nghiên cứu hoàn thiện nhằm nâng cao khả năng phòng ngừa kết tủa thứ cấp**

Trong hệ hóa phẩm nêu tại Bảng 1, thành phần chính đóng vai trò ngăn ngừa kết tủa thứ cấp là HEDP. Mặc dù kết quả nghiên cứu cho thấy hiệu quả phòng ngừa kết tủa thứ cấp chỉ đạt trên 70% so với khi không sử dụng chất chelate HEDP [4]. Vì vậy, trong giai đoạn khai thác cuối khi áp suất vỉa suy giảm mạnh, thời gian gọi dòng sau xử lý kéo dài, các acid lưu lại trong vỉa lâu hơn nên nguy cơ gây kết tủa thứ cấp các sản phẩm phản ứng giữa đá vôi với các acid sẽ càng cao hơn. Do vậy, 2 cơ chế nâng cao hiệu quả phòng chống kết tủa thứ cấp đã được nghiên cứu và áp dụng. Cơ chế thứ nhất là bổ sung thêm vào hệ hóa phẩm 3 - 5% acid acetic. Theo tài liệu [10], Al(OH)<sub>3</sub> bắt đầu kết tủa khi pH = 4, Fe(OH)<sub>3</sub> bắt đầu kết tủa khi pH = 2,3. Việc bổ sung acid acetic sẽ tạo hiệu ứng đệm, giữ cho pH của dung dịch sau phản ứng ở mức thấp (pH < 4) để hạn chế các kết tủa của Al(OH)<sub>3</sub>, Fe(OH)<sub>3</sub>. Cơ chế thứ hai là sử dụng chất chelate chuyên dụng DMC-PSP. Thành phần chính của chất chelate này là hydroxycarboxylic acid, các chất chelate có chứa các nhóm chức -COO-, NH-... có khả năng cao tạo hợp chất phức bền, tan trong nước với các ion Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>. Thành phần hệ hóa phẩm được sử dụng để đánh giá hiệu quả phòng ngừa kết tủa thứ cấp như sau (hệ acid DMC-3): CH<sub>3</sub>COOH 5%, HCOOH 12%, chelate DMC-PSP 4%, chất hoạt động bề mặt - 2%, NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub> - 0,71% (để tạo ra 0,5% HF) và NH<sub>4</sub>Cl 5%. Kết quả đánh giá sự phụ thuộc nồng độ các Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup> còn lại ở trong dung dịch có giá trị pH khác nhau nêu tại Bảng 4. Kết quả cho thấy, hệ HV-HF trước đây chỉ có khả năng giữ lại 41 - 62% Fe<sup>3+</sup> và 21 - 60% Al<sup>3+</sup> trong dung dịch, trong khi đó hệ acid DMC-3 có khả năng giữ lại 90,2 - 98,1% hai loại ion này trong dung dịch. Như vậy, hệ hóa phẩm mới với việc bổ sung phụ gia chelate DMC-PSP đã giúp nâng cao hơn nhiều khả năng phòng ngừa kết tủa thứ cấp so với hệ hóa phẩm HV-HF.

**2.3. Kết quả nghiên cứu hoàn thiện nhằm nâng cao tính tương hợp của hệ hóa phẩm với lưu thể vỉa**

Một trong các yêu cầu quan trọng đối với các hệ hóa phẩm xử lý vùng cận đáy giếng là cần đảm bảo tính tương hợp với lưu thể vỉa (dầu thô, nước vỉa...). Tính

tương hợp được hiểu là các hệ hóa phẩm không được tạo kết tủa, tạo nhũ tương với lưu thể vỉa. Đến nay, các thành phần acid hiện đang sử dụng tại Vietsovpetro chưa chú trọng đến khả năng tương hợp với lưu thể vỉa. Thực tế, trong hệ hóa phẩm HV-HF nêu tại Bảng 1 cũng không có thành phần hóa phẩm để đảm bảo tính tương hợp với lưu thể vỉa. Vì vậy, trong thành phần của hệ hóa phẩm hoàn thiện đã bổ sung thêm phụ gia chống tạo nhũ DMC-nonemulsifier. Đây là phụ gia trên cơ sở chất hoạt động bề mặt không ion (non-ionic surfactant) và dung môi đồng hòa tan. Cơ chế tác động của chất phá nhũ là làm giảm sức căng bề mặt trên ranh giới pha, hoặc làm giảm khả năng tạo nhũ của các chất ổn định tự nhiên có trong thành phần của dầu thô. Việc đánh giá tính tương hợp của hệ hóa phẩm với dầu thô giếng 2005/RP-2 được tiến hành theo Tiêu chuẩn API RP 42 [11] với các tỷ lệ thể tích dầu thô/acid khác nhau và nồng độ DMC-nonemulsifier khác nhau (0 - 7%). Hình 2 nêu kết quả đánh giá trong trường hợp tỷ lệ thể tích dầu thô/acid = 75/25. Kết quả thí nghiệm cho thấy, khi trộn hệ hóa phẩm với dầu thô theo tỷ lệ khác nhau (trong trường hợp không bổ sung thêm chất chống tạo nhũ DMC-nonemulsifier), tạo thành ở dạng nhũ tương bền vững, không bị tách (hoặc chỉ tách 1 phần) sau 120 phút ở nhiệt độ 80 °C. Khi bổ sung thêm chất chống tạo nhũ DMC-nonemulsifier vào hỗn hợp acid, dầu nói trên thì nhũ đã tách một phần (ở nồng độ DMC-nonemulsifier 2%) đến tách hoàn toàn (ở nồng độ DMC-nonemulsifier 3 - 7%), trong đó quá trình tách nhũ diễn ra nhanh, rõ ràng nhất ở nồng độ DMC-nonemulsifier 5%. Hỗn hợp sau đó dễ dàng đi qua sàng 100 mesh, không tạo ra hỗn hợp có độ nhớt lớn. Như vậy, với hàm lượng chất chống tạo nhũ DMC-nonemulsifier 3 - 7%, hệ hóa phẩm không những tương hợp với dầu thô mà còn có khả năng phá nhũ tương khi tiếp xúc với lưu thể vỉa.

**2.4. Kết quả đánh giá khả năng phục hồi độ thấm mẫu lõi trên thiết bị mô hình vỉa sau khi xử lý bằng hệ hóa phẩm**

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<sub>p</sub>;
- Bơm dung dịch để mô phỏng tạo nhiễm bẩn vô cơ:
- + Dung dịch A: CaCl<sub>2</sub> 5g/l + FeCl<sub>3</sub> 5g/l, thể tích bơm 1Vr;
- + Dung dịch B: Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 5g/l + Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2,5g/l + NaOH

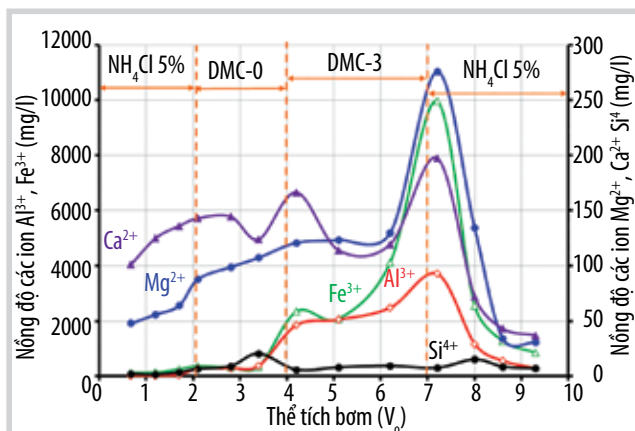
2,5g/l, thể tích bơm 1Vr, hoặc bơm cho tới khi xuất hiện kết tủa ở đầu ra;

- 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  $NH_4Cl$  theo chiều nghịch, thể tích bơm 2Vr;
- Bơm hệ hóa phẩm tiền xử lý theo chiều nghịch, thể tích bơm 2Vr;
- Bơm hệ hóa phẩm xử lý chính theo chiều nghịch, thể tích bơm 3Vr;
- Lưu giữ mô hình vỉa ở điều kiện vỉa trong 60 phút;
- Bơm dung dịch  $NH_4Cl$  theo chiều nghịch, thể tích bơm 2Vr;
- 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 tiền xử lý acid DMC-0 (là hệ acid DMC-3 không có  $NH_4HF_2$ ) và hệ hóa phẩm xử lý chính acid DMC-3. Ngoài ra, với vai trò dung dịch bơm đẩy sử dụng dung dịch  $NH_4Cl$  5%.

Bảng 5 trình bày kết quả thí nghiệm trên 2 mẫu cát kết thuộc mỏ Bạch Hổ và mỏ Rồng sau khi xử lý bằng hệ hóa phẩm hoàn thiện (mẫu BH19 và R-32), đồng thời so sánh kết quả đánh giá hệ số phục hồi độ thấm của hệ hóa phẩm hoàn thiện với hệ hóa phẩm tại Bảng 1 [4]. Kết quả thí nghiệm cho thấy, hệ hóa phẩm hoàn thiện có hiệu quả phục hồi độ thấm cao hơn hẳn so với hệ



Hình 3. Sự thay đổi nồng độ các ion trong dung dịch đi qua mẫu lõi sau khi xử lý bằng hệ hóa phẩm tối ưu

Bảng 5. Kết quả xác định hệ số phục hồi độ thấm mẫu lõi trên thiết bị mô hình vỉa sau khi xử lý bằng hệ các hệ hóa phẩm

Thông tin mẫu		BH-16 - Mẫu so sánh [4]	BH-19	R-32
1	Mẫu	Oligocene	Oligocene	Miocene
2	Đối tượng	-	40,9	114,5
3	Độ thấm khí (mD)	-	120	100
4	Nhiệt độ (°C)	130	100	100
5	Áp suất (atm)	100	100	100
6	Độ thấm dầu ban đầu ( $K_1$ )	58,6	10,549	13,897
<b>Thứ tự đánh giá</b>				
7	Mô phỏng nhiễm bẩn vô cơ: 1 V <sub>ràng</sub> dung dịch A và 1 V <sub>ràng</sub> dung dịch B			
8	Độ thấm dầu sau khi mô phỏng nhiễm bẩn $K_2$ (mD)	4,4	2,204	3,772
9	Thứ tự bơm	+ Acid muối (10% HCl + 5% $CH_3COOH$ ): 2V <sub>0</sub> + Acid HV-HF: 3V <sub>0</sub> (tạo ra 1,5% HF) + Dừng để phản ứng: 15 - 30 phút	+ $NH_4Cl$ 5%: 2V <sub>0</sub> + Acid DMC-0: 2V <sub>0</sub> + Acid DMC-3: 3V <sub>0</sub> + Dừng để phản ứng: 30 - 60 phút + $NH_4Cl$ 5% - 2V <sub>0</sub>	+ $NH_4Cl$ 5%: 2V <sub>0</sub> + Acid DMC-0: 2V <sub>0</sub> + Acid DMC-3: 3V <sub>0</sub> + Dừng để phản ứng: 60 phút + $NH_4Cl$ 5% - 2V <sub>0</sub>
10	Độ thấm dầu sau khi xử lý $K_3$ (mD)	28	9,925	13,385
11	Hệ số phục hồi độ thấm $K_{ph} = K_3 / [(K_1 + K_2) / 2] \times 100\%$	<b>89</b>	<b>155,66</b>	<b>151,5</b>

hóa phẩm HV-HF. Hệ số phục hồi độ thấm mẫu lõi của hệ hóa phẩm hoàn thiện cao gấp 1,7 lần so với hệ hóa phẩm HV-HF.

Trong quá trình thí nghiệm, tiến hành thu thập các mẫu dung dịch bơm qua mẫu lõi và tiến hành phân tích thành phần các ion  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Si^{4+}$  bằng phương pháp ICP-MS. Kết quả phân tích thành phần các ion trong quá trình bơm các dung dịch trên Hình 3 cho thấy, khi phản ứng với acid, lượng lớn các ion  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  từ các khoáng sét đã được giải phóng và hòa tan vào dung dịch, nồng độ các ion này lên tới 3.700 ppm  $Al^{3+}$ , 9.960 ppm  $Fe^{3+}$ . Các dung dịch đi ra từ mẫu lõi có màu trong suốt, không quan sát thấy hiện tượng kết tủa.

Như vậy, khi đánh giá khả năng phục hồi độ thấm trên mẫu lõi, kết quả thí nghiệm cho thấy các hệ hóa phẩm có khả năng tốt trong việc xử lý, loại trừ các nhiễm bẩn vô cơ. Kết quả phân tích hàm lượng các ion trong dung dịch sau phản ứng cũng gián tiếp cho thấy hệ hóa phẩm hoàn thiện có phòng ngừa kết tủa thứ cấp rất tốt.

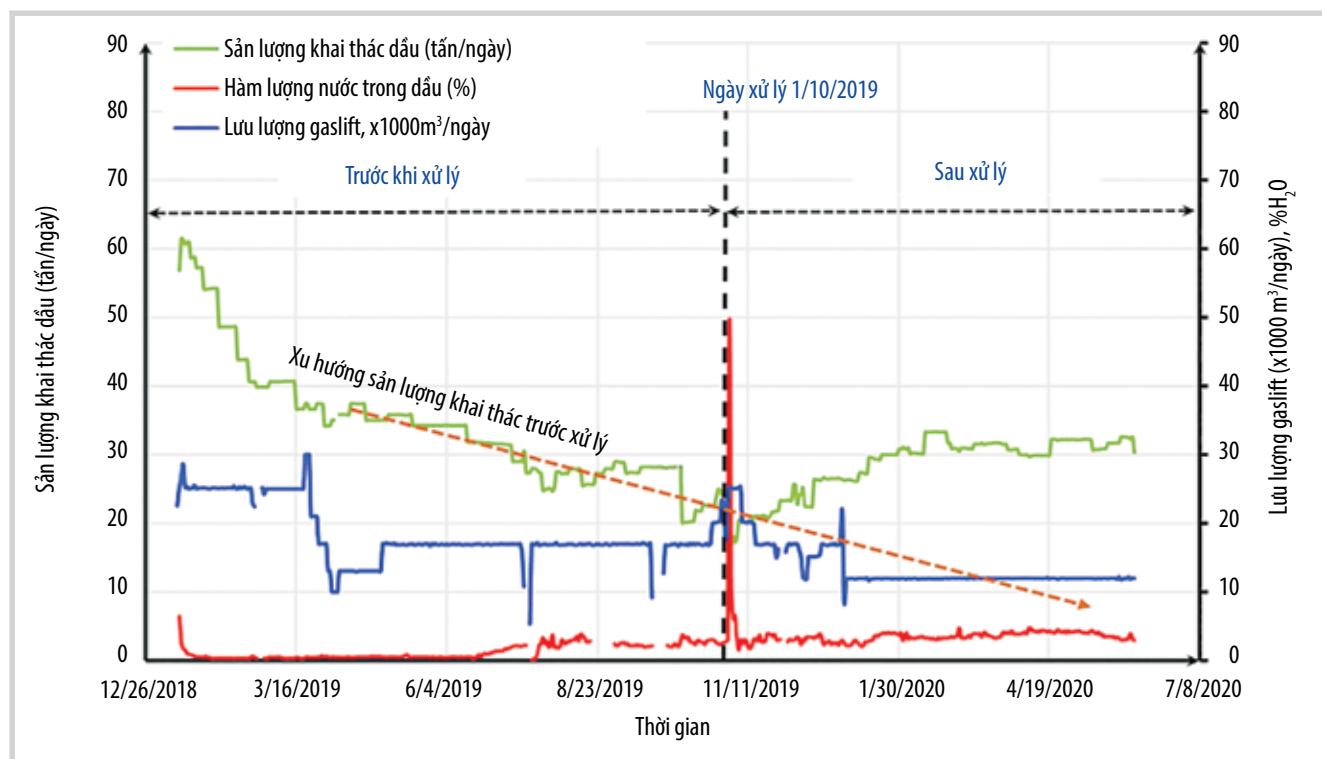
## 2.5. Kết quả thử nghiệm hệ hóa phẩm tại giếng 2001BB/ BK-2 thuộc mỏ Bạch Hổ của Vietsovpetro

Giếng 2001BB thuộc giàn BK-2, thuộc mỏ Bạch Hổ của Vietsovpetro, giếng khai thác ở tầng Miocene dưới bằng phương pháp gaslift, bắt đầu từ ngày 12/1/2019. Lưu lượng khai thác dầu trung bình tháng 2/2019 là 39,12 tấn dầu/ngày, độ ngập nước là 1%. Vào tháng 9/2019, sản lượng khai thác dầu suy giảm còn 26,15 tấn/ngày, độ ngập nước 2,8%. Theo kết quả khảo sát, giếng có hệ số nhiễm bẩn (hệ số skin) là +8,5, nhiệt độ vỉa là 112 °C, áp suất vỉa 140 atm. Như vậy có thể thấy rằng sản lượng khai thác của giếng bị suy giảm mạnh, vùng cận đáy giếng có bị nhiễm bẩn.

Trên cơ sở các thông số của giếng, Vietsovpetro và PVChem đã lựa chọn thành phần hóa phẩm để xử lý vùng cận đáy giếng với mục đích phục hồi và nâng cao hiệu quả khai thác dầu. Ngày 1/10/2019, Vietsovpetro và PVChem đã tiến hành xử lý tại giếng khoan. Trình tự và thể tích các dung dịch sử dụng để xử lý nêu tại Bảng 6. Động thái các thông số làm việc của giếng trước và sau khi xử lý được nêu tại Hình 4.

**Bảng 6.** Trình tự bơm các dung dịch để xử lý vùng cận đáy giếng tại giếng 2001BB/MSP2

Thời gian	Mô tả công việc	Mục đích
1/10/2019 12:55 - 13:15	Lắp đường ống từ tàu lên giàn BK-2. Ép thử kín đường ống với áp suất 300 atm trong thời gian 10 phút. Đường ống kín.	Kiểm tra thử độ kín khi lắp đặt hệ thống bơm hóa phẩm vào giếng.
13:15 - 13:25	Đóng ngoài cần. Bơm bằng máy bơm SSP-500 vào cần khai thác $V_1 = 4 \text{ m}^3$ diesel.	Dung dịch đệm là dung dịch $NH_4Cl$ 5% + chất chống tạo nhũ DMC-nonemulsifier 5%.
13:25 - 13:48	Đóng ngoài cần. Bơm bằng máy bơm SSP-500 vào cần khai thác $V_2 = 7 \text{ m}^3$ dung dịch đệm (cần khai thác và lòng giếng kín).	Mục đích: Kiểm tra độ kín của thiết bị lòng giếng, thử độ tiếp nhận của giếng.
13:48 - 14:00	Đóng ngoài cần. Bơm bằng máy bơm SSP-500 vào cần khai thác $V_3 = 3 \text{ m}^3$ . DMC-deorganic.	DMC-deorganic có thành phần là các dung môi hữu cơ có tác dụng hòa tan các nhiễm bẩn hữu cơ để làm sạch bề mặt đá vỉa, tạo điều kiện thuận lợi cho hệ acid xử lý, hòa tan nhiễm bẩn vô cơ.
14:05 - 14:41	Đóng ngoài cần. Bơm bằng máy bơm SSP-500 vào cần khai thác $V_4 = 6 \text{ m}^3$ hệ hóa phẩm tiền xử lý.	Hệ hóa phẩm tiền xử lý có thành phần HCl 3%, HCOOH 10%, $CH_3COOH$ 5%, $NH_4Cl$ 5%, chất chelate DMC-PSP 4%, chất hoạt động bề mặt 2%, chất chống tạo nhũ DMC-nonemulsifier 5%, chất ức chế ăn mòn 3% (hệ acid có sử dụng acid hữu cơ để thay thế cho 1 phần HCl nhằm giảm tác động quá mức của HCl lên khoáng sét). Mục đích: để hòa tan lắng đọng muối, thành phần $CaCO_3$ trong đá vỉa.
14:41 - 14:45	Đóng ngoài cần. Bơm bằng máy bơm SSP-500 vào cần khai thác $V_5 = 2 \text{ m}^3$ dung dịch đệm.	Dung dịch đệm để ngăn cách giữa các dung dịch xử lý.
14:45 - 15:42	Đóng ngoài cần. Bơm bằng máy bơm SSP-500 vào cần khai thác $V_6 = 11 \text{ m}^3$ hệ hóa phẩm xử lý chính	Thành phần tương tự như hệ hóa phẩm tiền xử lý + $NH_4HF_2$ 0,71% (để tạo ra 0,5% HF). Mục đích: Là dung dịch xử lý chính các nhiễm bẩn vô cơ: sét, $SiO_2$ ...
15:42 - 16:30	Đóng ngoài cần. Bơm bằng máy bơm SSP-500 vào cần khai thác $V_7 = 8 \text{ m}^3$ dung dịch đệm.	Bơm đẩy các dung dịch xử lý vào vỉa.
16:30 - 17:30	Chờ 1 giờ để phản ứng.	Dừng để các hệ hóa phẩm phản ứng, hòa tan các nhiễm bẩn.
Từ 17:30	Gọi dòng Vgaslift = 25.000 $\text{m}^3$ /ngày.	Đưa giếng hoạt động trở lại.



Hình 4. Động thái các thông số làm việc của giếng 2001BB/BK-2 trước và sau khi xử lý

Kết quả theo dõi các thông số làm việc của giếng sau khi xử lý cho thấy, hệ hóa phẩm đã giúp sản lượng khai thác của giếng tăng và duy trì ổn định trong thời gian 9 tháng qua (từ tháng 11/2019 đến tháng 12/2020). Các thông số làm việc khác của giếng về cơ bản giữ ổn định so với trước khi xử lý. Theo tính toán sơ bộ, tổng lượng dầu khai thác thêm là hơn 1.925 tấn. Như vậy, với các kết quả thử nghiệm bước đầu tại mỏ đã cho thấy hệ hóa phẩm phát huy được hiệu quả xử lý các nhiễm bẩn vô cơ. Tuy nhiên, cần tiếp tục theo dõi, đánh giá và thử nghiệm trên các giếng khác để điều chỉnh, tối ưu thành phần của hệ hóa phẩm.

### 3. Kết luận

Kết quả nghiên cứu hoàn thiện hệ hóa phẩm để xử lý các nhiễm bẩn vô cơ đối với đối tượng cát kết tại mỏ Bạch Hổ và mỏ Rồng cho thấy:

- Cần giảm hàm lượng HF trong thành phần của dung dịch acid xử lý chính xuống còn 0,5 - 1%, đối với các đối tượng bờ rời, có khả năng liên kết kém thì nồng độ HF cần giảm hơn nữa;
- Khi bổ sung phụ gia chống tạo nhũ đã khắc phục được hiện tượng không tương hợp của hệ hóa phẩm với dầu vỉa. Phụ gia chống kết tủa thứ cấp đã đảm bảo khả năng giữ 90,2 - 98,3% các ion  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  còn lại ở trong dung dịch, qua đó đã nâng cao đáng kể khả năng chống kết tủa thứ cấp.

- Kết quả đánh giá trên mô hình vỉa cho thấy hệ số phục hồi độ thấm mẫu lõi của hệ hóa phẩm hoàn thiện cao gấp 1,7 lần so với hệ hóa phẩm trên cơ sở HV-HF.

- Kết quả áp dụng thử nghiệm ban đầu tại giếng 2001BB/BK-2 đã cho kết quả tích cực ban đầu, cần tiếp tục thử nghiệm ở các giếng khác để điều chỉnh, tối ưu thành phần hóa phẩm.

### Lời cảm ơn

Nhóm tác giả trân trọng cảm ơn Bộ Công Thương, Liên doanh Việt - Nga "Vietsovpetro" hỗ trợ thực hiện công trình nghiên cứu này. Nghiên cứu được tài trợ bởi Chương trình Khoa học và Công nghệ trọng điểm cấp quốc gia phục vụ đổi mới, hiện đại hóa công nghệ khai thác và chế biến khoáng sản đến năm 2025 - Bộ Công Thương trong khuôn khổ Dự án Sản xuất thử nghiệm mã số SXTN.03.2018/ĐMCNKK.

### Tài liệu tham khảo

- [1] US Patent: US20060131022A1. *Matrix treatment of damaged sandstone formations using buffered HF-acidizing solutions*. Patent Application Publication, 2006.
- [2] Chike Uchendu, Linus Nwoke, Olatunji Akinlade, and James Arukhe, "A new approach to matrix sandstone acidizing using a single-step HF system: A Niger Delta



case study”, *SPE Annual Technical Conference and Exhibition, San Antonio, Texas, 24 - 27 September, 2006*. DOI: 10.2118/103041-MS.

[3] Đỗ Thành Trung, Hoàng Linh Lan, Nguyễn Văn Ngọ, và Phan Văn Minh, “Nghiên cứu ứng dụng hệ hóa phẩm mới trên cơ sở HEDP và  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  thay thế hệ hóa phẩm truyền thống trên cơ sở HCl/HF trong xử lý acid vùng cận đáy giếng”, *Tạp chí Dầu khí*, Số 9, tr. 26 - 32, 2012.

[4] Đỗ Thành Trung, *Báo cáo tổng kết Đề tài nghiên cứu khoa học cấp Quốc gia “Nghiên cứu sản xuất hệ hóa phẩm mới có tính năng ăn mòn thấp ứng dụng cho xử lý hóa học vùng cận đáy giếng khoan vỉa cát kết nhằm tăng hiệu suất khai thác dầu”*; Mã số: ĐT.07.10/ĐMCNKK thuộc Chương trình khoa học và công nghệ trọng điểm cấp quốc gia phục vụ đổi mới, hiện đại hóa công nghệ khai thác và chế biến khoáng sản đến năm 2025.

[5] H.Perthuis and R.Thomas, “*Fluid selection guide for matrix treatment*”, Tulsa, Oklahoma, USA, Dowell Schlumberger, 1991.

[6] Curtis Crowe, Jacques Masmonteil, Eric Touboul, and Ron Thomas, “Trend in matrix acidizing”, *Oilfield Review*, No. 4, pp. 24 - 40, 1992.

[7] DMC/PVChem, *Báo cáo “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”*, 2006.

[8] D.E.Simon and M.S.Anderson, “*Stability of clay minerals in acid*”, *SPE Formation Damage Control Symposium, Lafayette, Louisiana, 22 - 23 February, 1990*. DOI: 10.2118/19422-MS.

[9] Best Practices Series. *Effective sandstone acidizing sandstone 2000TM*. Halliburton, 1997.

[10] Ю.Ю.Лурье, *Справочник по аналитической химии*. Москва, Химия, 1965.

[11] American Petroleum Institute (API), *Recommended practices for laboratory evaluation of surface active agents for well stimulation*, API RP 42, 1/1977.

## RESEARCH TO COMPLETE THE CHEMICAL SYSTEM FOR TREATING INORGANIC DAMAGE IN NEAR-WELLBORE SANDSTONE FORMATION TO IMPROVE OIL PRODUCTION

**Le Van Cong<sup>1,2</sup>, Pham Ngoc Son<sup>1</sup>, Do Thanh Trung<sup>1</sup>, Nguyen Van Ngo<sup>1</sup>, Nguyen Quoc Dung<sup>3</sup>**

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

<sup>2</sup>Hanoi University of Science and Technology

<sup>3</sup>Vietsovpetro

Email: conglv@pvchem.com.vn

### Summary

Using chemical systems for near-wellbore treatment to eliminate inorganic damage is an effective solution to restore oil and gas productivity and improve the efficiency of production. However, in the final stage of the fields, due to reservoir pressure decline, increased water content in oil produced and the changing properties of crude oil, the chemical systems need to be investigated and improved accordingly. The paper presents the results of a research on completing the chemical systems for near-wellbore treatment in sandstone formation of Bach Ho and Rong fields by optimising the composition of acids in the chemical systems, adding additives to inhibit secondary precipitation and improve the compatibility with formation fluids.

**Key words:** Acidising treatment, near-wellbore, sandstone, inorganic damage, improve oil production.