

NGHIÊN CỨU HỆ HÓA PHẨM TRÊN CƠ SỞ HỢP CHẤT CHELATE XỬ LÝ VÙNG CẬN ĐÁY GIẾNG VỈA CÁT KẾT MỎ BẠCH HỔ

TS. Nguyễn Văn Ngọ¹, KS. Phan Văn Minh¹

ThS. Đỗ Thành Trung¹, ThS. Lê Văn Công¹

TS. Dương Danh Lam², ThS. Nguyễn Quốc Dũng²

¹Trung tâm Nghiên cứu Ứng dụng và Dịch vụ Kỹ thuật -

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

²Liên doanh Việt - Nga "Vietsovpetro"

Tóm tắt

Để xử lý tình trạng nhiễm bẩn vùng cận đáy giếng, nhóm tác giả đã nghiên cứu hệ hóa phẩm trên cơ sở các hợp chất chelate kết hợp với vi nhũ tương và dung môi hydrophobic hóa. Nguyên lý hoạt động theo thứ tự bơm như sau: hệ vi nhũ tương sẽ xử lý các dạng nhũ tương, cụm nước, lắng đọng hữu cơ và tăng tính thấm ướt nước của mao quản; tiếp theo, dung dịch chất chelate sẽ hòa tan lắng đọng vô cơ và sau đó dung môi cùng chất hoạt động bề mặt không ion để hydrophobic hóa bề mặt mao quản. Kết quả nghiên cứu trong phòng thí nghiệm và thử nghiệm trên mô hình vỉa cho thấy, hệ hóa phẩm trên cơ sở các hợp chất chelate kết hợp với vi nhũ tương và dung môi hydrophobic hóa có khả năng xử lý tốt các nhiễm bẩn vô cơ, nhiễm bẩn hữu cơ và có hệ số phục hồi độ thấm cao.

Từ khóa: Xử lý vùng cận đáy giếng, vỉa cát kết, hợp chất chelate.

1. Sự cần thiết nghiên cứu hệ hóa phẩm mới xử lý vùng cận đáy giếng vỉa cát kết mỏ Bạch Hổ

Dung dịch acid HCl, HF và một số hóa phẩm phụ gia (chất ức chế ăn mòn, chất hoạt động bề mặt, chất chống kết tủa thứ cấp...) thường được sử dụng để xử lý vùng cận đáy giếng có vỉa chứa kiểu cát kết, đá phong hóa nứt nẻ chứa ít CaCO₃. Tuy nhiên, phương pháp này có một số nhược điểm [1 - 3]: Chiều sâu xâm nhập vào vỉa của dung dịch acid bị hạn chế (do phản ứng giữa dung dịch acid và đá vỉa xảy ra rất nhanh, đặc biệt ở điều kiện nhiệt độ cao trên 90°C). Điều này ảnh hưởng rất lớn tới hiệu quả xử lý vì dung dịch xử lý có thể không đến được vị trí cần phát huy tác dụng. Khó hoặc mất quá nhiều chi phí cho chống ăn mòn cần khai thác, ống chống, hệ thống thiết bị lòng giếng vì một phần do hệ acid có tính ăn mòn cao và một phần là do nhiệt độ cao dọc thân giếng thúc đẩy rất mạnh tốc độ ăn mòn. Khó kiểm soát hiện tượng kết tủa thứ cấp của sản phẩm sau phản ứng (do đặc điểm địa chất mỏ và tính chất của hệ acid sử dụng). Kết tủa thứ cấp có thể ảnh hưởng nghiêm trọng đến hiệu quả xử lý, đôi khi còn làm hỏng giếng)... Hiện tượng tạo cận lắng đọng asphaltene do HCl tương tác với dầu thô...

Để khắc phục các nhược điểm trên, nhiều giải pháp kỹ thuật [4 - 8] đã được sử dụng như: giảm hàm lượng HF; tăng tỷ lệ HCl/HF; thay thế một phần hoặc toàn bộ HCl bằng acid hữu cơ; đưa vào ứng dụng các chất ức chế ăn mòn mới; tăng cường hiệu ứng đệm; bổ sung thêm hợp

chất chelate vào thành phần dung dịch xử lý; dùng kiểu hệ có khả năng tạo ra HF tại vùng cận đáy giếng...

Trước năm 2007, Liên doanh Việt - Nga "Vietsovpetro" thường sử dụng hệ nhũ tương acid trên cơ sở HCl, HF và một số hóa phẩm phụ gia (như chất ức chế ăn mòn, chất hoạt động bề mặt, chất chống kết tủa thứ cấp...), song hiệu quả còn hạn chế. Trong giai đoạn 2007 - 2008, DMC và Vietsovpetro đã điều chỉnh và hoàn thiện thành phần hệ dung dịch acid trên cơ sở thay diesel trong thành phần nhũ tương acid bằng hỗn hợp dung môi hữu cơ có khả năng hòa tan tốt lắng đọng asphaltene, nhựa [9, 10]. Để tăng hiệu quả xử lý vùng cận đáy giếng, đặc biệt áp dụng cho giếng có vùng cận đáy giếng bị nhiễm bẩn lâu ngày bởi asphaltene, nhựa, DMC đã phối hợp với Vietsovpetro đưa phương pháp hóa nhiệt trên cơ sở sử dụng bột magnesium kim loại và acid HCl vào thực tế sản xuất trong giai đoạn 2008 - 2009 [11]. Bên cạnh đó, DMC và Vietsovpetro tiếp tục thử nghiệm công nghệ phương pháp dùng kiểu hệ có khả năng tạo ra acid HF tại vùng cận đáy giếng [12].

Các phương pháp trên đều xử lý tốt nhiễm bẩn vô cơ và hữu cơ tại vùng cận đáy giếng, nhưng không có ưu thế xử lý các dạng nhiễm bẩn bởi nhũ tương dầu trong nước, nhũ tương nước trong dầu, nhiễm bẩn bởi tồn tại các cụm nước tích tụ trong mao quản vùng cận đáy giếng và vùng sâu hơn trong vỉa. Thực tế ở Vietsovpetro cho thấy, số giếng xuất hiện tình trạng dầu nhiễm nước ngày càng tăng cao, việc xử lý tách nước khỏi dầu trở nên khó

khăn hơn. Khi tiếp xúc với nước bơm ép, các chất hữu cơ (chủ yếu là chất hoạt động bề mặt có sẵn trong dầu) tan vào nước và dầu càng trở nên mất cân bằng, làm tăng hiện tượng lắng đọng asphaltene, nhựa và hiện tượng tạo nhũ tương dầu nước, gây nhiễm bẩn vỉa và vùng cận đáy giếng. Tích tụ cụm nước tại những khối mao quản nhỏ vùng cận đáy giếng cũng gia tăng khi nước bơm ép đồng hành với dầu đã được giàu thêm các chất hoạt động bề mặt. Hiện tượng tạo lưới nước trong các giếng khai thác khiến tỷ lệ nước trong dầu tăng đột biến hoặc biến thiên mạnh theo thời gian ngày càng phổ biến tại các giếng khai thác mỏ Bạch Hổ. Chính sự tăng nhanh của số giếng có dạng nhiễm mô tả ở trên đặt ra bài toán cần nghiên cứu giải quyết. Để giải quyết vấn đề chống nhiễm bẩn vùng cận đáy giếng (thường được coi là vùng có bán kính < 1m) và vùng vỉa sâu (vùng có bán kính > 1m) nhóm tác giả nghiên cứu phương pháp mới là phương pháp xử lý bằng vi nhũ tương kết hợp với các hợp chất chelate và dung môi hydrophobic hóa. Thứ tự bơm trong xử lý được thiết kế như sau: đầu tiên bơm vi nhũ tương để loại trừ các dạng nhũ tương, cụm nước, lắng đọng hữu cơ và tăng tính thấm ướt nước của mao quản; tiếp sau, bơm dung dịch chất chelate hòa tan lắng đọng vô cơ; sau đó bơm dung môi cùng chất hoạt động bề mặt loại cation và không sinh ion để hydrophobic hóa bề mặt mao quản.

Vi nhũ tương là một hệ phân tán, ổn định nhiệt động học, có kích thước hạt cỡ nano (thường trong khoảng 10 - 60nm), với thành phần chủ yếu là nước, dầu, chất hoạt động bề mặt. Trong một số trường hợp, vi nhũ tương có thể có sự tham gia của dung môi đồng hòa tan, các chất điện ly... [13 - 15]. Tính chất của vi nhũ tương phụ thuộc vào cấu trúc và nồng độ của chất hoạt động bề mặt, nồng độ chất điện ly, loại và nồng độ của dung môi đồng hòa tan, nhiệt độ và một loạt các yếu tố khác. Do đó tùy vào mục đích sử dụng sẽ chọn thành phần và điều kiện tồn tại của hệ vi nhũ tương tương ứng. Vi nhũ tương đã và đang được sử dụng cho xử lý vùng cận đáy giếng và tăng thu hồi dầu tại nhiều mỏ trên thế giới [16 - 21]. Vi nhũ tương có thể xâm nhập vào vùng vỉa mà các dung dịch acid khác không thể xâm nhập, phá được các cụm nhiễm bẩn như nhũ tương dầu trong nước, nhũ tương nước trong dầu, các cụm nước và hòa tan lắng đọng từ asphaltene, nhựa. Vi nhũ tương làm tăng tính thấm ướt nước của bề mặt mao quản đá vỉa, tạo điều kiện cho dung dịch xử lý hòa tan xâm nhập và mở rộng bề mặt không gian rỗng, làm tăng tính thấm đá vỉa vùng cận đáy giếng. Khi vi nhũ tương vào sâu trong vỉa, có thể đập được các lưới nước đang hướng về giếng khai thác.

Một số hợp chất chelate có khả năng hòa tan vật liệu vô cơ trong thành phần đá vỉa và các vật liệu nhiễm bẩn vô cơ khác di trú đến gây tích tụ bít nhét làm giảm độ thấm vùng cận đáy giếng. So với các dung dịch acid truyền thống (như HCl, HF), chelate có tốc độ phản ứng thấp trong điều kiện nhiệt độ vỉa, nên có thể đi sâu vào vỉa, tăng chiều sâu xâm nhập của dung dịch xử lý vào vỉa; giải quyết được vấn đề kết tủa thứ cấp các sản phẩm không mong muốn thường xảy ra khi sử dụng HCl, HF (nhiễm bẩn thứ cấp được coi là nan giải nhất trong xử lý đối tượng vỉa chứa cát kết, nhất là loại có chứa nhiều sét, feldspar). Đặc biệt, hợp chất chelate có tốc độ ăn mòn thấp [22 - 25]. Dung môi đồng hòa tan cùng chất hoạt động bề mặt loại không ion được bơm sau để hydrophobic hóa bề mặt mao quản mới lộ ra.

Việc kết hợp dung dịch vi nhũ tương, dung dịch chất chelate và dung dịch chứa dung môi đồng hòa tan và chất hoạt động bề mặt là giải pháp hữu hiệu trong xử lý vùng cận đáy giếng bị nhiễm bẩn bởi cụm nước, các kiểu nhũ tương dầu trong nước, nhũ tương nước trong dầu, nhiễm bẩn hữu cơ và nhiễm bẩn vô cơ...

2. Kết quả nghiên cứu

2.1. Nghiên cứu đặc điểm thạch học đá vỉa cát kết mỏ Bạch Hổ

Thành phần khoáng vật của đá vỉa là một trong những yếu tố có ảnh hưởng mạnh và có tính quyết định đến thành công của công tác xử lý vùng cận đáy giếng. Đặc biệt, thành phần xi măng gắn kết đá vỉa có ảnh hưởng chi phối tới dạng vật liệu nhiễm bẩn và xu hướng chọn hệ dung dịch cho xử lý.

Những hạt khoáng vật có liên kết yếu với khung đá thường bị dòng lưu thể khai thác đẩy về phía vùng cận đáy giếng và thường mắc lại ở đó. Những khoáng vật dễ trương nở và phân tán trong nước như sét, đặc biệt là sét montmorillonite, dễ tăng thể tích gây bít nhét cục bộ hoặc dễ bị bít khỏi bề mặt mao quản và dịch chuyển về phía vùng cận đáy giếng. Khoáng vật có khả năng hòa tan vào nước hoặc dễ bị rửa trôi có thể nảy sinh hiện tượng kết tủa muối vô cơ không mong muốn trong vỉa chứa và vùng cận đáy giếng.

Sự có mặt với hàm lượng lớn các khoáng vật trong đá vỉa dễ hoặc khó hòa tan trong HCl quyết định việc chọn hệ dung dịch xử lý có chứa acid HF hoặc sinh HF hay không (theo kinh nghiệm, khi độ hòa tan của đá vỉa trong HCl 15% vượt quá 20% thì không cần đến acid HF). Nếu đá vỉa chứa hàm lượng khoáng sét cao, thì ngoài việc sử dụng

acid HF cần có các cấu tử phòng ngừa kết tủa thứ cấp. Đặc biệt, trong trường hợp đá vôi chứa loại khoáng sét chứa sắt, thì vấn đề chống kết tủa thứ cấp lại trở nên phức tạp hơn vì nếu để hydroxide sắt (Fe(OH)₃) tạo ra thì khả năng xảy ra nhiễm bẩn sau xử lý rất cao.

Vì vậy, nhóm tác giả tập trung nghiên cứu đặc điểm thạch học đá vôi. Đá vôi nghiên cứu được lấy từ các đối tượng vôi cát kết mỏ Bạch Hổ và mỏ Rồng của Vietsovpetro. Thông tin sơ bộ về mẫu được thể hiện trong Bảng 1.

Thành phần khoáng vật của 5 mẫu đá vôi thu được theo phương pháp phân tích Rơnghen được thể hiện trong Bảng 2. Kết quả phân tích thành phần hóa học như trong Bảng 3. Ảnh kính hiển vi điện tử quét (SEM) của một số mẫu thể hiện trong Hình 1.

Kết quả phân tích ở Bảng 2 và 3 cho thấy, đá vôi cát kết mỏ Bạch Hổ và Rồng có hàm lượng khoáng thạch anh thấp (thông thường SiO₂ < 80% không thuận lợi cho xử lý vùng cận đáy giếng về khía cạnh kết tủa thứ cấp gel silic - gel dạng cấu trúc polymer từ SiO₂, loại kết tủa nguy hiểm cho hiệu quả xử lý vùng cận đáy giếng). Hàm lượng thạch anh cao nhất ở mẫu M2 chỉ từ 50 - 52%. Họ đá feldspar gồm feldspar và plagiocla (ở đây có albite - NaAlSi₃O₈),

trong đó dạng khoáng albite thường chiếm tỷ lệ lớn. Hàm lượng các oxide kiềm đặc biệt là K₂O và Na₂O cao chứng tỏ feldspar ở đây tồn tại chủ yếu dưới dạng feldspar kali. Feldspar dễ bị hòa tan trong HF hơn thạch anh, do đó đây là khoáng vật tiềm tàng gây kết tủa gel silic. Các mẫu cát kết này có hàm lượng khoáng sét (illite, chlorite) cao vượt quá 10% (mẫu cao đạt tới 34%) (theo thông lệ [26], khi hàm lượng sét > 10% thì vấn đề kết tủa thứ cấp sản phẩm hòa tan sét của HF đã đặt ra vấn đề lớn cho xử lý acid vùng cận đáy giếng). Hàm lượng Fe₂O₃ ở mức cao (khoảng 6 - 8%) cho thấy chlorite ở đây là loại chứa nhiều sắt. Đây chính là những thông tin quan trọng cần tính đến để lựa chọn thành phần dung dịch acid xử lý vùng cận đáy giếng vì với dạng đá này cần có các giải pháp tốt trong chống kết tủa thứ cấp sản phẩm không mong muốn và không nên dùng acid HF với tỷ lệ > 1,5%. Hàm lượng các khoáng sét cao và do khoáng sét có bề mặt riêng lớn đặt ra yêu cầu phải làm chậm tốc độ phản ứng nhằm tăng chiều sâu xâm nhập của dung dịch acid đưa vào xử lý. Mặt khác, thành phần sét cao, feldspar cao, thành phần thạch anh thấp cho thấy, chính sét và thạch anh là sản phẩm phong hóa tại chỗ của feldspar. Sự phân bố khá đều của các khoáng thạch anh (q), feldspar (fp); chlorite (cl); plagioclas (pl) trong các ảnh hiển vi điện tử quét (Hình 1)...

Như vậy, nhìn chung khi chọn thành phần dung dịch acid xử lý áp dụng cho cát kết các mỏ Bạch Hổ và Rồng của Vietsovpetro, cần chú trọng đặc biệt tới các giải pháp chống (hoặc giảm thiểu) hiện tượng kết tủa thứ cấp các sản phẩm không mong muốn như gel silic (SiO₂), gel sét (Fe(OH)₃).

Bảng 1. Thông tin về mẫu dùng trong nghiên cứu

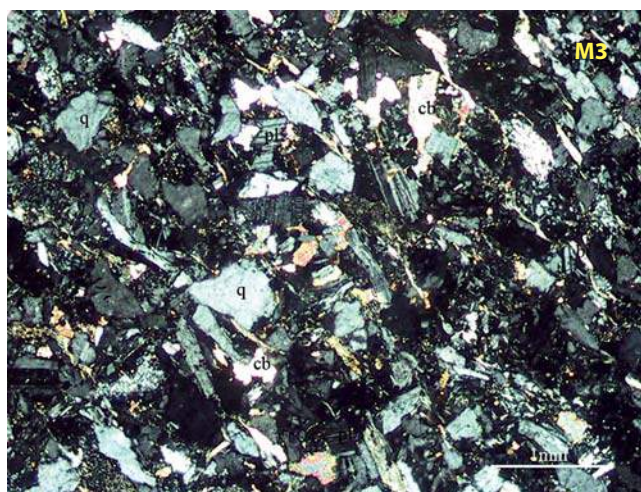
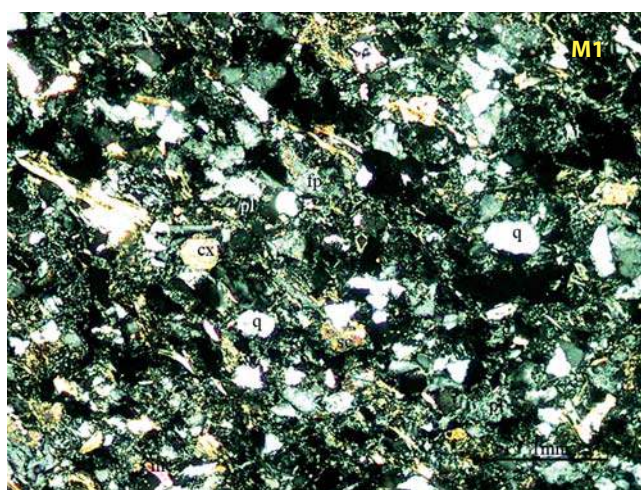
TT	Mẫu	Mỏ	Đối tượng
1	M1	Bạch Hổ	Cát kết Oligocen dưới
2	M2	Bạch Hổ	Cát kết Oligocen trên
3	M3	Bạch Hổ	Cát kết Oligocen trên
4	M4	Bạch Hổ	Cát kết Oligocen dưới
5	M5	Rồng	Cát kết Oligocen dưới

Bảng 2. Thành phần khoáng vật của các mẫu đá vôi theo phân tích Rơnghen

TT	Mẫu	Thành phần khoáng vật (%)								
		Illite	Chlorite	Kaolinite	Thạch anh	Feldspar	Albite NaAlSi ₃ O ₈	Calcite	Zeolite	Khoáng vật khác
1	M1	16 - 18	14 - 16	-	38 - 40	-	23 - 25	1 - 3	-	Tal
2	M2	5 - 7	3 - 5	-	50 - 52	6 - 8	18 - 20	ít	9 - 11	-
3	M3	12 - 14	13 - 15	-	28 - 30	4 - 6	31 - 33	3 - 5	-	-
4	M4	9 - 11	7 - 9	4 - 6	39 - 41	4 - 6	-	-	-	Montmorillonite, vô định hình
5	M5	14 - 16	18 - 20	-	20 - 22	4 - 6	19 - 21	ít	16 - 18	Amphitbole, Lepidocrocite

Bảng 3. Thành phần hóa học của một số mẫu đá vôi

TT	Mẫu	Hàm lượng (%) của chỉ tiêu phân tích												
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃	MnO	MKN
1	M1	55,46	16,15	0,52	8,17	3,09	3,73	2,70	2,99	0,86	0,12	0,05	0,047	6,02
2	M2	60,86	12,37	0,87	7,78	2,57	3,53	2,23	2,14	1,19	0,34	0,03	0,029	5,32
3	M3	56,07	13,53	0,32	6,65	3,26	4,56	3,32	2,56	1,64	0,22	0,05	0,036	7,38
4	M4	55,85	15,25	0,47	8,09	4,17	4,68	2,45	1,23	0,36	0,10	0,09	0,064	6,48
5	M5	55,61	14,64	0,35	7,42	3,12	4,20	2,87	2,91	1,11	0,31	0,05	0,058	6,58



Hình 1. Ảnh hiển vi điện tử quét của một số mẫu đá

2.2. Nghiên cứu lựa chọn thành phần các hệ hóa phẩm xử lý nhiễm bẩn vô cơ

Nhóm tác giả đề xuất phương án sử dụng hợp chất chelate để loại trừ muối vô cơ, trong đó có CaCO_3 ; chống kết tủa thứ cấp và tăng chiều sâu xâm nhập vào vỉa của dung dịch acid. Bên cạnh đó cần thiết phải loại trừ CaCO_3 trong đá vỉa nhằm tránh CaCO_3 tác dụng với HF tạo CaF_2 khi thành phần xử lý có chứa HF được bơm vào vỉa; ngăn cách nước trong đá vỉa với HF vì nước trong đá vỉa luôn có chứa Na^+ , K^+ , đặc biệt là Na^+ tan ra từ feldspar mà Na^+ và K^+ tác dụng với HF tạo sản phẩm không tan dạng gel dễ gây bít nhét vỉa. Với cách tiếp cận như trên, hệ hóa phẩm trên cơ sở sử dụng hợp chất chelate có thể được đề xuất như sau:

- Hệ acid bơm trước cho xử lý lắng đọng muối vô cơ có thành phần như Bảng 4.

- Hệ chứa hợp chất chelate (hệ chứa acid hữu cơ, hợp chất chelate và muối chứa flo) để xử lý lắng đọng vô cơ trên cơ sở khoáng sét, silica và feldspar có thành phần như Bảng 5.

- Hệ muối bơm đẩy được chọn có thành phần như trong Bảng 6.

Quy trình trên có một số ưu điểm nổi bật như:

- Hệ acid bơm trước cho xử lý lắng đọng muối vô cơ có tác dụng dọn đường, tăng khả năng tiếp xúc của hệ hóa phẩm bơm sau với đá vỉa và ngăn ngừa kết tủa sản phẩm thứ cấp có sự tham gia của Ca^{2+} , Mg^{2+} ...

Bảng 4. Thành phần hệ hóa phẩm bơm trước

TT	Tên cấu tử	Thành phần, %	Chức năng
1	Acid hữu cơ (DMC-AC)	10,0	Hòa tan CaCO_3 , chống kết tủa sắt
2	Chất chelate DMC-CL	2,0	Chống kết tủa thứ cấp
3	Chất hoạt động bề mặt HDBM- DMC-BM1	1,5	Tăng khả năng tiếp xúc của hệ hóa phẩm với đá vỉa
4	Chất ức chế ăn mòn	3,5	Ức chế ăn mòn
5	Nước kỹ thuật	Vừa đủ	

Bảng 5. Thành phần hóa phẩm trên cơ sở hợp chất chelate

TT	Tên cấu tử	Thành phần, %	Chức năng
1	Acid HCl, 31%	1,47	Phản ứng với NH_4HF_2 tạo một phần HF cho hòa tan khoáng sét, SiO_2 , feldspar
2	Acid hữu cơ, 99%	4,27	Phản ứng với NH_4HF_2 tạo một phần HF cho hòa tan khoáng sét, SiO_2 , feldspar Hạn chế kết tủa thứ cấp
3	Chất chelate DMC-CL, 60%	3,37	Chống kết tủa thứ cấp và tăng chiều sâu xâm nhập của dung dịch acid vào vỉa
4	Muối chứa Flo NH_4HF_2 , 44,44% (đủ để sinh ra 1,5% HF)	4,86	Phản ứng với HCl và acid hữu cơ tạo HF
5	Chất ức chế ăn mòn	3,50	Ức chế ăn mòn
6	Chất hoạt động bề mặt HDBM-DMC-BM1	1,50	Tăng khả năng tiếp xúc của hệ hóa phẩm với đá vỉa
7	Nước kỹ thuật	Vừa đủ	

Bảng 6. Thành phần hệ nước muối bơm đẩy sau hệ dung dịch xử lý chính

TT	Tên cấu tử	Thành phần, %	Chức năng
1	NH ₄ Cl	3%	Cách ly dung dịch xử lý chính với lưu thể bơm đẩy phía sau Phòng ngừa nhiễm bẩn via sản phẩm, giảm hiện tượng tạo cụm nước cục bộ
2	Chất hoạt động bề mặt HDBM-DMC-BM2	1,5%	
3	Nước kỹ thuật	Vừa đủ	

Bảng 7. Kết quả đánh giá độ hòa tan của các mẫu đá vôi trong các dung dịch

TT	Mẫu	Thông tin về mẫu	Độ hòa tan trong các hệ hóa phẩm khác nhau, % khối lượng	
			Dung dịch acid HCl 15%	Dung dịch trên cơ sở hợp chất chelate tổng hợp chứa 1,5% HF
1	M1	Bạch Hổ	13,3642	28,0388
2	M2	Bạch Hổ	13,2902	37,5330
3	M3	Bạch Hổ	13,7736	27,8187
4	M4	Bạch Hổ	8,0754	26,1270
5	M5	Rồng	31,4508	35,9658

- Hệ xử lý chính (hòa tan nhiễm bẩn vô cơ trên cơ sở khoáng sét, silic và feldspar...) có tính ăn mòn thấp, có khả năng rất cao trong phòng ngừa kết tủa thứ cấp các sản phẩm không mong muốn như gel silic (Si(OH)₂), gel sắt (Fe(OH)₃), muối không tan như CaF₂. Hệ thuộc loại tạo HF chậm, nên có khả năng cho phép acid đi sâu hơn vào vỉa, cải thiện chiều sâu xâm nhập. Hệ acid HC/chelate/ HF đề xuất là kết quả kế thừa kiểu hệ HV:HF mà DMC đã thử nghiệm công nghiệp thành công và chuyển giao cho Vietsovetro năm 2011 theo hợp đồng KHCN số: 1009/10/T-N2/VSP5-DMC ngày 1/11/2010 [12].

- Dung dịch muối bơm đẩy chứa chất hoạt động bề mặt gây hydrophobic hóa bề mặt kênh dẫn.

2.3. Nghiên cứu khả năng hòa tan đá vôi của hóa phẩm trên cơ sở hợp chất chelate

Vì được kế thừa từ các nghiên cứu và kinh nghiệm của DMC, nên trước khi đưa hệ hóa phẩm vào thử nghiệm trong điều kiện mô phỏng vỉa cụ thể, nhóm tác giả đánh giá thêm thông số khả năng hòa tan vật liệu mẫu lõi đá vôi trong các hệ hóa phẩm và so sánh với hệ trên cơ sở dung dịch HCl 15%. Việc đánh giá khả năng hòa tan vật liệu mẫu lõi đặc trưng cho đá cát kết của các hệ hóa phẩm được thực hiện theo phương pháp mà nhiều hãng dịch vụ xử lý vùng cận đáy giếng sử dụng.

Trước tiên, lấy một phần của mẫu lõi nghiền thành bột mịn (qua sàng 008 - 80mm), sấy ở nhiệt độ 100°C đến khi khối lượng không đổi. Cân 1g bột cho vào bình nhựa dung tích 150ml đã cho sẵn 100ml dung dịch HCl 15% (hoặc dung dịch acid khác theo kế hoạch thí nghiệm cụ thể). Đặt bình vào bể ổn nhiệt bằng nước ở nhiệt độ 65°C, trong vòng 1 giờ. Lọc hỗn hợp đã phản ứng qua giấy lọc,

rửa phần chất rắn thu được trên giấy lọc bằng nước cất. Sấy mẫu cùng giấy lọc ở nhiệt độ 100°C trong khoảng 1 giờ và làm nguội mẫu xuống nhiệt độ phòng trong bình hút ẩm. Cân khối lượng phần chất rắn cùng giấy lọc và tính toán phần chất rắn thu được. Tính giá trị mất khối lượng, quy theo % khối lượng.

Theo kinh nghiệm, với đá vôi có độ hòa tan trong HCl 15% > 20% theo khối lượng thì chỉ cần dùng dung dịch HCl 15% trong xử lý. Ngược lại, với đá vôi có độ hòa tan trong HCl 15% < 20%, thì cần dùng kiểu hệ hóa phẩm có chứa HF. Bảng 7 thể hiện kết quả đánh giá khả năng hòa tan của đá vôi cát kết trong các dung dịch acid khác nhau.

Theo Bảng 7, mẫu đá chứa từ mỏ Rồng có độ hòa tan trong dung dịch HCl 15% cao hơn nhiều so với các mẫu đá chứa từ mỏ Bạch Hổ (dưới 20%). Để xử lý các giếng có đá vôi nghiên cứu từ mỏ Rồng có thể không cần dùng loại dung dịch chứa HF, còn đối với đá chứa cát kết Bạch Hổ thì cần dùng hệ dung dịch xử lý có chứa HF. Đá chứa cát kết Bạch Hổ không cần dùng hệ xử lý chứa HF > 1,5% vì với dung dịch có nồng độ HF sinh ra là 1,5% thì đá vôi đã bị hòa tan cao, mà việc dùng hệ có độ hòa tan cao thường đi liền với những khó khăn liên quan tới kết tủa thứ cấp. Như vậy, để xử lý các đối tượng cát kết ở mỏ Bạch Hổ và Rồng thì không nên chọn hóa phẩm có hàm lượng HF cao.

2.4. Đánh giá khả năng phục hồi độ thấm mẫu lõi trong điều kiện vỉa

Việc đánh giá khả năng phục hồi độ thấm mẫu lõi trong điều kiện vỉa được thực hiện trên thiết bị chuyên dụng tại Vietsovetro (Hình 2).

Sử dụng 2 mẫu đá vôi mỏ Bạch Hổ (1 mẫu lấy từ giếng BH-818 thuộc đối tượng Miocen và 1 mẫu lấy từ giếng BH-

16 thuộc đối tượng Oligocen) vào thí nghiệm. Điều kiện thí nghiệm gồm: áp suất nén hông $P_{nh} = 130at$; (tương đương áp suất hiệu dụng); áp suất làm việc $P_{via} = 100at$; nhiệt độ thí nghiệm $130^{\circ}C$.

Nhiễm bẩn vô cơ được mô phỏng bằng cách bơm qua mẫu hai dung dịch A và B với thể tích mỗi loại bằng 2 lần thể tích rỗng của mẫu. Dung dịch A có thành phần: $CaCl_2$ 5g/l + $FeCl_3$ 5g/l ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 8,32g/l). Dung dịch B có thành phần: Na_2CO_3 5g/l + Na_2SO_4 2,5g/l + $NaOH$ 2,5g/l. Sau khi bơm, mô hình được lưu ở điều kiện nhiệt độ, áp suất vừa trong vòng 2 - 3 giờ. Theo kinh nghiệm mô phỏng, nhiễm bẩn vô cơ các muối $CaCO_3$; $CaSO_4$; $Fe(OH)_3$... sẽ được tạo ra trong không gian rỗng mẫu đá vỉa.

Mô phỏng nhiễm bẩn hữu cơ được thực hiện bằng cách bơm qua mẫu hỗn hợp giữa dầu thô đã tách khí và lắng đọng hữu cơ lấy từ căn ống khai thác. Thời gian lưu mẫu ở điều kiện nhiệt độ, áp suất vừa trong vòng 5 - 8 giờ. Thứ tự bơm dung dịch xử lý như sau: trước tiên, bơm dung dịch vi nhũ tương qua mẫu để loại trừ lắng đọng hữu cơ và các loại nhũ tương nước trong dầu và dầu trong nước; sau đó bơm dung dịch xử lý loại trừ nhiễm bẩn vô cơ. Các

bước thí nghiệm và kết quả đánh giá khả năng phục hồi độ thấm của mẫu lõi trên mô hình vỉa được thể hiện trong Bảng 8.

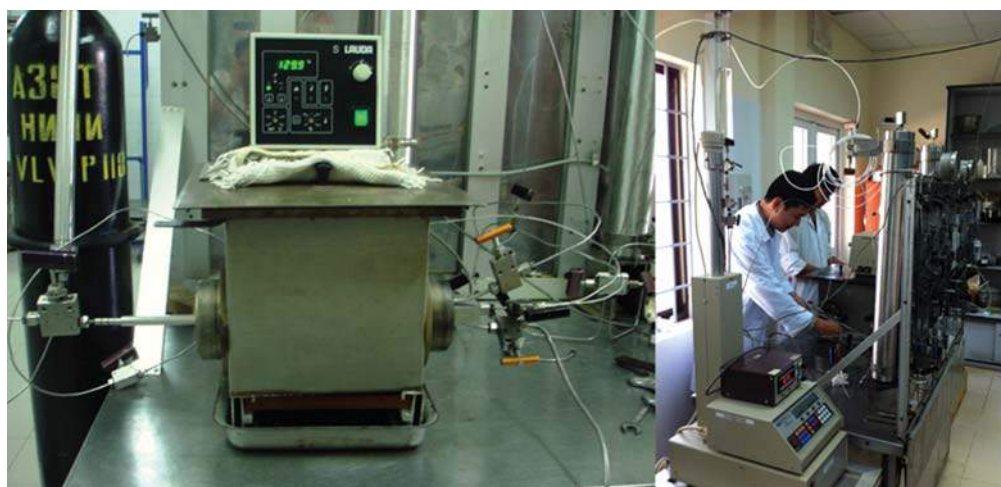
Kết quả Bảng 8 cho thấy, hệ số phục hồi độ thấm ở mẫu đá Oligocen (BH-16.10) là 0,96, còn hệ số phục hồi độ thấm thu được từ mẫu đá Miocen (BH-818.1) là 0,92. Giá trị trung bình của hệ số phục hồi độ thấm thu được bằng 0,94 - thuộc giá trị phục hồi độ thấm cao. Điều này cho thấy tiềm năng cao của các dung dịch xử lý trên cơ sở hợp chất chelate và dung dịch vi nhũ tương do nhóm tác giả đề xuất trong xử lý đá vỉa cát kết mỏ Bạch Hổ.

3. Kết luận

Nhóm tác giả đã chọn lựa được thành phần dung dịch hóa phẩm xử lý loại trừ nhiễm bẩn vô cơ trên cơ sở hợp chất chelate; tiến hành đánh giá trên mô hình vỉa tại Vietsovpetro khả năng xử lý nhiễm bẩn vô cơ, nhiễm bẩn hữu cơ... của hệ hóa phẩm trên cơ sở các hợp chất chelate kết hợp với vi nhũ tương và dung môi hydrophobic hóa.

Thứ tự bơm trong xử lý được thiết kế như sau: (1) bơm vi nhũ tương để loại trừ các dạng nhũ tương, cụm nước,

lắng đọng hữu cơ và tăng tính thấm ướt nước của mao quản; (2) bơm dung dịch chất chelate hòa tan lắng đọng vô cơ; (3) bơm dung môi cùng chất hoạt động bề mặt không ion để hydrophobic hóa bề mặt mao quản trên. Kết quả đánh giá trên mô hình vỉa nhận được cho thấy, độ tin cậy của thứ tự công nghệ xử lý đặt ra và thành phần hệ hóa



Hình 2. Thiết bị đánh giá mô hình vỉa

Bảng 8. Kết quả đánh giá khả năng phục hồi độ thấm của mẫu lõi trên mô hình vỉa

TT	Các bước thí nghiệm và nội dung tiến hành	Kết quả thí nghiệm của các mẫu	
		BH-818.1	BH-16.10
1	Đối tượng địa chất	Miocen	Oligocen
2	Độ thấm khí ban đầu, mD	485	313
3	Hàm lượng HF trong hệ dung dịch xử lý chính, %	1,5%	1,5%
4	Xác định độ thấm đầu ban đầu (K_0), mD	203,0	82,7
5	Mô phỏng nhiễm bẩn vô cơ và mô phỏng nhiễm bẩn hữu cơ cho mẫu Xác định độ thấm đầu sau nhiễm bẩn (K_1), mD	17,6	4,2
6	Bơm đẩy dung dịch vi nhũ tương và các dung dịch acid qua mẫu lõi Xác định độ thấm đầu (K_2), mD	101,9	41,5
7	Tính toán hệ số phục hồi độ thấm: $K_{ph} = K_2 / [(K_0 + K_1) / 2]$	0,92	0,96
	Giá trị hệ số phục hồi độ thấm trung bình	0,94	

phẩm loại trừ nhiễm bẩn vô cơ để xuất. Hệ số phục hồi độ thấm cao đạt 0,94.

Tài liệu tham khảo

1. Jr.Mcleod, O.Harry. *Matrix acidizing*. JPT. December, 1984.
2. Phil Rae, Gino di Lullo. *Matrix acid stimulation - A review of the state of the art*. SPE 82260.
3. E.F.Tuedor, Z.Xiao, M.J.Fuller, D.Fu, G.G.Salamat, S.N.Davies, B.Lecerf. *A breakthrough fluid technology in stimulation of sandstone reservoirs*. SPE 98314.
4. R.L.Thomas, C.W.Crowe. *Matrix treatment employs new acid system for stimulation and control of fines migration in sandstone formations*. JPT. July, 1981.
5. C.E.Shuchart, R.D.Gdanski. *Improved success in acid stimulation with a new organic HF system*. SPE 36907.
6. R.F.Scheuerman. *A buffer - regulated HF acid for sandstone acidizing to 550°F*. SPE Production Engineering. February, 1988.
7. C.M.Shaughnessy, W.E.Kline. *EDTA removes formation damage at Prudhoe Bay*. Paper SPE 11188, presented at the SPE Annual Technical Conference and Exhibition, New Orleans, Louisiana. 26 - 29 September, 1982.
8. G.Di Lullo, P.Rae. *A new acid for true stimulation of sandstone reservoirs*. Paper SPE presented at the 1996 SPE International 6th Asia Pacific Oil and Gas Conference, Adelaide. 28 - 31 October, 1996.
9. Nguyễn Văn Ngọ và nnk. *Báo cáo Khoa học Công nghệ "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 Oligocen dưới mỏ Bạch Hổ"* theo hợp đồng dịch vụ giữa Vietsovpetro và DMC (HĐ số 0894/05/T-N5-VSP05-DMC ngày 15/3/2006). Lưu trữ tại Thư viện Viện Nghiên cứu Khoa học và Thiết kế Dầu khí biển - Vietsovpetro.
10. Nguyễn Văn Ngọ, Phan Văn Minh. *Báo cáo Khoa học Công nghệ "Công nghệ sử dụng các hợp chất acid để nâng cao hệ số sản phẩm của giếng khai thác và độ tiếp nhận của giếng bơm ép thuộc đối tượng Oligocen mỏ Bạch Hổ"* theo hợp đồng dịch vụ giữa Vietsovpetro và DMC (HĐ số 1166/07/T-N5/VSP5-DMC ngày 14/11/2007). Lưu trữ tại Thư viện Viện Nghiên cứu Khoa học và Thiết kế Dầu khí biển - Vietsovpetro.
11. Nguyễn Văn Ngọ, Phan Văn Minh. *Báo cáo Khoa học Công nghệ "Công nghệ hóa nhiệt để nâng cao sản lượng khai thác dầu"* theo hợp đồng dịch vụ giữa Vietsovpetro và DMC (HĐ số 0816/T-N5/VSP1-DMC ngày 28/9/2007). Lưu trữ tại Thư viện Viện Nghiên cứu Khoa học và Thiết kế Dầu khí biển - Vietsovpetro.
12. Báo cáo: *"Nghiên cứu và ứng dụng công nghệ tăng sản lượng khai thác dầu nhờ bơm các thành phần không có tính acid để tạo thành hỗn hợp acid tại vùng cận đáy giếng khi tiến hành xử lý vùng cận đáy vỉa"* theo hợp đồng dịch vụ giữa Vietsovpetro và DMC (HĐ số 1009/10/T-N2/VSP5-DMC ngày 1/11/2010). Lưu trữ tại Thư viện Viện Nghiên cứu Khoa học và Thiết kế Dầu khí biển - Vietsovpetro.
13. Promod Kumar, K.L.Mittal. *Handbook of microemulsion science and technology*. Marcel Dekker, New York. 1999: 864p.
14. Satya Priya Moulik, Animesh Kumar Rakshit. *Physicochemistry and applications of micro-emulsions*. Journal Surface Science Technology. 2006; 22 (3 - 4): p. 159 - 186.
15. Патент РФ No. 2220279. *Инвертная кислотная микроэмульсия для обработки нефтегазового пласта*. Декабрь 27, 2003.
16. Патент РФ No. 2023143. *Способ обработки призабойной зоны добывающей скважины*. Ноябрь 15, 1994.
17. Патент РФ No. 2187634. *Способ обработки призабойной зоны высокотем-пературных низкопроницаемых песчаноглинистых коллекторов юрских отложений Широкого Приобья*. Ав. 20, 2002.
18. Edward G. Baker, Nathan H.Canter, Max L.Robbins. *Oil recovery process using polymer microemulsion complexes*. US Patent No. 4360061. 23 November, 1982.
19. Glenn Penny, David Holcomb, John T.Pursley. *Microemulsion additives enable optimized formation damage repair and prevention*. Journal of Energy Resources Technology. September 2005; 127(3): p. 233 - 239.
20. Lirio Quintero, Thomas A.Jones, David Clark, Allan Jeffery Twynam. *NAF filter cake removal using microemulsion technology*. Paper SPE 107499-MS, presented at the SPE European Formation Damage Conference, Scheveningen, the Netherlands. 30 May - 1 June, 2007.
21. Lirio Quintero, Thomas A.Jones, David E.Clark, David Schwertner. *Cases history studies of production enhancement in cased hole wells using microemulsion fluids*. Paper SPE 121926-MS, presented at the SPE European

Formation Damage Conference, Scheveningen, the Netherlands. 27 - 29 May, 2009.

22. Michael M. Brezinski. *Chelating agents in sour well acidizing: Methodology or mythology*. Paper SPE 54721-MS, presented at the SPE European Formation Damage Conference, Hague, the Netherlands. 31 May - 1 June, 1999.

23. Wayne W. Frenier, David Wilson, Druce Crump, Ladell Jones. *Use of highly acid-soluble chelating agents in well stimulation services*. Paper SPE 63242-MS, presented at the SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Dallas, Texas, US. 1 - 4 October, 2000.

24. A. Husen A. Ali, W.W. Frenier, Z. Xiao, M. Ziauddin. *Chelating agent-based fluids for optimal stimulation of high-temperature wells*. Paper SPE 77366-MS, presented at the SPE Annual Technical Conference and Exhibition, San Antonio, Texas, US. 29 September - 2 October, 2002.

25. Syed Ali, Emeel Ermel, John Clarke, Michael Fuller, Zhijun Xiao, Brad Malone. *Stimulation of high-temperature sandstone formations from West Africa with chelating agent-based fluids*. SPE-93805-PA. SPE Production & Operations. 2008; 23 (1): p. 32 - 38.

26. H. Perthuis, R. Thomas. *Fluid selection guide for matrix treatment*. 1991.

Study on formulation of chelating system for near well-bore treatment of sandstone formation in Bach Ho field

**Nguyen Van Ngo¹, Phan Van Minh¹, Do Thanh Trung¹, Le Van Cong¹
Duong Danh Lam², Nguyen Quoc Dung²**

¹Research, Development and Technical Services Centre (DMC-RT)

²Vietsovpetro

Summary

To solve the problem of near well-bore contamination, the authors studied and formulated the chelating system, which is a chemical system based on chelating agent, microemulsion and hydrophobic solvent. Injection orders have been planned as follows: at the first stage, microemulsion is injected for treating emulsion, water blocking, and organic deposition as well as increasing permeability; at the second stage, the chelating agent is injected for treating inorganic deposition; and at the last stage, the non-ionic hydrophobic solvent is used for hydrophobing the capillary surface.

Results in laboratory and on core samples have shown that the system formulated from chelating agent, microemulsion and hydrophobic solvent can treat organic and inorganic deposition with high permeability recovery coefficient.

Key words: Near-wellbore treatment, sandstone formation, chelating agent.