

# 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

ThS. Đỗ Thành Trung, ThS. Hoàng Linh Lan  
Viện Dầu khí Việt Nam

TS. Nguyễn Văn Ngộ, KS. Phan Văn Minh  
Trung tâm Nghiên cứu ứng dụng và Dịch vụ kỹ thuật (DMC-RT)

## Tóm tắt

*Trong công nghiệp khai thác dầu khí, xử lý acid vùng cận đáy giếng khoan nhằm phục hồi hoặc làm tăng năng suất khai thác của giếng là một trong những biện pháp công nghệ hữu hiệu. Xử lý acid vùng cận đáy giếng vữa cát kết bằng kiểu hệ acid truyền thống trên cơ sở HCl/HF thường gặp nhiều khó khăn. Thông tin về điều kiện địa chất mỏ và kinh nghiệm xử lý vùng cận đáy giếng ở Liên doanh Việt - Nga (Vietsovpetro) cho thấy, hai khó khăn chính cần quan tâm liên quan đến nhiệt độ cao và kết tủa thứ cấp. Do đó, hệ hóa phẩm mới trên cơ sở HEDP và  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  thay thế hệ hóa phẩm truyền thống đã được nghiên cứu nhằm khắc phục những khó khăn này.*

## 1. Giới thiệu chung về xử lý acid vùng cận đáy giếng

Trong công nghiệp khai thác dầu khí, xử lý acid vùng cận đáy giếng khoan nhằm phục hồi hoặc làm tăng năng suất khai thác của giếng là một trong những biện pháp công nghệ hữu hiệu cho phép nâng cao hiệu quả sản xuất. Việc xử lý acid vùng cận đáy giếng là cần thiết đối với hầu hết các giếng, vì trong thời gian thực hiện các quá trình công nghệ (như khoan, hoàn thiện giếng, bắn vữa, sửa chữa giếng, khai thác dầu...) độ thấm của vùng vỉa này thường bị tổn hại đáng kể do sự lắng đọng các vật chất ngăn cản khả năng lưu thông của dầu kém, dẫn đến năng suất khai thác hoặc bơm ép của giếng giảm mạnh.

Bản chất của công nghệ xử lý acid thông thường là bơm dung dịch chứa acid vào đáy giếng khoan để đưa vào vùng vỉa lân cận đáy giếng với áp suất bơm nhỏ hơn áp suất phá vỡ vỉa, thông qua cơ chế phản ứng hóa học làm hoà tan để phục hồi hoặc làm tăng độ thấm của vùng vỉa chứa này. Với đá chứa carbonate, xử lý acid có tác dụng tạo ra hoặc mở rộng những kênh dẫn tiến sâu vào bên trong vỉa sản phẩm. Với đá chứa lục nguyên, xử lý acid chủ yếu loại bỏ nhiễm bẩn nhằm phục hồi độ thấm nguyên trạng của vỉa chứa vùng cận đáy giếng; đồng thời mở rộng hệ thống kênh dẫn nhằm tăng độ thấm cho vùng vỉa này. Quá trình công nghệ xử lý acid thông thường luôn đi liền với việc ép acid vào vỉa và chiều sâu xâm nhập nhỏ chỉ tác động lên lớp đá vùng lân cận đáy giếng khoan. Chính từ đặc điểm này nên phương pháp được gọi là xử lý acid vùng cận đáy giếng.

## 2. Khó khăn thường gặp phải trong xử lý acid vùng cận đáy giếng

Thông tin về điều kiện địa chất mỏ và kinh nghiệm xử lý vùng cận đáy giếng ở Vietsovpetro cho thấy, hai vấn đề chính cần quan tâm là khó khăn liên quan tới nhiệt độ cao và khó khăn liên quan tới kết tủa thứ cấp. Khó khăn chính liên quan tới nhiệt độ cao là vấn đề ăn mòn. Nhiệt độ làm trầm trọng thêm quá trình ăn mòn cần khai thác, ống chống [1]. Tốc độ ăn mòn kim loại trong nước biển có chứa khí ở nhiệt độ 80°C cao gấp 3 lần so với trường hợp nhiệt độ 28°C.

Kết tủa thứ cấp gây bít nhét không gian rỗng, dẫn tới giảm độ thấm vỉa chứa. Trong nhiều trường hợp kết tủa thứ cấp dẫn tới hiệu ứng âm sau xử lý, tức sau xử lý độ thấm vỉa giảm đi. Dạng vữa chứa cát kết tại các mỏ ở Việt Nam có điểm đặc biệt là chứa ít  $\text{SiO}_2$  ở dạng cát thạch anh, nhưng lại chứa nhiều khoáng sét và khoáng feldspat [2], nên khả năng xảy ra kết tủa thứ cấp các sản phẩm gel silic ( $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ );  $\text{CaF}_2$ ;  $\text{K}_2\text{SiF}_6$ ;  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ ... là rất lớn. Kết tủa hydroxide sắt III -  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  cũng có xác suất cao trong các giếng khai thác ở Việt Nam vì điều kiện nhiệt độ cao, phản ứng ăn mòn điện hóa xảy ra rất mạnh.

## 3. Lý giải chọn kiểu hệ hóa phẩm để xuất nghiên cứu đưa vào áp dụng

Theo thống kê của nhóm tác giả, mỗi năm các công ty dầu khí tại Việt Nam tiến hành trên 50 lượt xử lý vùng

cận đáy giếng với tổng giá trị dầu thương phẩm khai thác thêm được lên tới hàng trăm nghìn tấn. Riêng trong năm 2008, Vietsovpetro thực hiện 52 lượt xử lý với tổng số lượng dầu khai thác thêm được là 82.600 tấn.

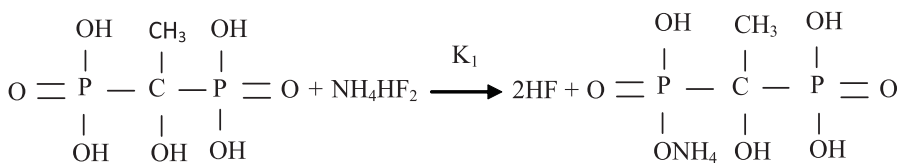
Trong tài liệu nghiên cứu của nhiều tác giả, đối tượng cát kết tại các vùng trũng khác tại Việt Nam thường chứa hàm lượng sét, fenspat kali và trầm tích hạt mịn cao. Đa số trầm tích cát kết đó có nhiệt độ cao và rất cao. Một trong những trầm tích cát kết điển hình là đối tượng Oligocen, Miocen mỏ Bạch Hổ. Đáy giếng khai thác trong các tầng chứa này có nhiệt độ rất cao (120 - 145°C). Chính vì vậy, hướng nghiên cứu nhằm đưa vào ứng dụng kiểu hệ dung dịch xử lý mới là rất cần thiết.

Để khắc phục một phần các nhược điểm liên quan tới kiểu hệ acid nêu trên, nhiều giải pháp kỹ thuật được các hãng dịch vụ đưa vào sử dụng như [3 - 8]: giảm hàm lượng HCl; tăng tỷ lệ HCl/HF (bằng cách giảm thiểu tới mức có thể hàm lượng HF, nhưng tăng thể tích dung dịch xử lý); dùng thêm acid hữu cơ thay cho một phần hoặc toàn bộ acid HCl; ứng dụng các chất ức chế ăn mòn mới; tăng cường hiệu ứng đệm; đưa thêm hợp chất chelat vào thành phần dung dịch xử lý; dùng kiểu hệ trên cơ sở hợp chất chelat và NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub>. Trong số các giải pháp trên, giải pháp dùng hệ hóa phẩm trên cơ sở hợp chất chelat và NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub> là giải pháp tiên tiến về kỹ thuật [8 - 10]. Đây cũng chính là kiểu hệ mà nhóm tác giả đề xuất nghiên cứu đưa vào áp dụng.

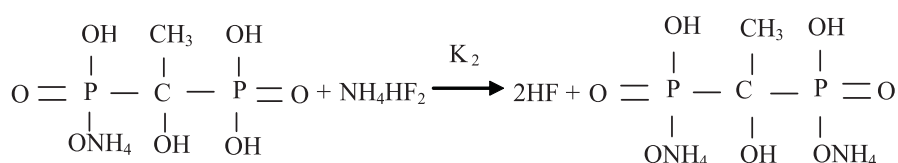
**4. Thành phần chính và cơ chế tạo HF của kiểu hệ hóa phẩm mới xử lý vùng cận đáy giếng**

Kiểu hệ hóa phẩm đề xuất nghiên cứu đưa vào áp dụng chứa hai thành phần chủ yếu là acid phosphonic như: 1-Hydroxyethylidene-1,1-Diphosphonic acid (thường được viết tắt là HEDP, HEDPA) và thành phần thứ hai là muối NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub> [8 - 10]. Phản ứng giữa HEDP và muối NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub> tạo HF và muối ammoni phosphonat. HEDP có 5 nguyên tử H, nhưng chỉ 3 nguyên tử H thể hiện tính acid mạnh hơn, 1 nguyên tử H thể hiện tính acid yếu hơn. Vì vậy, sản phẩm HF tạo ra từ phản ứng của HEDP với NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub> xảy ra theo nhiều giai đoạn và phụ thuộc vào việc HF tạo ra có được tiêu thụ đi không.

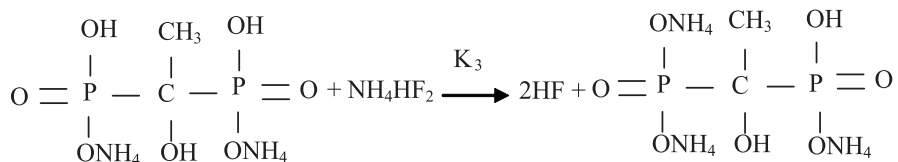
Giai đoạn thứ nhất xảy với nguyên tử H hoạt tính cao nhất:



Giai đoạn 2 tiếp tục xảy ra với nguyên tử H có hoạt tính cao thứ hai:

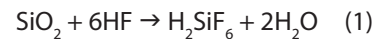


Giai đoạn 3 tiếp tục xảy ra với nguyên tử H có hoạt tính cao thứ ba:

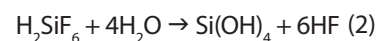


**5. Nghiên cứu về khả năng hạn chế kết tủa thứ cấp gel silic**

Phản ứng hoà tan vật liệu silicat tiêu thụ HF xảy ra khi nồng độ HF còn đủ cao:



Khi nồng độ HF còn lại thấp xuống, cân bằng phản ứng (1) chuyển dịch theo chiều ngược lại tạo acid HF:



Si(OH)<sub>4</sub> kết tủa dưới dạng thể keo liền khối Si(OH)<sub>4</sub>.nH<sub>2</sub>O gây bít nhét lỗ rỗng, giảm độ thấm của đá chứa cát kết. Vì vậy, nếu hạn chế hoặc khắc phục hoàn toàn hiện tượng kết tủa gel silic thì xác suất thành công trong xử lý acid sẽ tăng cao.

Chính vì cơ chế tạo gel silic như trên, nếu đưa HF xuống thấp bằng cách cho nó tác dụng với vật liệu chứa silic thì sẽ tìm được điểm gel silic, Si(OH)<sub>4</sub> bắt đầu kết tủa. Khi gel silic kết tủa, do tính khúc xạ ánh sáng, dung dịch sẽ trở nên đục. Nhóm tác giả dùng vật liệu chứa silic dạng lỏng từ thủy tinh lỏng, silicat natri làm vật liệu mô phỏng.

Trình tự thí nghiệm xác định ngưỡng kết tủa gel silic trong dung dịch acid:

- Pha loãng dung dịch thủy tinh lỏng 2 lần;
- Cho 100ml dung dịch acid cần chuẩn độ vào cốc 250ml, đo pH dung dịch trước khi chuẩn độ;
- Đặt cốc dung dịch trên lên bếp khuấy từ, khuấy với tốc độ khoảng 100 vòng/phút;
- Bổ sung CaCO<sub>3</sub> để pH hỗn hợp đạt 2,2 - 2,4;
- Nhỏ từ từ dung dịch thủy tinh lỏng đã pha ở trên cho đến khi

bắt đầu xuất hiện kết tủa thì dừng chuẩn độ. Ghi lại thể tích dung dịch thủy tinh lỏng;

- Từ thể tích thủy tinh lỏng chuẩn độ ở trên, tiến hành chuẩn độ lại với dãy các thể tích khác nhau nhỏ hơn thể tích đã tiêu tốn ở trên và để tĩnh 12 giờ để xác định chính xác điểm tạo kết tủa;

- Ghi lại thể tích mà tại đó bắt đầu xuất hiện kết tủa (dung dịch hơi vẫn đục sau 12 giờ);

- Đo pH dung dịch sau chuẩn độ và lập bảng kết quả thực nghiệm.

Kết quả thí nghiệm ở Bảng 1 cho thấy khi tăng hàm lượng HF từ 1 - 3% (số liệu có số thứ tự 1 - 4), nồng độ Si dẫn tới xuất hiện kết tủa giảm dần tức khả năng chống tạo gel giảm dần. Kết quả ở Bảng 1 cũng cho thấy, ngay cả ở hàm lượng HF = 3%, khả năng phòng ngừa kết tủa gel silic của hệ HEDP + NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub> vẫn cao hơn của các dung dịch acid truyền thống là HCl/HF = 12%/3% và HCl/HF/CH<sub>3</sub>COOH = 12%/3%/5%. Còn ở hàm lượng 2%, hàm lượng có xác suất sử dụng cao trong thực tế, khả năng phòng ngừa kết tủa thứ cấp của hệ HEDP + NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub> (ở pH = 4,4) cao hơn khoảng 40% so với khả năng này của kiểu hệ truyền thống HCl/HF = 12%/3% (ở pH = 1,7).

Kết quả nghiên cứu trên cũng tương tự với kết quả của các nghiên cứu khác [11, 12]. Theo đó, chuẩn độ dung dịch sandstone acid (HF:HV) bằng silicat natri (20 Be) tới pH = 3,8 (12.000ppm Si) cho thấy, kết tủa không tạo ra và dung dịch giữ được ổn định qua 12 giờ trong điều kiện áp suất khí quyển; chuẩn độ tương tự thực hiện với mud acid (HCl-HF) thông thường xuất hiện đục ở 6.000ppm Si và tạo kết tủa ở 12.000ppm mặc dù pH đang ở mức thấp (bằng 1,6).

### 6. Nghiên cứu về khả năng hạn chế kết tủa gel sắt (Fe(OH)<sub>3</sub>)

Gel sắt - Fe(OH)<sub>3</sub> sẽ tạo ra trong dung dịch khi pH tăng cao. HEDP là chất chelat có khả năng giữ các ion Fe<sup>3+</sup> ở

trạng thái không liên kết, nên khi có mặt trong dung dịch nó có tác dụng phòng ngừa lắng đọng gel Fe(OH)<sub>3</sub>. Việc chứng minh khả năng ngăn ngừa tạo gel Fe(OH)<sub>3</sub> được tiến hành thông qua xác định hàm lượng ion Fe<sup>3+</sup> tự do nằm trong dung dịch acid chứa muối sắt hòa tan và HEDP (với số mol tương đương) khi pH của dung dịch này tăng lên. Việc xác định hàm lượng Fe<sup>3+</sup> trong dung dịch acid trên thiết bị phân tích so màu (UV-VIS) DR5000-HACH.

Trình tự thí nghiệm xác định hàm lượng Fe<sup>3+</sup> trong dung dịch:

- Chuẩn bị các mẫu dung dịch acid cần thí nghiệm, với thể tích khoảng 2.000ml;

- Gây nhiễm bẩn Fe<sup>3+</sup> cho dung dịch acid (bằng FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O) với các hàm lượng Fe<sup>3+</sup> khác nhau (2.000ppm; 4.000ppm...);

- Bổ sung chất chelate cần nghiên cứu (HEDP) với số mol tương đương với số mol Fe<sup>3+</sup> đã gây nhiễm bẩn ở trên;

- Bổ sung CaCO<sub>3</sub> dạng bột vào dung dịch trên cho tới khi pH đạt 3,5 - 3,8;

- Chia dung dịch nhận được thành nhiều phần (mỗi phần 100ml) để tĩnh ở các nhiệt độ: 25 - 27°C; 50°C. Thời gian lưu mẫu 6 giờ tới 24 giờ;

- Sau thời gian lưu mẫu, hút một phần mẫu (khoảng 5ml), lọc qua giấy lọc để tách dạng không hòa tan, sau đó phân tích hàm lượng ion cần đánh giá bằng phương pháp so màu UV-VIS;

- Lập bảng kết quả thực nghiệm.

Kết quả thực nghiệm thu được thể hiện trong Bảng 2.

Ở tất cả các thời gian theo dõi (6 giờ, 18 giờ và 24 giờ), hàm lượng Fe<sup>3+</sup> tự do trong thí nghiệm 3 cao hơn rất nhiều (> 90%) so với các thông số tương tự của thí nghiệm 1. Hàm lượng Fe<sup>3+</sup> tự do trong thí nghiệm 4 cao hơn rất nhiều so với các thông số tương tự của thí nghiệm 2.

**Bảng 1.** Kết quả thí nghiệm khả năng phòng ngừa kết tủa gel silic của hệ hóa phẩm HEDP + NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub>

TT	Thành phần các hệ hóa phẩm được thử nghiệm	pH ban đầu	Thể tích Na <sub>2</sub> O. SiO <sub>2</sub> 50% gây kết tủa gel silic, ml	pH sau thí nghiệm	Nồng độ Si xuất hiện kết tủa, ppm
1	HEDP + NH <sub>4</sub> HF <sub>2</sub> tạo ra 1% HF	4,4	4,00	5,4	22.400
2	HEDP + NH <sub>4</sub> HF <sub>2</sub> tạo ra 1,5% HF	4,3	3,50	4,4	19.600
3	HEDP + NH <sub>4</sub> HF <sub>2</sub> tạo ra 2% HF	4,4	3,00	4,6	14.000
4	HEDP + NH <sub>4</sub> HF <sub>2</sub> tạo ra 3% HF	4,1	2,00	4,3	11.200
5	HCl 12% + HF 3%	1,6	1,65	1,6	9.766
6	HCl 12% + HF 3% + CH <sub>3</sub> COOH 5%	1,7	1,25	1,7	7.400

Ghi chú: Nhiệt độ thí nghiệm 25°C, thể tích dung dịch acid 100ml

**Bảng 2.** Kết quả nghiên cứu về khả năng phòng ngừa kết tủa gel Fe(OH)<sub>3</sub> của hệ hóa phẩm HEDP

TT	Thành phần dung dịch ban đầu	Nhiệt độ (°C)	Nồng độ Fe <sup>3+</sup> tự do sau khi trung hòa bằng CaCO <sub>3</sub> tới pH = 3,5 - 3,8 với thời gian theo dõi khác nhau, ppm		
			6 giờ	18 giờ	24 giờ
1	HCl 15% + 2.000ppm Fe <sup>3+</sup>	25	20	30	10
2	HCl 15% + 4.000ppm Fe <sup>3+</sup>	25	30	25	25
3	HCl 15% + 2.000ppm Fe <sup>3+</sup> + HEDP	25	750	670	610
4	HCl 15% + 4.000ppm Fe <sup>3+</sup> + HEDP	25	990	670	649
5	HCl 15% + 2.000ppm Fe <sup>3+</sup>	50	40	40	20
6	HCl 15% + 4.000ppm Fe <sup>3+</sup>	50	50	40	30
7	HCl 15% + 2.000ppm Fe <sup>3+</sup> + HEDP	50	1290	1220	1120
8	HCl 15% + 4.000ppm Fe <sup>3+</sup> + HEDP	50	2200	2190	2010

Ghi chú: Khả năng phòng ngừa kết tủa gel Fe(OH)<sub>3</sub> của hệ hóa phẩm HEDP được đánh giá thông qua xác định hàm lượng ion Fe<sup>3+</sup> tự do còn lại khi nâng pH dung dịch lên 3,5 bằng CaCO<sub>3</sub>

Quy luật này cho thấy khi có mặt của HEDP hàm lượng Fe<sup>3+</sup> tự do nằm trong dung dịch vẫn giữ ở mức cao, hay nói cách khác, HEDP có tác dụng tốt trong chống tạo gel Fe(OH)<sub>3</sub>.

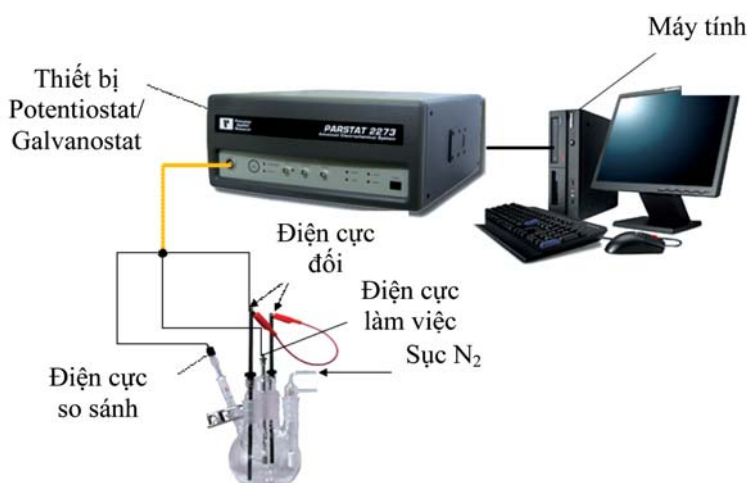
Các cặp thí nghiệm 5, 7 và 6, 8 thực hiện ở nhiệt độ 50°C cũng cho kết quả tương tự về tác dụng của HEDP trong chống tạo gel Fe(OH)<sub>3</sub>. Tuy nhiên, so sánh kết quả ở nhiệt độ cao (các thí nghiệm 5 - 8) với các kết quả ở nhiệt độ thấp (các thí nghiệm 1 - 4) cho thấy là khả năng chống kết tủa gel Fe(OH)<sub>3</sub> của HEDP tăng khi nhiệt độ tăng.

**7. Nghiên cứu so sánh tính ăn mòn của hệ hóa phẩm so với các kiểu hệ truyền thống**

Nhiều nghiên cứu [11, 13 - 16] cho thấy, hệ acid HEDP + NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub> có pH nằm trong khoảng 2,2 - 3,8 nên ít gây ăn mòn. Đây chính là một trong những ưu điểm nổi bật của hệ hóa phẩm mới đề xuất so với hệ acid truyền thống trên cơ sở HCl/HF. Lượng chất ức chế ăn mòn phải dùng cho kiểu hệ này giảm đáng kể. Theo nghiên cứu [11, 13], có khả năng giảm 50% hàm lượng chất ức chế ăn mòn. Để khẳng định ưu thế trên, nhóm tác giả tiến hành, đánh giá tốc độ ăn mòn thép theo phương pháp điện hóa ở điều kiện nhiệt độ thường, áp suất thường và phương pháp mất khối lượng ở điều kiện nhiệt độ cao, áp suất cao của hệ hóa phẩm HEDP + NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub> có hàm lượng HF khác nhau.

**7.1. Phương pháp điện hóa ở điều kiện nhiệt độ thường, áp suất thường**

Vật liệu dùng trong nghiên cứu: Các thiết bị sử dụng trong công nghiệp khai thác dầu khí thường được chế tạo từ thép có hàm lượng carbon thấp như: P105, P110. Vì



Hình 1. Sơ đồ thiết bị đánh giá tốc độ ăn mòn bằng phương pháp điện hóa

vậy, để kết quả nghiên cứu sát với thực tế, để tài sử dụng loại thép P110 lấy từ ống khai thác của Vietsovpetro. Mẫu thép sử dụng đánh giá ăn mòn theo phương pháp mất khối lượng được gia công theo kích thước 50 x 15 x 3mm như quy định của tiêu chuẩn ASTM G1-03 [12]. Mẫu thép dùng trong phương pháp điện hóa có kích thước Φ = 14mm, dày 3mm phù hợp với điện cực là việc của thiết bị PARSTAT2273. Các mẫu thép sau khi đã gia công bề mặt theo đúng quy trình được bảo quản ngập trong dầu thực vật để tránh han gỉ bề mặt.

Phương pháp điện hóa (đo điện trở phân cực R<sub>p</sub>) sử dụng thiết bị Solatron PARSTAT2273 - Princeton Applied Research - USA để đo điện trở phân cực với điện thế quét -10mV đến +10mV so với điện thế cân bằng, tốc độ quét 0,1mV/s, sẽ xác định được tốc độ ăn mòn thép [17 - 19].

Kết quả nghiên cứu tốc độ ăn mòn theo phương pháp điện hóa được đưa trong Bảng 3. So sánh kết quả các thí nghiệm 1 - 4 với thí nghiệm 5 cho thấy, thành phần hóa phẩm trong các thí nghiệm 1 - 4 có tốc độ ăn mòn rất thấp

**Bảng 3.** Tốc độ ăn mòn thép của một số hóa phẩm (phương pháp điện hóa, nhiệt độ thường)

TT	Hệ dung dịch acid	Tốc độ ăn mòn (mm/năm)
1	HEDP + NH <sub>4</sub> HF <sub>2</sub> tạo ra 1,0 % HF	0,3038
2	HEDP + NH <sub>4</sub> HF <sub>2</sub> tạo ra 1,5 % HF	0,3744
3	HEDP + NH <sub>4</sub> HF <sub>2</sub> tạo ra 1,0 % HF + 1,5 % HCl	0,3702
4	HEDP + NH <sub>4</sub> HF <sub>2</sub> tạo ra 1,5 % HF + 1,5 % HCl	0,4323
5	HCl 15 %	7,5029



**Hình 2.** Thiết bị đánh giá tốc độ ăn mòn bằng phương pháp mất khối lượng

so với dung dịch HCl 15% (từ 17 - 25 lần). Tốc độ ăn mòn trong các cặp thí nghiệm 1, 2 và 3, 4 cho thấy, sự thay đổi hàm lượng HF không ảnh hưởng nhiều tới tốc độ ăn mòn thép. So sánh tốc độ ăn mòn của cặp thí nghiệm 1, 2 với cặp 3, 4 cho thấy, sự có mặt của 1,5% HCl không gây ảnh hưởng lớn tới tốc độ ăn mòn.

**7.2. Phương pháp mất khối lượng ở điều kiện nhiệt độ cao, áp suất cao**

Phương pháp này sử dụng thiết bị Autoclave của hãng Cortest - Mỹ (Hình 2), có thể thực hiện theo hướng dẫn của tiêu chuẩn ASTM G1-03 [12]. Ngoài tuân thủ tiêu chuẩn ASTM G1-03, khi thử nghiệm dưới áp suất thường thì dựa trên tiêu chuẩn ASTM G31-72 [20], khi thử nghiệm trong môi trường hoặc nhiệt độ cao hoặc áp suất cao, hoặc cả hai thì dựa trên tiêu chuẩn ASTM G111-97 [21].

Theo tiêu chuẩn ASTM G1-03 và ASTM G31-72, tốc độ ăn mòn được tính theo công thức:

$$\text{Tốc độ ăn mòn: } L = \frac{K.W}{A.T.D}$$

Trong đó: W: Khối lượng kim loại bị mất đi sau thử nghiệm, g;

A: Diện tích bề mặt ban đầu của mẫu kim loại, cm<sup>2</sup>;

T: Thời gian ngâm mẫu, giờ;

D: Khối lượng riêng của kim loại, g/cm<sup>3</sup>;

K: Hệ số phụ thuộc vào đơn vị tính tốc độ ăn mòn. (Khi biểu diễn tốc độ ăn mòn bằng đơn vị mm/năm K = 8,76 x 10<sup>4</sup>)

Kết quả nghiên cứu, đánh giá tốc độ ăn mòn, theo phương pháp mất khối lượng, ở nhiệt độ cao, áp suất cao được đưa trong Bảng 4. Nhiệt độ thử nghiệm là 100°C. Nhiệt độ này nằm ở giới hạn trên của nhiệt độ động - nhiệt độ khi có bơm dung dịch từ bề mặt xuống đáy giếng. Đây cũng chính là nhiệt độ khắc nghiệt trong xử lý. Áp suất thí nghiệm là 150at.

Hình 3 là đồ thị được vẽ trên cơ sở số liệu các thí nghiệm 1 - 4 trong Bảng 4. Đồ thị biểu thị ảnh hưởng của hàm lượng HF tính toán trong hệ HEDP + NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub> tới tốc độ ăn mòn ở điều kiện nhiệt độ cao, áp suất cao. Đồ thị trên Hình 3 cho thấy xu hướng tăng nhanh tốc độ ăn mòn khi

hàm lượng HF tính toán trong hệ hóa phẩm tăng và ở các hàm lượng thấp (1% và 1,5%) tốc độ ăn mòn ít ảnh hưởng của hàm lượng HF tính toán. Điều này khá quan trọng vì trong thực tế ta thường dùng hàm lượng HF ở các hàm lượng thấp này.

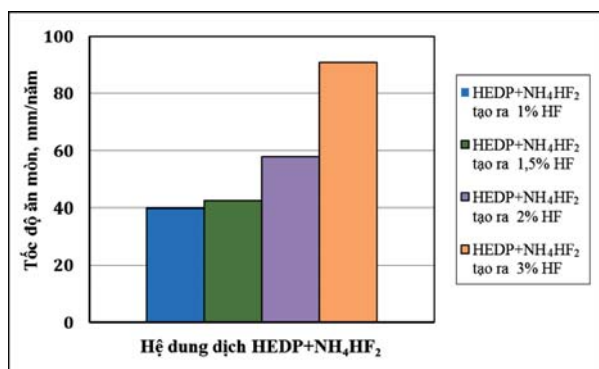
So sánh tốc độ ăn mòn của hệ hóa phẩm mới để xuất với hàm lượng HF tính toán 2% (HEDP + NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub> tạo ra 2% HF ở thí nghiệm 3, Bảng 4) với các dung dịch acid gần với thực tế còn đang sử dụng (hệ HCl 15%; HCl 10% + HF 2% và hệ HCl 10% + HF 2% + CH<sub>3</sub>COOH 5% trong các thí nghiệm 5 - 7, Bảng 4) cho thấy tốc độ ăn mòn ở điều kiện nhiệt độ cao, áp suất cao của kiểu hệ hóa phẩm mới để xuất thấp hơn rất nhiều (11 lần) so với các kiểu hệ dung dịch xử lý vùng cận đáy giếng đang còn được sử dụng.

So sánh tốc độ ăn mòn của hệ hóa phẩm mới để xuất với hàm lượng HF tính toán 1,5% và 2% (các thí nghiệm 2 và 3, Bảng 3) với các hệ có chứa thêm 1,5% HCl (các thí nghiệm 8 và 9, Bảng 4) cho thấy khi có mặt của HCl với hàm lượng 1,5%, tốc độ ăn mòn của kiểu hệ HEDP + NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub> tạo ra 1,5% HF và HEDP + NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub> tạo ra 2% HF tăng lên khoảng 3,2 lần.

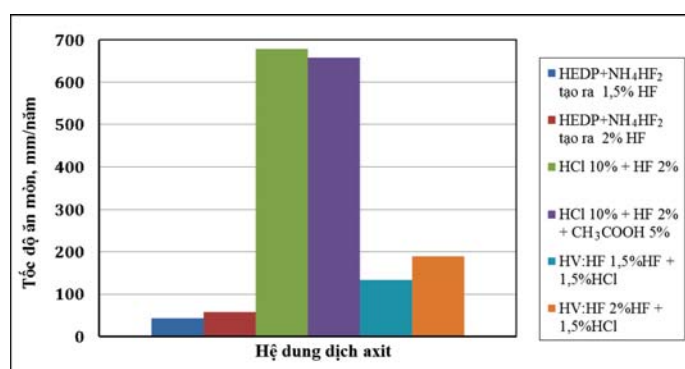
Thành phần các hệ hóa phẩm trong các thí nghiệm 8, 9 gần với thành phần dự kiến mà nhóm tác giả mong đợi

**Bảng 4.** Tốc độ ăn mòn thép của một số hóa phẩm ở điều kiện nhiệt độ cao, áp suất cao

TT	Dung dịch	Mất khối lượng Δm, (g)	Tốc độ ăn mòn, (mm/năm)	
			Từng mẫu	Trung bình
1	HEDP + NH <sub>4</sub> HF <sub>2</sub> tạo ra 1% HF	0,3233	40,26	39,83
		0,3266	40,67	
		0,3096	38,55	
2	HEDP + NH <sub>4</sub> HF <sub>2</sub> tạo ra 1,5% HF	0,3494	43,51	42,35
		0,3325	41,40	
		0,3384	42,14	
3	HEDP + NH <sub>4</sub> HF <sub>2</sub> tạo ra 2% HF	0,4615	57,47	57,85
		0,4687	58,37	
		0,4634	57,71	
4	HEDP + NH <sub>4</sub> HF <sub>2</sub> tạo ra 3% HF	0,7211	89,80	90,82
		0,7337	91,36	
		0,7331	91,29	
5	HCl 15%	6,3816	794,67	789,58
		6,3372	789,14	
		6,3032	784,91	
6	HCl 10% + HF 2%	5,3812	670,10	678,69
		5,4736	681,60	
		5,4959	684,38	
7	HCl 10% + HF 2% + CH <sub>3</sub> COOH 5%	5,3293	663,63	658,73
		5,2816	657,69	
		5,2588	654,86	
8	HEDP + NH <sub>4</sub> HF <sub>2</sub> tạo ra 1,5% HF + HCl 1,5%	1,0605	132,06	133,71
		1,0754	133,91	
		1,0853	135,15	
9	HEDP + NH <sub>4</sub> HF <sub>2</sub> tạo ra 2% HF + HCl 1,5%	1,5172	188,93	190,11
		1,5332	190,92	
		1,5297	190,49	



**Hình 3.** Ảnh hưởng của hàm lượng HF tính toán trong hệ hóa phẩm tới tốc độ ăn mòn



**Hình 4.** Tốc độ ăn mòn của các hệ acid

để lựa chọn đơn pha chế hệ hóa phẩm xử lý. Kết quả thí nghiệm được đưa trong Hình 4. Trong đó chúng tôi đưa kết quả đánh giá tốc độ ăn mòn của các hệ dung dịch acid gần với thực tế còn đang sử dụng (hệ HCl 10% + HF 2% và

hệ HCl 10% + HF 2% + CH<sub>3</sub>COOH 5% trong các thí nghiệm 6 và 7 Bảng 4) và thí nghiệm 2, 3 trong Bảng 4.

Hình 4 cho thấy, tốc độ ăn mòn của hệ hóa phẩm HCl 10% + HF 2% + CH<sub>3</sub>COOH 5% cao gấp 3,5 lần so với hệ

HEDP + NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub> tạo ra 2% HF +1,5% HCl và gấp 11,4 lần so với hệ HEDP+NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub> tạo ra 2% HF.

## 8. Kết luận

Trong điều kiện địa chất vỉa cát kết mỏ Bạch Hổ, hệ hóa phẩm mới đề xuất nghiên cứu trên cơ sở HEDP + NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub> có tính năng vượt trội so với hệ hóa phẩm truyền thống trên cơ sở HCl/HF có cùng hàm lượng HF về:

- Khả năng hạn chế kết tủa thứ cấp: kết tủa gel silic, gel Fe(OH)<sub>3</sub>;
- Khả năng hạn chế tốc độ ăn mòn thép.

## Tài liệu tham khảo

1. Showard A. Porte. *The effect of environment on the corrosion of metals*. 1967.
2. Nguyễn Văn Ngọ, Phan Văn Minh, DMC. *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" trong khuôn khổ hợp đồng dịch vụ giữa Vietsovpetro và Tổng công ty Dung dịch khoan và Hóa phẩm Dầu khí (DMC)*.
3. C.E.Shuchart and R.D.Gdanski. *Improved success in acid stimulation with a new organic HF system*. Halliburton Energy Services. SPE 36907.
4. R.F.Scheuerman. *A buffer - regulated HF acid for sandstone acidizing to 550°F*. SPE Production Engineering. Feb 1988.
5. G.R.Coulter and W.E.Kline. *EDTA removes formation damage at prudhoe Bay*. Paper SPE presented at the 57<sup>th</sup> Annual Technical Conference and Exhibition of SPE. 25 - 27 Sep, 1982.
6. Michael M. Brezinski. *Chelating agents in sour well acidizing: methodology or mythology*. Halliburton Energy Services. SPE 54721.
7. E.F.Tuedor, Z.Xiao, M.J.Fuller, D.Fu, G.Salamat, S.N.Davies and B.Lecerf. *A breakthrough fluid technology in stimulation of sandstone reservoirs*. SPE 98314.
8. W.W.Frenier, C.N.Fredd and F.Chang. *Hydroxyaminocarboxylic acids produce superior formulations for matrix stimulation of carbonates at high temperatures*. SPE 71696.
9. US Partent: 4430128, US Partent: 6.436.880 B1.
10. G.Di Lullo and P.Rae. *A new acid for true stimulation of sandstone reservoirs*. Paper SPE presented at the 1996 SPE International 6<sup>th</sup> Asia Pacific Oil and Gas Conference, Adelaide, 28 - 31. SPE 370150 October 1996.
11. Howard A.Porte. *The effect of environment on the corrosion of metals in sea water*. 1967.
12. ASTM G1 - 03. *Standard practice for preparing, cleaning, and evaluating corrosion test specimens*.
13. D. Ross and G.Di Lullo. *HF "Acid treatments, proven successful in South America"*. BJ Services Company, Paper IBP 07698, presented at the Rio Oil and Gas Conference, Brazil, 5 - 8 October 1998.
14. A.N.Martin and K.L.Mith. *New HF acid system produces significant benefits in Nigerian sandstones*. SPE 38595. 1997.
15. Nicholas Kume, Robert Van Melsen and Luckie Erhahon, Afolabi F.Abiiodun. *New HF acid system improves sandstone matrix acidizing success ratio by 400% over conventional mud acid system in Niger Delta basin*. This paper was prepared for presentlahon at SPE Annual Technical Conference and Exhibition held in Houston, Texas. SPE56527, 3 - 6 October 1999.
16. R.C.M.Malate, J.J.C.Austria, Z.F.Sarmiento, G.Di Lullo, P.A.Sookprasong and E.S.Francian. *Matrix stimulation treatment of geothermal wells using sandstone acid. Proceedings. 23<sup>rd</sup> Workshop on Geothermal Reservoir Engineering University, Stanford, California. SGP.TR-1, 26 - 28 January, 1998*.
17. ASTM G3 - 89. *Practice for conventions applicable to electrochemical measurements in corrosion testing*.
18. ASTM G59 - 97. *Practice for conducting potentiodynamic polarization resistance measurements*.
19. ASTM G185 - 06. *Standard practice for evaluating and qualifying oil field and refinery corrosion Inhibitors using the rotating cylinder electrode*.
20. ASTM G31 - 72 (Reapproved 2004). *Standard practice for laboratory immersion corrosion testing of metals*.
21. ASTM G111 - 97. *Standard guide for corrosion tests in high temperature or high pressure environment, or Both*.