

مروری بر روش انجام آزمایش سازگاری اسید و نفت خام به منظور پیش‌گیری از تشکیل امولسیون و لجن اسیدی و بازبینی آن براساس شرایط میدانی

احمد عباسی، میثم محمدزاده شیرازی* و محمدرضا ملایری

بخش مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی نفت و گاز، دانشگاه شیراز، ایران

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۱۰/۱۸ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۴/۱۰

چکیده

ارزیابی آسیب‌سازندگی احتمالی ناشی از ناسازگاری میان اسید تزریقی با نفت خام درون سازند، یکی از بررسی‌های ضروری پیش از آغاز انگیزش اسیدی است که طی آن، پایداری امولسیون اسید-نفت، مقدار لجن تشکیل شده و عملکرد افزایه‌های کنترل‌کننده براساس دستورالعمل RP-42 ارزیابی می‌شود. در آخرین دستورالعمل موجود، به دلیل نامشخص بودن جزئیات دقیق انجام آزمایش‌ها نظیر شدت اختلاط و عدم کمی‌سازی داده‌ها، امکان مقایسه نتایج آزمایش‌های مختلف وجود ندارد. هم‌چنین، صراحتاً ذکر شده است که قطعیت نتایج آن تضمین نمی‌شود و صرفاً توصیه‌هایی برای افزایش دقت آزمایش‌ها ارائه شده است. در این مقاله، ضمن تحلیل دقیق دستورالعمل RP-42 موجود و بررسی پیشینه پژوهش، ابهاماتی در شرایط آزمایشگاهی هم‌چون اعمال نکردن دمای واقعی مخزن در مرحله تشکیل امولسیون، مبهم بودن شرایط اختلاط اسید و نفت و تنش حاصل از آن، عدم قطعیت در اندازه‌گیری لجن و شیوه شست و شوی آن شناسایی شد. بر این اساس، شیوه انجام آزمایش‌های بررسی سازگاری اسید و نفت براساس مطالعه منابع و مشاهدات آزمایشگاهی بازبینی شد. مهم‌ترین تغییرات لازم شامل پیش‌گرمایش فازهای اسید و نفت و ظرف اختلاط تا دمای مخزن، اختلاط با شدت مشابه با تنش تزریق سیالات به سازند، انجام یک‌باره و هم‌زمان آزمایش امولسیون و لجن، استفاده از توری‌های چند مرحله‌ای و با اندازه حفرات مختلف برای دسته‌بندی مقدار لجن، بررسی میکروسکوپی اندازه قطرات امولسیون و مقایسه آن با اندازه حفرات سازند به‌منظور ارزیابی احتمال گرفتگی، معرفی سیالات مناسب برای شست و شوی لجن، در نظر گرفتن اثرات مخرب یون‌های آهن و تکمیل بررسی‌ها با انجام موازی آزمایش‌های تزریق در نمونه‌های میکرومدل و مغزه بودند. دستورالعمل بازبینی شده براساس این تغییرات برای ارزیابی دقیق‌تر و واقع‌بینانه‌تر میزان تشکیل امولسیون و لجن اسیدی در آزمایشگاه به مهندسان در طراحی مؤثرتر عملیات اسیدکاری میدانی نفتی کمک می‌کند و باعث صرفه‌جویی در هزینه و منابع می‌گردد.

کلمات کلیدی: آسیب سازند، اسیدکاری، آزمایش سازگاری اسید و نفت، امولسیون، لجن اسیدی

*مسئول مکاتبات

آدرس الکترونیکی: m.mohammadzadeh@shirazu.ac.ir

شناسه دیجیتال: (DOI: 10.22078/pr.2024.5359.3385)

مقدمه

با گذشت زمان و بهره‌برداری از میادین نفتی، به تدریج فشار مخزن افت می‌کند، درصد ترکیبات سبک در آن کاهش می‌یابد، مسیر نفوذ و حرکت نفت در سازند به دلیل رسوب کردن مواد مختلف دچار گرفتگی می‌شود و مواردی از این دست منجر به کاهش قابل توجه تولید می‌گردد. یکی از روش‌هایی که برای برطرف نمودن این مشکل و بازیابی توان تولید به کار گرفته می‌شود، انگیزش سازند توسط تزریق اسید است. در اسیدکاری ماتریسی^۱، به عنوان یکی از پرکاربردترین روش‌ها، محلول اسید با فشاری پایین‌تر از فشار سازند تزریق می‌گردد و هدف، حل نمودن مواد موجود در سنگ است [۱ و ۲]. با این کار، خلل و فرج موجود در سنگ بزرگ‌تر می‌شود و نفوذپذیری سنگ مخزن افزایش می‌یابد. تا پیش از این، مهم‌ترین چالش عملیات اسیدکاری، معضل خوردگی تجهیزات و لوله‌ها و به دنبال آن، حضور یون آهن در اسید تزریقی به مخزن بود. در اولین موارد اجرای اسیدکاری در میادین ایالت اوهایو در آمریکا، با وجود موفقیت‌آمیز بودن عملیات، خوردگی تجهیزات ناشی از اسیدهای HCl و H₂SO₄ باعث شد که این روش کنار گذاشته شود [۳]. هم‌چنین، استفاده از سولفوریک اسید منجر به تولید رسوبات نامحلول می‌شود که خود، عامل آسیب بیشتر به سازند است. نیتریک اسید نیز گازهای سمی متصاعد می‌کند که کاربرد آن را محدود می‌نماید [۴ و ۵]. در ادامه، تلاش شد با استفاده از عوامل ضد خوردگی و استفاده از اسیدهای ضعیف‌تر، کنترل بیشتری بر عملکرد اسید در حین عملیات صورت پذیرد [۶]. هم‌چنین، سورفکتانت‌های مورد استفاده باید از تشکیل امولسیون پایدار و لجن آسفالتینی جلوگیری نمایند. استفاده از اسیدهای آلی که خوردگی کمتری نسبت به اسیدهای معدنی دارند، تا حدی شرایط را بهبود می‌دهد [۷]. با این حال، کالتر و گوگلر [۸] براساس نتایج میدانی در ایالات متحده گزارش دادند که غلظت یون فریک در دهانه چاه تا حدود ppm

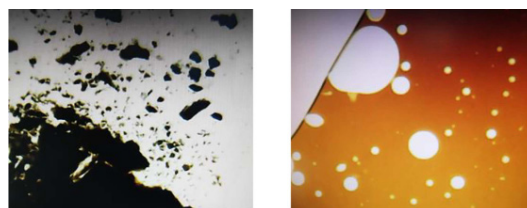
۳۵۴۰ می‌رسد و حتی پس از فرآیند شست و شوی لوله‌ها قبل از عملیات اصلی، ۱۰۰۰ تا ۲۰۰۰ ppm یون فریک شناسایی شده است در حالی که اسید تولید شده در کارخانه نهایتاً ۵ ppm از این یون دارد. علت استفاده از افزایه‌های متنوع شیمیایی در اسید تزریقی، جلوگیری از مشکلات مختلف درون مخزن یا برطرف کردن آن‌ها و کنترل بیشتر عملیات است و تمایل بر آبدوست شدن سنگ مخزن برای تولید بهتر نفت می‌باشد [۹]. با این حال، این مواد افزودنی در دمای بالای مخزن، خواص مطلوب خود را از دست می‌دهند و عملکردشان مختل می‌شود [۹]. در برخی موارد، برهم‌کنش اسید با سنگ مخزن و یا بعضی از اجزای نفت با قابلیت فعالیت سطحی نظیر آسفالتین و رزین که عمدتاً دارای عناصر اکسیژن، نیتروژن و سولفور (هترو اتم^۲) در مولکول شیمیایی خود هستند، منجر به ایجاد سیستم بسیار پایداری از قطرات اسید در نفت خام، نظیر شکل ۱-الف^۱، به صورت امولسیون اسید-نفت می‌گردد [۱۰]. در این شکل مشاهده می‌شود که حتی قطرات اسید در حال تماس، به دلیل وجود یک لایه مشترک مستحکم حتی با ضخامت کم در مرز آن‌ها، امکان به هم پیوستن وجود ندارد و به همین علت، امولسیون پایدار باقی می‌ماند. تشکیل امولسیون از تماس بیشتر اسید با سازند ممانعت می‌کند و راندمان عملیات اسیدکاری را کاهش می‌دهد. به علاوه، گرانیوی بالا و در برخی موارد، شکل نسبتاً جامد یا خمیری آن منجر به مسدود شدن مسیر متخلخل توسط قطرات به دام افتاده می‌شود و حتی می‌تواند منجر به توقف کامل تولید گردد [۱۱ و ۱۴]. در موارد حادثه‌تر که برهم‌کنش یون‌های اسید با اجزای قطبی نفت و ذرات سازندی شدید است، جذب سطحی مواد مختلف نظیر کلوخه‌های آسفالتین، واکس و حتی ذرات جامد محلی بر روی سطح قطرات اسید شدت می‌یابد.

1. Matrix Acidizing
2. Heteroatom

نفت موجود در مخزن به همراه تعیین اثربخشی استفاده از انواع افزایش‌های شیمیایی از مدت‌ها پیش طبق دستورالعمل RP-42 انجام می‌شده است و براساس بازخوردهای جدید، مورد بازبینی و اصلاح قرار نگرفته است [۱۸]. همچنین، در متن این سند صراحتاً ذکر شده است که قطعیتی در مورد نتایج آن تضمین نمی‌شود و تنها شامل توصیه‌هایی برای افزایش دقت آزمایش‌های مربوطه می‌باشد. این دستورالعمل به‌طور خلاصه از چهار بخش تشکیل شده است که بخش اول آن به آزمایش‌های امولسیون و لجن اختصاص دارد.

ارزیابی پایداری امولسیون

این بخش به مشخص کردن اثربخشی افزایش ضد امولسیون در شکستن امولسیون‌های آب شور-نفت و یا اسید-نفت اختصاص دارد (که توصیه شده است حتماً در حضور افزایش‌های شیمیایی دیگر مورد بررسی قرار گیرد) درحالی‌که تشکیل و ماندگاری امولسیون در شرایط میدانی اسیدکاری ارزیابی نمی‌شود. در شکل ۲، مراحل کلی انجام این آزمایش و بخش‌های هر مرحله به‌طور خلاصه نشان داده شده است. لازم به‌ذکر است که بررسی تشکیل امولسیون و لجن در آزمایش‌های کاملاً مجزا انجام می‌شود که در ادامه، به جزئیات هر یک پرداخته می‌شود. اسید زنده^۲ مرسوم جهت تماس دادن با نمونه نفت، هیدروکلریک اسید ۱۵ و در برخی مواد، ۲۸٪ وزنی است. در مورد سازندهای ماسه‌سنگی، اسید مصرفی^۳ با ترکیب نمودن دو حجم از اسید گل^۴ و یک حجم ذرات جامد سازندی یا جایگزین آن و زمان تماس حداقل ۲۴ h، تهیه می‌شود و افزایش‌های ضد خوردگی و سایر مواد شیمیایی مدنظر به آن افزوده می‌گردد.



(ب)

(الف)

شکل ۱ آسیدهای سازندی اسیدکاری؛ الف) امولسیون پایدار اسید-نفت، و ب) لجن اسیدی [۱۷]

در این شرایط، امولسیون فیلم سختی به حالت جامد ایجاد می‌شود و همانند شکل ۱-ب، لجن تشکیل می‌دهد [۱۴-۱۶]. عدم انطباق شرایط آزمایشگاهی مطالعات امولسیون و لجن اسیدی با شرایط واقعی میدانی و ابهام در جزئیات مراحل آزمایش باعث شده است که نتایج آزمایش‌های مرتبط با ارزیابی اولیه و پیش از اجرای عملیات اسیدکاری قابل مقایسه نباشد. روش انجام آزمایش‌های سنجش احتمال تشکیل و پایداری امولسیون و لجن اسیدی تا کنون مورد توجه نبوده است و پژوهشگران بنا به ضرورت، با اعمال تغییراتی در رویکرد مرسوم^۱ RP-42، سعی در رفع نواقص موجود در پژوهش خود نموده‌اند. در این مقاله، ضمن معرفی و تحلیل دقیق مراحل روش مرسوم اجرای این آزمایش‌ها، مرور تغییراتی که در روش کار پژوهش‌های پیشین انجام شده است و مشاهدات آزمایشگاهی مرتبط، مشکلات موجود در دستورالعمل RP-42 معرفی و راهکارهایی برای برطرف نمودن آن‌ها یا نزدیک شدن به نتایج واقع بینانه‌تر ارائه شده است. بر این اساس و با توجه به گذشت مدت زمان زیادی از تولید میادین و لزوم اجرای اسیدکاری به‌عنوان یک روش رایج و مؤثر برای رفع گرفتگی‌های سازند و بازیابی توان تولید، بازبینی اساسی این دستورالعمل به نیاز جدی صنعت نفت تبدیل شده است.

دستورالعمل فعلی آزمایش سازگاری اسید و نفت

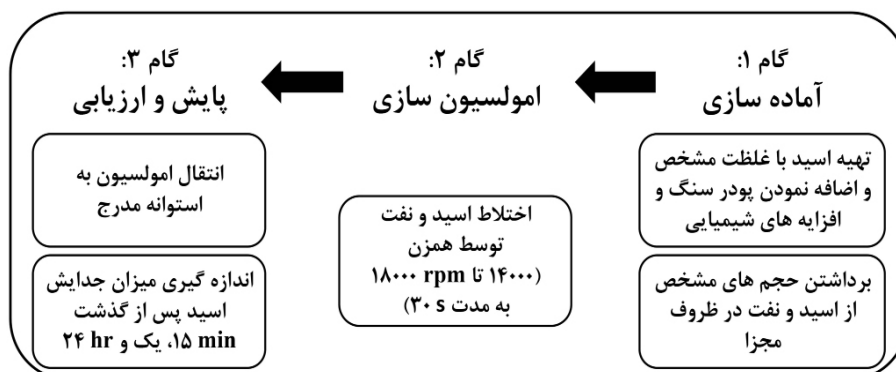
ارزیابی‌های مربوط به سازگاری اسید تزریقی و

1. API Recommended Practice 42

2. Live Acid

3. Spent Acid

4. Mud Acid



شکل ۲ مراحل آزمایش امولسیون در بررسی سازگاری اسید و نفت براساس دستورالعمل مرسوم

ذرات جامد سازندی یا مواد جایگزین آن که مخلوط پودر ذرات جامد سیلیس^۱ و بنتونیت^۲ با نسبت جرمی برابر است، در همه آزمایش‌ها به کار می‌رود. برای آزمایش‌های مربوط به سازندهای کربناته، اسید زنده از ترکیب نمودن ۵۰ mL هیدروکلریک اسید و ۲/۵ g از مخلوط جامد متشکل از ۹۰٪ جرمی سیلیس و ۱۰٪ جرمی بنتونیت تهیه می‌شود. بقیه مراحل مشابه قبل است با این تفاوت که نسبت‌های حجمی مختلف اسید و نفت نیز مورد آزمایش قرار می‌گیرند. اسید مصرف شده در این مورد با افزودن نمک کلسیم کلراید به محلول اسید، تنظیم pH در محدوده ۱ تا ۵، و سپس افزودن ذرات جامد سازندی طبق نسبت‌های اعلام شده به دست می‌آید. لازم به توضیح است که اسید زنده پس از تماس یافتن با سنگ مخزن و انحلال بخشی از آن که یکی از اهداف اسیدکاری است، مصرف می‌شود. در حین این فرآیند، بخشی از ذرات جامد سازندی در محیط رها می‌شوند و می‌توانند در تشکیل امولسیون و لجن اسیدی مداخله نمایند. این ذرات از یک سو در تشکیل امولسیون‌های پایدار شده با ذرات جامد^۳ مشارکت دارند و از سوی دیگر، سطح آن‌ها، مستعد جذب سایر گونه‌های فعال سطحی نظیر آسفالتین و نیز مواد رسوب‌دهنده شامل واکس است و به‌عنوان سایت‌های اولیه تشکیل رسوبات لجن نیز ایفای نقش می‌کنند. این مکانیزم‌ها برای هر دو نوع اسید زنده و مصرف شده، و نیز در هر دو نوع محیط

سازندی ماسه سنگی و کربناتی قابل وقوع است. بنابراین، برای مشابه‌سازی این پدیده در آزمایشگاه، دستورالعمل مرسوم پیشنهاد کرده است که پودر سنگ یا معادل آن با محلول اسید مخلوط گردد. برای اختلاط فازهای اسید و نفت در این آزمایش‌ها، استفاده از همزن مکانیکی Hamilton Beach مدل ۹۳۶ یا معادل آن با سرعت بالا (۱۴۰۰۰ تا ۱۸۰۰۰ rpm) توصیه شده است. ارزیابی امولسیون تهیه شده در حضور و غیاب ماده امولسیون‌شکن با مشاهده و ثبت جدایش فازها در یک استوانه مدرج ۱۰۰ mL (شیشه‌ای برای هیدروکلریک اسید و پلاستیکی برای اسید گل) در زمان‌های ۱۵ min، یک و ۲۴ h پس از امولسیون‌سازی و در دمای محیط صورت می‌گیرد.

ارزیابی تشکیل لجن

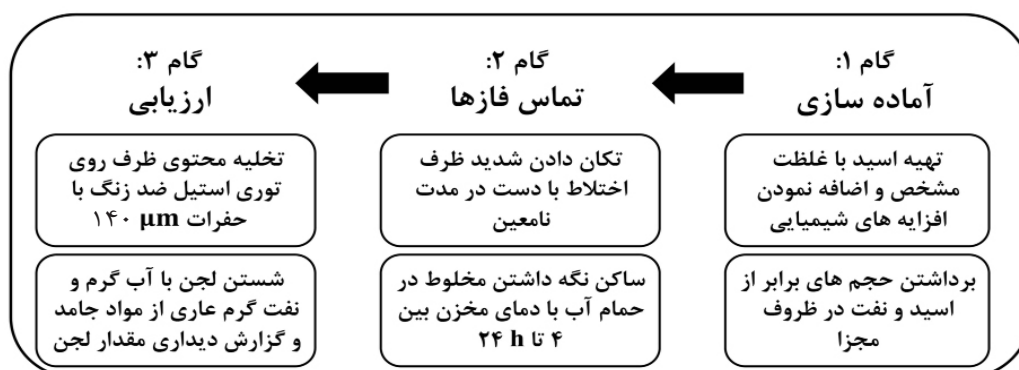
در این بخش نیز صراحتاً ذکر شده است که تمایل به تشکیل لجن و اثربخشی افزاینده ضد لجن در شرایط عملیاتی با این روش تعیین نمی‌شود. اختلاط حجم‌های برابر از اسید و نفت در یک بطری در بسته از طریق تکان دادن شدید با دست انجام می‌شود و هم‌زن در این مرحله به کار گرفته نشده است. سپس، این مخلوط در مدت زمانی بین ۴ تا ۲۴ h درون حمام آب نگهداری می‌شود.

1. Silica Flour
2. Sodium Bentonite
3. Pickering Emulsions

آزمایش‌های مربوطه پی برد که در ادامه به‌طور مختصر معرفی می‌گردد. در برخی از این پژوهش‌ها و نیز در دستورالعمل RP-42 مشخص است که ارزیابی پایداری امولسیون و لجن طی آزمایش‌های مجزا و در شرایط متفاوتی صورت گرفته است در حالی که این دو پدیده نامطلوب به‌صورت هم‌زمان و یا در پی یکدیگر رخ می‌دهند. موضوع لجن اسیدی بیش از امولسیون مورد بررسی و توجه بوده و مطالعات پیرامون امولسیون اسید-نفت علی‌رغم مشکلات قابل توجه، کمتر مورد مطالعه قرار گرفته است. از آن‌جا که اسید و نفت سازندی در دما و فشار مخزن با هم تماس می‌یابند، اختلاط آن‌ها در دما و فشار محیط باعث دور شدن نتایج از شرایط واقعی میدانی و عدم قطعیت آن‌ها می‌شود. مرحله پیش‌گرمایش به‌ویژه برای ارزیابی امولسیون در برخی از پژوهش‌های قبل و دستورالعمل مرسوم نادیده گرفته شده است. اثرگذاری دما بر پایداری سه نمونه امولسیون اسید-نفت در شکل ۴ نشان داده شده است که طبق آن، اعمال شرایط دقیق دمایی از ابتدای آزمایش بر میزان جداسازی فزاینده امولسیون اسید-نفت با در نظر گرفتن خواص نفت ضروری است. مشاهده می‌گردد که امولسیون شماره ۱ حساسیتی به دما ندارد زیرا اجزای آن تمایلی به برهم‌کنش با اسید ندارند در حالی که در نمونه‌های ۲ و ۳ قادرند در دماهای بالاتر، امولسیون پایدارتری تشکیل دهند و چنان‌چه آزمایش در دمای نزدیک مخزن انجام نشود، نتایج واقع‌بینانه‌ای حاصل نمی‌شود.

پس از آن، مخلوط برروی یک توری استیل ضد زنگ با حفرات $140 \mu\text{m}$ (توری ۱۰۰) تخلیه می‌گردد و در صورت مشاهده مواد جامد برروی آن، از آب داغ و نفت عاری از ذرات جامد برای شست و شوی متناوب مواد روی توری استفاده می‌شود تا امولسیون و مواد پارافینی چسبیده به لجن اسیدی، شسته و حذف شوند. سرانجام، حجم باقی‌مانده برروی توری با مشاهده دیداری به‌صورت کیفی (عدم تشکیل لجن، کم، متوسط، زیاد)، ارزیابی و در برگه اطلاعات آزمایش ثبت می‌شود. در صورت مشاهده تشکیل لجن، همین آزمایش با افزودن عامل ضد لجن به محلول اسید، تکرار می‌گردد و اثربخشی آن در ممانعت از تشکیل لجن با حالت قبل مقایسه می‌شود. استفاده از افزایش ضد لجن ممکن است بر تشکیل امولسیون اثر داشته باشد و در این حالت، باید پایداری امولسیون نیز ارزیابی شود. مراحل این آزمایش به اختصار در شکل ۳ نشان داده شده است. **مروری بر پژوهش‌های پیشین و تغییرات صورت گرفته در روش انجام آزمایش‌ها**

در این بخش به‌منظور درک و مقایسه دقیق‌تر تلاش‌های پیشین، تغییرات اعمال شده در رویکرد آزمایشگاهی انجام تست‌های سازگاری اسید-نفت به‌صورت **جدول ۱** به‌طور خلاصه گردآوری شده که یکی از مهم‌ترین منابع تهیه این اطلاعات، پژوهش انجام شده توسط پوراکیریان و همکاران [۱۹] بوده است. با مطالعه خلاصه پژوهش‌های پیشین در **جدول ۱**، می‌توان به‌وجود ابهامات و نواقصی در اجرای



شکل ۳ مراحل آزمایش لجن در بررسی سازگاری اسید و نفت براساس دستورالعمل مرسوم

جدول ۱ تغییرات اعمالی در آزمایش‌های ارزیابی سازگاری اسید-نفت و شرایط آن‌ها در پژوهش‌های پیشین

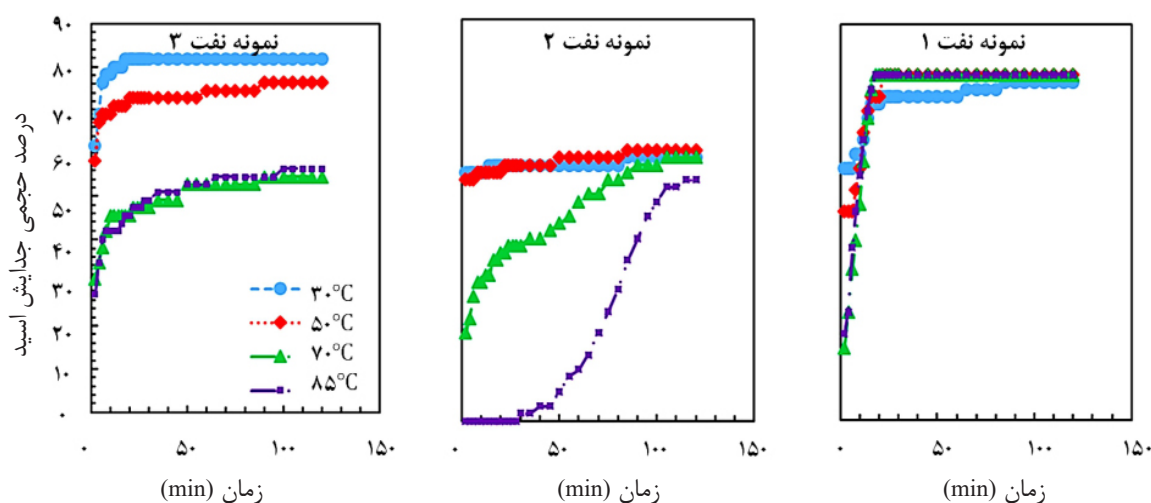
ردیف	مرحله ۱	مرحله ۲	مرحله ۳	منبع
۱	استفاده از حجم یکسان فازهای هیدروکلریک اسید ۰/۵ تا ۱۵ %wt. و نفت گرم شده در دمای ۶۵ °C	مخلوط کردن فازها به مدت ۱ min	۴ h نگهداری امولسیون در دمای بالا و خنثی‌سازی اسید با آمونیوم هیدروکسید در ۱۰۰ برای جداسازی لجن به همراه مشاهده میکروسکوپی رسوبات آسفالتین در فاز نفت	[۱۵]
۲	استفاده از افزایه ضد لجن	زمان اختلاط متغیر فازها از ۱ min تا ۴ h	۴ h نگهداری مخلوط در حمام آب در دمای سازند و خنثی‌سازی اسید با استفاده از آمونیوم هیدروکسید برای خاتمه واکنش؛ جداسازی لجن توسط توری ۱۰۰ و مشاهده میکروسکوپی آن؛ بررسی میکروسکوپی برهم کنش یک قطره اسید و نفت روی تیغه شیشه‌ای	[۲۰]
۳	استفاده از حجم یکسان فازهای گرم شده در دمای ۶۵ شامل نفت و هیدروکلریک اسید ۵ تا ۱۵ %wt.	اختلاط فازها توسط مخلوط کن به مدت متغیر از ۱ تا ۶ h	جداسازی لجن توسط ۱۵ min سانتریفیوژ با سرعت ۱۵۰۰ rpm و توری ۱۰۰؛ کمی‌سازی داده‌ها با تقسیم جرم لجن بر جرم آسفالتین موجود در نفت اولیه	[۲۱]
۴	استفاده از حجم برابر نفت خام تازه نمونه‌گیری شده بدون جداسازی ناخالصی‌ها و اسید مصرفی تهیه شده از انحلال کلسیم کربنات بدون فیلتر کردن اسید نهایی؛ گرمایش تا دمای مخزن و استفاده از افزایه‌های ضد لجن و ضد خوردگی	اختلاط فازها توسط shaker با سرعت متغیر به مدت ۲ min	۳۰ min پایش جدایش فازهای امولسیون؛ خشک کردن توری پیش از جداسازی لجن و شست و شوی آن با گازوئیل داغ	[۲۲]
۵	استفاده از حجم برابر فازها و به‌کار بردن مواد ضد لجن و ضد خوردگی	اختلاط شدید فازها به مدت ۳۰ s	۳۰ min زمان ته‌نشینی در حمام آب ۹۰ °C و جداسازی لجن با توری ۲۰۰؛ شست و شوی لجن با ایزوپروپیل الکل و خشک کردن آن به مدت یک شب	[۱۶]
۶	استفاده از نفت تازه (۳ h از زمان نمونه‌گیری) و ۴۵ min پیش گرمایش در دمای ۸۲ °C		زمان ته‌نشینی ۴۵ min و جداسازی لجن توسط کاغذ صافی ۸ μm	[۲۳]
۷	استفاده از نفت خام تازه نمونه‌گیری شده (کمتر از ۴ h) و ۳۰ min نگهداری برای جدا شدن آب و امولسیون همراه؛ استفاده از یون آهن و افزایه‌های ضد لجن و ضد خوردگی	اختلاط فازها توسط تزریق اسید	بررسی هم‌زمان امولسیون و لجن به دلیل حضور افزایه ضد لجن که قابلیت امولسیون‌سازی نیز دارد؛ ۱۵ min زمان ماند فازها برای تعیین دقیق‌تر مقدار لجن تشکیل شده.	[۲۴]
۸	استفاده از افزایه ضد لجن و کنترل‌کننده یون آهن	طبق روش استاندارد	زمان ته‌نشینی ۴ h و استفاده از توری پلی استر ۱۰۰	[۲۵]

ادامه جدول ۱

[۲۶]	۱۵ min نگهداری در حمام آب و ثبت مقدار جدایش فازها؛ ۳۰ min زمان تهنشینی در حمام آب و استفاده از سانتریفیوژ ۱۵۰۰ rpm به مدت ۱۵ min و توری ۱۰۰ برای جداسازی لجن؛ شست و شوی لجن با حلال‌های مختلف و مخلوط تولوئن و ایزوپروپیل الکل؛ خشک کردن لجن و تعیین جرم آن و آنالیز اجزای آن با روش‌های SARA و FTIR	هم‌زدن فازها با تکان دادن دستی ظرف اختلاط به مدت ۳۰ s	پیش‌گرمایش تا نزدیک دمای مخزن و استفاده هم‌زمان از یون‌های فروس و فریک	۹
[۲۷]	نگهداری مخلوط در حمام آب به مدت ۲۴ h و کمی‌سازی داده‌های ارزیابی امولسیون به صورت نسبت جرمی فاز اسید جدا شده؛ استفاده از توری ۱۰۰ برای جداسازی لجن؛ شست و شوی لجن با آب داغ، gas oil و پنتان و بررسی کیفی آن؛	طبق روش استاندارد	فیلتر کردن نفت برای حذف ذرات جامد و امولسیون همراه؛ استفاده از ذرات جامد سازندی و افزایش ضد لجن	۱۰
[۲۸]	نگهداری نمونه‌ها در دمای ۸۲ °C به مدت ۴۵ min؛ استفاده از سانتریفیوژ با سرعت ۳۰۰۰ rpm به مدت ۱ min و توری ۸ μm برای جداسازی لجن؛ شست و شوی متناوب لجن با آب داغ و Soltrol oil		فیلتر کردن نفت برای جداسازی ذرات جامد و امولسیون همراه و استفاده از اسید با غلظت‌های مختلف؛ استفاده از یون آهن و افزایش‌های متنوع	۱۱
[۲۹]	نگهداری مخلوط در دمای ۷۵ °C و پایش جدا شدن فازهای امولسیون در مدت ۳۰ min؛ استفاده از توری ۱۰۰ برای جداسازی لجن پس از ۲ h	اختلاط فازها با سرعت ۱۰۰۰۰ rpm	حجم برابر نفت و اسید با غلظت‌های مختلف؛ حضور افزایش ضد امولسیون و ضد لجن	۱۲
[۱۴]	نگهداری مخلوط در حمام آب به مدت ۲ h و ثبت جدایش فازها در مدت ۲ h بعدی؛ استفاده از توری ۱۰۰ برای جدا سازی لجن و شست و شوی لجن با آب داغ و نفت non-plugging؛ خشک کردن لجن به مدت ۲۴ h در ۱۰۰ °C و کمی‌سازی لجن به صورت حجمی و وزنی	اختلاط فازها توسط هم‌زن پره‌دار با سرعت ۱۲۰۰ rpm به مدت ۶۰ s	استفاده از اسید با غلظت‌های مختلف و حضور یون فریک؛ پیش‌گرمایش نفت در دمای ۹۶ °C توسط حمام آب	۱۳
[۱۹]	خشک کردن لجن در آون و توزین آن برای کمی‌سازی نتایج	اختلاط فازها توسط هم‌زن آزمایشگاهی با سرعت ۱۲۰۰ rpm به مدت ۱ min	فیلتر کردن نفت خام برای حذف ناخالصی‌های جامد توسط توری ۲۰ و سانتریفیوژ؛ اسید با غلظت‌های مختلف در حضور یون فریک	۱۴
[۱۳]	۲ h زمان تماس فازها درون میکرومدل در دما و فشار محیط؛ تصویر برداری از میکرومدل با دوربین و کمی‌سازی آسیب لجن توسط مقایسه تراوایی و تخلخل میکرومدل قبل و پس از تزریق؛ شست و شوی لجن با گازوئیل؛ تصویر برداری از فازهای تماس یافته روی تیغه شیشه‌ای توسط دوربین دیجیتال	تزریق اسید به میکرومدل شیشه‌ای اشباع شده با نفت توسط پمپ سرنگی؛ تماس فازها بدون اختلاط روی اسلاید شیشه‌ای	تهیه اسید مصرفی با انحلال کلسیم کربنات در HCl در حضور یون فریک	۱۵

ادامه جدول ۱

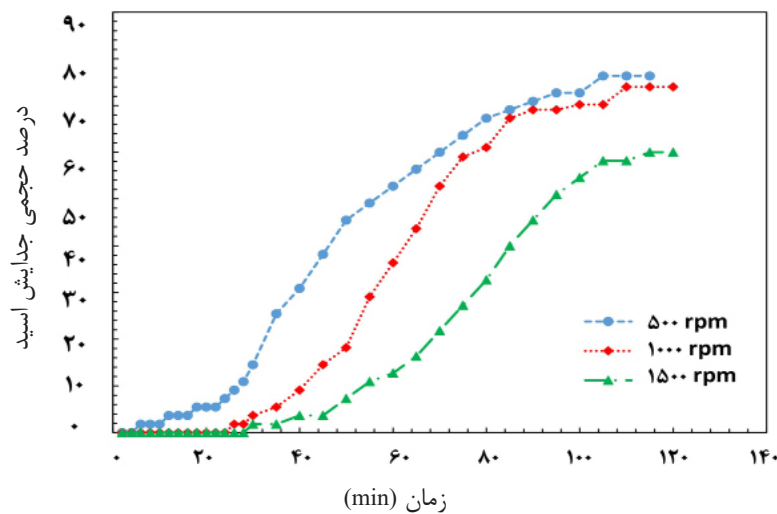
۱۶	استفاده از حلال‌های آسفالتین، پارافین‌های مختلف و دو نمونه آسفالتین برای تهیه نفت سنتزی	اختلاط فازها با همزن پره‌دار با سرعت ۱۵۰۰ rpm به مدت ۲ min	۲۴ h زمان ماند مخلوط در دما و فشار محیط؛ استفاده از کاغذ صافی ۲/۵ μm برای جداسازی لجن و خشک کردن آن در 70°C به مدت ۵ min؛ تعیین نسبت جرمی لجن به آسفالتین اولیه	[۳۰]
۱۷	تهیه اسید مصرفی با رقیق‌سازی HCl و انحلال کلسیم کلراید؛ استفاده از یون فریک؛ پیش گرمایش فازها در 85°C به مدت ۱۵ min	اختلاط فازها توسط همزن پره‌دار با سرعت ۱۵۰۰ rpm به مدت ۳۰ s	انجام آزمایش در فشار محیط و دمای 85°C و ۲ h؛ کمی‌سازی پایداری امولسیون در مدت مبنای حجمی و بررسی میکروسکوپی آن؛ جداسازی لجن با توری ۱۰۰ و شست و شوی لجن با آب داغ و گازوئیل داغ؛ کمی‌سازی نتایج لجن بر مبنای جرمی	[۳۱]
۱۸	پیش گرمایش فازها در 85°C به مدت min ۱۵؛ استفاده از یک نمونه نفت سنتزی با افزودن تولوئن و هپتان به نفت خام	اختلاط فازها با همزن پره‌دار با سرعت بین ۵۰۰ تا ۱۵۰۰ rpm به مدت ۳۰ s	پایش جدایش امولسیون در مدت ۲ h در فشار محیط و دمای متغیر؛ کمی‌سازی پایداری امولسیون بر مبنای حجمی و تصویربرداری میکروسکوپی از امولسیون؛ جداسازی لجن با توری ۱۰۰ و شست و شوی لجن با آب داغ و گازوئیل داغ؛ کمی‌سازی نتایج لجن بر مبنای جرمی	[۳۲]
۱۹	استفاده از نسبت حجمی برابر نفت خام و اسید؛	اختلاط فازها با استفاده از همزن پره‌دار با سرعت ۱۵۰۰ rpm به مدت ۲ min	اندازه‌گیری جدایش فازهای امولسیون در بشر در زمان‌های ۳۰، ۶۰ min در دمای محیط؛ سنجش پایداری امولسیون بر مبنای روش‌های ترکیبی اندازه‌گیری گرانشی، کشش سطح مشترک، پایداری ولتاژ و میکروسکوپی؛	[۳۳]
۲۰	استفاده از نسبت حجمی برابر نفت سنتزی حاوی آسفالتین در هپتول و سیستم‌های اسیدی مختلف شامل HCl، استیک اسید، اسیدهای هیبریدی و امولسیونی	اختلاط فازها توسط همزن پره‌دار با سرعت ۱۵۰۰ rpm به مدت ۳۰ s	پایش جدایش امولسیون در مدت ۱ ساعت در فشار و دمای محیط و کمی‌سازی پایداری امولسیون بر مبنای حجمی	[۳۴]
۲۱	استفاده از نسبت‌های حجمی مختلف سه نمونه نفت خام و اسیدهای HCl، استیک اسید، اسیدهای هیبریدی و امولسیونی حاوی افزاینده‌های معلق نگهدارنده، ضد خوردگی و کنترل‌کننده یون آهن	اختلاط فازها توسط همزن پره‌دار با سرعت ۱۵۰۰ rpm به مدت ۳۰ s	پایش جدایش امولسیون در مدت ۲ h در فشار محیط و دمای 85°C ؛ کمی‌سازی پایداری امولسیون بر مبنای حجمی و تصویربرداری میکروسکوپی از امولسیون؛ جداسازی لجن با توری ۱۰۰ و شست و شوی لجن با آب داغ و گازوئیل داغ؛ کمی‌سازی نتایج لجن بر مبنای جرمی	[۳۵]



شکل ۴ تأثیر دما بر میزان پایداری امولسیون و میزان جدایش اسید و نفت [۳۲]

سرعت اختلاط فازها در آزمایش سازگاری براساس تنش واقعی اعمال شده از سوی سیال تزریقی به محیط، اهمیت بالایی دارد. رویکرد مرسوم، توجه بسیاری به استفاده از انواع افزایه ضد امولسیون و ضد لجن دارد و می‌توان گفت که هدف اصلی آن، تشخیص کارآیی این افزایه‌ها در شرایط مختلف است. جداسازی لجن از مخلوط امولسیون به‌طور عمده توسط توری ۱۰۰ توصیه و انجام شده است و این موضوع باعث نادیده گرفته شدن لخته‌های لجن تشکیل شده با اندازه‌های کوچک‌تر می‌شود. در شکل ۶ (تصاویر سمت چپ) نشان داده شده است که فقط لخته‌های میکروسکوپی لجن اسیدی توسط توری ۱۰۰ (با حفرات $140 \mu\text{m}$) معرفی شده در روش استاندارد RP-42، قابل اندازه‌گیری است. از طرفی، تصویر سمت راست نشان دهنده به دام افتادن ذرات ریزتر لجن اسیدی روی کاغذ صافی با اندازه $2/5 \mu\text{m}$ است. در موارد حساسی نظیر بررسی تأثیر یون‌های فریک، ذرات بسیار کوچکی می‌توانند تشکیل شوند که در تصویر میکروسکوپی سمت راست نیز مشخص شده‌اند.

همچنین، اثرگذاری فشار بر پدیده‌های امولسیون و لجن اسیدی مبهم است که ضمن نادیده گرفته شدن این موضوع در بسیاری از پژوهش‌های قبل، کمبود اطلاعات در این زمینه وجود دارد. البته انجام آزمایش‌های فشار بالا نیازمند طراحی تجهیزات ویژه و پرهزینه است. نامشخص بودن شرایط اختلاط در مرحله امولسیون سازی و تماس اسید و نفت، نقصان بسیار بزرگی در دستورالعمل فعلی است به‌طوری‌که حتی برای ارزیابی لجن، به تکان دادن بطری حاوی مواد به‌صورت دستی اشاره و خطای آزمایشگر نادیده گرفته شده است. از طرف دیگر، در پژوهش‌هایی که اختلاط مواد توسط دستگاه انجام شده است، تنوع دستگاهی و شرایط اختلاط مشاهده می‌شود که همین باعث پیچیدگی مقایسه نتایج و یافتن ارتباط میان آن‌ها می‌شود. در شکل ۵ نشان داده شده است که میزان تشکیل قطرات پراکنده اسید در نفت و اندازه آن‌ها، علاوه بر گرانی نفت، می‌تواند به‌شدت تحت تأثیر تنش اعمال شده به سیستم باشد به‌طوری‌که تشکیل امولسیون پایدارتر در نفت‌های با گرانی بیشتر، در شرایط تنش بالاتری صورت می‌گیرد. بنابراین، تنظیم



شکل ۵ حساسیت تشکیل امولسیون در سرعت‌های اختلاط متفاوت فازهای اسید و نفت [۳۲]



شکل ۶ ترسیب ذرات لجن اسیدی با مقادیر و اندازه متفاوت قابل عبور از توری [۲۸، ۳۰ و ۳۱]

و لجن اسیدی تا حد زیادی وابسته به نمونه نفت خام است و بخشی از نتایج، قابل تعمیم به نمونه‌های دیگر نیست درحالی‌که عمده مطالعات حوزه اسیدکاری به تحقیقات نمونه‌های غیر ایرانی اختصاص دارد. به‌همین دلیل ضرورت دارد که تحقیقات متعددی براساس استاندارد نوین برروی نمونه نفت خام‌های ایرانی انجام شود.

بازبینی دستورالعمل فعلی

همان‌طور که در بخش قبل اشاره شد، تغییرات متعددی برای ارزیابی امولسیون و لجن اسیدی توسط پژوهشگران با هدف رفع ابهامات در دستورالعمل RP-42 اعمال شده است. برای رفع این نواقص و اصلاح روش انجام آزمایش‌های مربوطه، نکات زیر می‌بایست مد نظر قرار بگیرد:

نظر به اینکه اندازه حفرات و گلوگاه‌های محیط متخلخل در نمونه‌های مختلف سنگ مخزن متفاوت است. (تراوایی متفاوت سنگ‌ها)، استفاده از توری با اندازه حفرات تا حد $140 \mu\text{m}$ همواره به ارزیابی صحیح از آسیب‌سازندی ناشی از لجن اسیدی منتج نمی‌شود و اندازه فیلتر انتخاب شده می‌تواند متناسب با شرایط واقعی سنگ مخزن تغییر کند. از طرف دیگر، برای شست و شوی لجن از انواع حلال‌ها و مایعات استفاده شده است درحالی‌که پدیده انحلال اجزای لجن در تماس با مواد مختلف نامشخص است. در دستورالعمل فعلی، همه آزمایش‌ها در حضور ذرات جامد سازندی یا جامدات جایگزین آن انجام می‌شود و این موضوع باعث پیچیده‌تر شدن تحلیل حساسیت نفت خام به برهم‌کنش با اسید می‌شود. تشکیل امولسیون

با ضرورت پایین یا قابل حذف توسط بازنگری در شرایط عملیاتی، از آزمایش‌ها کنار گذاشته شوند زیرا پیچیدگی‌های بسیاری در اثر ناسازگاری و برهم‌کنش برخی افزایه‌ها با یکدیگر و نیز با فازهای اسید و نفت و جامدات سازندی مشاهده و گزارش شده است [۳۷-۲۲، ۲۹، ۳۵].

• در مرحله امولسیون‌سازی، می‌توان بسته به هدف پژوهش و انجام آزمایش، از تزریق اسید توسط پمپ در محیط متخلخل نظیر سنگ یا میکرومدل و یا هم‌زن‌های مختلف استفاده نمود. نکته حساس در این مرحله، توجه به شدت اختلاط است. انرژی در دسترس برای امولسیون‌سازی، تنش میان فازهای اسید و نفت است که می‌تواند به‌شیوه‌های مختلفی هم‌چون چرخش پره‌های هم‌زن، امواج فراصوت توسط دستگاه اولتراسونیک و یا جریان یافتن توسط پمپ در محیط متخلخل اعمال شود اما مقدار آن باید در محدود تنش واقعی در عملیات میدانی باشد که توسط پمپاژ سیال اسید تزریقی اعمال می‌شود. در دستورالعمل استاندارد، سرعت اختلاط ۱۴۰۰۰ تا ۱۸۰۰۰ rpm پیشنهاد شده است اما براساس پیشینه پژوهش، سرعت منطقی و مناسب برای هم‌زن، در محدود ۱۰۰۰ تا ۱۵۰۰ rpm است [۱۹] که البته تنش حاصل از این مقادیر وابسته به دستگاه (هم‌زن پره‌دار و شکل پره، هم‌زن مغناطیسی، shaker و homogenizer، sonicator) و شکل هندسی ظرف اختلاط است. در برخی از پژوهش‌ها، به تکان دادن دستی ظرف اشاره شده است که بستگی زیادی به آزمایشگر و شدت تکان دادن ظرف و نیز اندازه ظرف دارد و تکرارپذیری آزمایش را محدود می‌کند. استفاده از یک هم‌زن مشخص و تنظیم سرعت آن در محدوده معرفی شده به‌همراه محاسبه و گزارش تنش حاصل از آن برای مقایسه نتایج پژوهش‌های مختلف ضروری به‌نظر می‌رسد.

• مدت زمان پایش جدایش فازهای امولسیون می‌تواند وابسته به مورد باشد و بهتر است که براساس شرایط تخلخل و تراوایی سازند و سرعت

• پدیده تشکیل لجن اسیدی و پایدار شدن امولسیون اسید-نفت مستقل از هم نیستند و می‌توانند هم‌زمان صورت بگیرند، پس به‌نظر می‌رسد که بر خلاف دستورالعمل استاندارد RP-42، بررسی آن‌ها در یک آزمایش جامع صحیح‌تر باشد. به بیان دیگر، بدون انجام تست مجزا با مواد اولیه جدید، پس از بررسی پایداری امولسیون، جداسازی و کمی‌سازی لجن تشکیل یافته با امولسیون باقی‌مانده صورت پذیرد.

• به‌دلیل تماس یافتن اسید تزریقی به مخزن با نفت و نیز سنگ مخزن در دما و فشار سازندی، لازم است قبل از اختلاط فازها در محیط آزمایشگاه، پیش‌گرمایش فازهای اولیه تا نزدیک دمای مخزن صورت بگیرد. دمای مورد آزمایش می‌بایست با در نظر گرفتن محدودیت‌هایی ایمنی و فنی نظیر پایداری گرمایی فاز اسید و افزایه‌های ضروری، دمای جوش اسید، امکانات آزمایشگاهی و دمای واقعی مخزن مورد مطالعه تعیین گردد. برای این منظور می‌توان از حمام آب یا آون استفاده نمود.

• نکته‌ای که در عمده پژوهش‌های پیشین مغفول مانده بود، دمای ظرف مورد استفاده برای پایش امولسیون یا ماندگاری مخلوط پیش‌گرم شده بود. پیش‌گرمایش سیالات اولیه به‌تنهایی کافی نیست زیرا پس از تخلیه این مواد در استوانه شیشه‌ای که در دمای محیط بوده و پیش‌گرم نشده است، باعث یک شوک دمایی و کاهش دمای امولسیون در مجاورت دیواره ظرف می‌شود. در این شرایط، ضمن تغییر در دمای برخی از قسمت‌های امولسیون، احتمال تشکیل کریستال‌های واکس و ایجاد هسته‌های اولیه اضافی و غیر معمول برای تشکیل رسوبات و لجن می‌گردد و احتمال شکستن ظرف نیز در برخی موارد وجود دارد.

• دستورالعمل استاندارد و برخی از پژوهش‌های پیشین بر مبنای استفاده از افزایه‌های متعدد، طراحی و اجرا شده‌اند. در انتخاب و به‌کار بردن انواع افزایه‌ها باید دقت شود و تا حد امکان، موارد

انتخاب این سیالات براساس عملیات میدانی صورت بگیرد تا نتایج آزمایشگاهی با شرایط واقعی تطابق بیشتری پیدا کنند. ضمن این که امکان پذیری استفاده از این حلال‌ها در مقیاس صنعتی و در نظر گرفتن ملاحظات محیط‌زیستی حائز اهمیت است.

- آزمایش‌های ارزیابی امولسیون و لجن اسیدی در دو مرحله متوالی، یکی براساس اختلاط فازها و پایش مشابه با رویکرد اصلاح شده RP-42 و در ادامه، با ارزیابی تکمیلی تزریق اسید در محیط متخلخل تحت فشار بالا انجام گیرد. ترکیب نتایج این مراحل می‌تواند درک واقع‌گرایانه و نزدیک‌تری به شرایط میدانی حاصل کند.

- در شرایط میدانی، همواره مقداری یون فریک در اثر خوردگی تجهیزات و جداری چاه توسط اسید تزریقی، وارد اسید می‌شود که به‌عنوان یک اسید لوویس، اثر نامطلوب و تشدید کننده‌ای در پایداری امولسیون و مقدار لجن تشکیل شده دارد. این موضوع در دستورالعمل RP-42 لحاظ نشده است و یکی از علل فاصله گرفتن شرایط آزمایش‌ها از شرایط واقعی سازند به‌حساب می‌آید. در نتیجه، ضرورت دارد که با افزودن نمک‌هایی نظیر فریک کلراید به اسید، یون‌های فریک را به اسید مورد آزمایش اضافه نمود.

- استفاده از برخی افزاینده‌های شیمیایی نظیر ضد خوردگی و کنترل‌کننده یون آهن همراه با اسید تزریقی به سازند اجتناب‌ناپذیر است. انحلال برخی از این افزاینده‌ها در محلول اسید و همگن شدن آن وابستگی شدیدی به شرایط آزمایش دارد به‌طوری که عدم تنظیم دما، رعایت نکردن سازگاری افزاینده‌ها با هم و غلظت اسید و نوع آن می‌تواند منجر به ترسیب آن‌ها شود. در رویکرد مرسوم، هیچ‌گونه جزئیاتی در این مورد ارائه نشده است و پژوهشگران و مهندسان براساس تجربه اقدام به افزودن افزاینده‌ها به اسید در آزمایشگاه می‌نمایند. به‌همین جهت لازم است در این زمینه نیز مطالعاتی صورت پذیرد و جزئیات ضروری به دستورالعمل اضافه گردد.

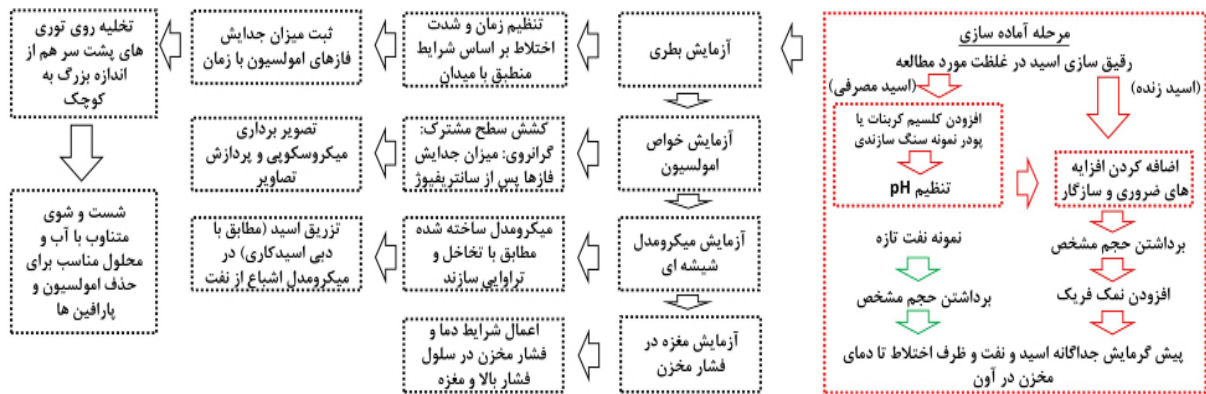
واکنش فاز اسید با مواد مختلف تعیین شود. برای ارزیابی آسیب‌سازندی ناشی از تشکیل امولسیون، می‌توان از روش‌های مکمل و ترکیبی نظیر اندازه‌گیری جدایش فازها قبل و پس از سانتریفیوژ، گرانروی امولسیون، کشش سطح مشترک فازها و بررسی میکروسکوپی استفاده نمود.

- پردازش تصاویر میکروسکوپی قطرات امولسیون پایدار اسید-نفت منجر به تعیین توزیع اندازه قطرات و قطر متوسط آن‌ها در شرایط مختلف آزمایش می‌شود. مقایسه این اندازه‌های به‌دست آمده با توزیع اندازه حفرات سنگ مخزن کمک می‌کند که احتمال گرفتگی محیط متخلخل توسط همین قطرات پایدار اسید-نفت نیز تشخیص داده شود. ضخامت لایه لجن تشکیل شده روی سطح قطرات امولسیون نیز به این شیوه قابل اندازه‌گیری است.

- ارزیابی لجن در روش استاندارد با توری استیل ضد زنگ ۱۰۰ (با حفرات $140 \mu\text{m}$) صورت می‌گیرد و در برخی از پژوهش‌های پیشین، به جایگزینی آن با کاغذ صافی ۸ و $2/5 \mu\text{m}$ نیز اشاره شده است. با توجه به مشاهدات تجربی، مقدار موادی که باید روی کاغذ صافی تخلیه شوند، زیاد است و کاغذ صافی مقاومت کافی را در برابر این حجم و جرم زیاد و دمای بالای آن ندارد و گرفتگی شدید آن مانع ارزیابی صحیح لجن می‌شود. از طرف دیگر، توری ۱۰۰ نیز به ذرات لجن با اندازه کوچک‌تر امکان عبور می‌دهد و در تشخیص مقدار واقعی لجن، خطای زیادی می‌تواند ایجاد شود. برای رفع این مشکل، می‌توان از چندین توری با اندازه حفرات مختلف از بزرگ به کوچک استفاده نمود و داده‌های لجن به‌صورت دسته‌بندی شده براساس اندازه حفرات توری گزارش شوند. این کار باعث می‌شود که آسیب‌سازندی لجن با مقایسه با اندازه حفرات سنگ مخزن به‌طور واقع‌بینانه‌تری ارزیابی گردد.
- شسست و شوی لجن به‌دام افتاده روی توری با سیالات گوناگونی انجام شده است اما لازم است که

سازگاری اسید و نفت خام را با تمرکز بر تشکیل امولسیون و لجن اسیدی در قالب شکل ۷ ارائه نمود.

با لحاظ کردن موارد اصلاحیه شرح داده شده در این بخش در دستورالعمل آزمایشگاهی، می‌توان طرح کلی و پروسه جدید انجام آزمایش بررسی



شکل ۷ نمودار مراحل انجام آزمایش اصلاح شده سازگاری اسید و نفت خام (ارزیابی تشکیل امولسیون و لجن)

پرداخته شده است. اهم این اصلاحات عبارتند از پیش گرمایش فازهای اولیه و ظرف اختلاط تا دمای مخزن، اختلاط با شدتی مشابه تنش‌های سازندی و با دستگاه‌های مشخص، بررسی تست‌های لجن در ادامه تست‌های امولسیون برای حصول نتایج واقعی‌تر، استفاده از توری‌های چند مرحله‌ای و با اندازه حفرات مختلف برای دسته‌بندی مقدار لجن براساس اندازه لخته‌ها، بررسی میکروسکوپی اندازه قطرات امولسیون و مقایسه آن با اندازه حفرات سازند و ارزیابی گرفتگی ناشی از قطرات امولسیون، معرفی سیالات مناسب و استاندارد برای شست و شوی لجن و تکمیل بررسی‌ها با انجام موازی آزمایش‌های تزریق در نمونه‌های مغزه یا میکرومدل. نتایج این مطالعه حاکی از آن است که استاندارد RP-42 به‌عنوان تنها دستورالعمل منتشر شده و مرسوم ارزیابی سازگاری اسید و نفت، پس از گذشت مدت زمان بسیار زیاد، می‌بایست براساس پژوهش‌ها و نتایج به‌دست آمده مورد اصلاح و بازبینی قرار بگیرد. این مقاله، گامی در جهت ارتقای دانش فنی عملیات اسیدکاری می‌باشد و به مهندسان در برنامه‌ریزی و طراحی مؤثرتر انگیزش می‌دین نفتی کمک خواهد نمود.

نتیجه‌گیری

به‌کارگیری روش اصولی و استاندارد در انجام پژوهش‌ها، پیش‌نیاز دستیابی به نتایج علمی دقیق و معتبر است. در طراحی عملیات اسیدکاری میادین نفتی نیز یکی از ضروری‌ترین و کلیدی‌ترین مراحل، انجام صحیح آزمایش‌های سازگاری اسید و نفت، و مطالعه عوامل مؤثر بر تشکیل امولسیون پایدار اسید-نفت و لجن اسیدی نظیر ویژگی‌های محلول اسید، مواد جامد، یون‌ها و افزایش‌های شیمیایی می‌باشد که تا کنون براساس روش مرسوم RP-42 انجام شده است. استاندارد مورد نظر در بر گیرنده شرایط آزمایشگاهی متفاوتی نسبت به محیط سازند است و ضمن شفاف نبودن جزئیات کافی انجام آزمایش‌ها، در کمی‌سازی نتایج نیز دارای نقصان است. از طرف دیگر، مجزا در نظر گرفتن روش انجام آزمایش‌های ارزیابی امولسیون و لجن اسیدی صحیح به‌نظر نمی‌رسد زیرا در شرایط واقعی، این دو پدیده به‌طور هم‌زمان رخ می‌دهند و بر هم اثر می‌گذارند. در پژوهش حاضر، ضمن معرفی مراحل این دستورالعمل، به مروری بر پژوهش‌های انجام گرفته، یافتن نقاط ضعف و ابهامات موجود و در نهایت، ارائه راهکارهایی برای رفع آن‌ها

تشکر و قدردانی

مهندس حامد ملحانی، هومان بناشوشتری، احسان گنجی آزاد و سایر افرادی که به نوعی در پیشبرد آن همکاری نموده‌اند، قدردانی می‌شود.

مقاله حاضر، مستخرج از پژوهش انجام شده تحت حمایت شرکت ملی مناطق نفتخیز جنوب می‌باشد. به‌همین منظور از حمایت شرکت ملی نفت، آقایان

مراجع

- [1]. Hamberg, M., & Samuelsson, B. (1974). Prostaglandin endoperoxides. Novel transformations of arachidonic acid in human platelets. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 71(9), 3400-3404. doi.org/10.1073/pnas.71.9.3400.
- [۲]. شیخی بوجانی، ف.، رمضان‌زاده، ا. و لطفی، م. (۱۴۰۰). تعیین نرخ مناسب تزریق اسید در سازندهای کربناته به منظور افزایش تراوایی. پژوهش نفت. ۳۱(۲)، صفحات ۱۲۴-۱۴۵. doi:10.22078/pr.2021.4175.2893.۱۴۵-۱۲۴.
- [3]. Coulter, A. W. J., Hendrickson, A. R., & Martinez, S. J. (1987). Acidizing. *Petroleum Engineering Handbook*. Society of Petroleum Engineers.
- [۴]. صیادنژاد، م. ع.، اسکندری، م. م.، سلیمانی جمارانی، م. و سلیمانی، م. (۱۳۸۶). بررسی اثر افزایش‌کننده اسید امولسیون بر روی سنگ کربناته گروه بنگستان. پژوهش نفت، ۱(۵۶)، ۷۸-۷۲.
- [۵]. زارعیان، م. ح. (۱۳۹۰). اسیدکاری چاه‌های نفت و گاز، سنا.
- [۶]. سنندجی، ف.، وزیری، پ. و نخعی، ع. (۱۳۹۹). بررسی روش‌های اسیدکاری مخازن کربناته ایران، دهمین کنفرانس ملی پژوهش‌های نوین در علوم و مهندسی شیمی، بابل.
- [7]. Van Domelen, M. S., Ford, W. G. F., & Chiu, T. J. (1992, October). An expert system for matrix acidizing treatment design. In *SPE Annual Technical Conference and Exhibition* (pp. SPE-24779). SPE. doi.org/10.2118/24779-MS.
- [8]. Coulter, A. W., & Gougler, P. D. (1984). Field tests indicate tubing is main source of iron precipitation in the wellbore. *Oil Gas Journal*; (United States), 82(36). doi: 10.4236/ijce.2017.61002.
- [9]. Amro, M. M. (2006, May). Extended matrix acidizing using polymer-acid solutions. In *SPE Kingdom of Saudi Arabia Annual Technical Symposium and Exhibition* (pp. SPE-106360). SPE. doi.org/10.2118/106360-MS.
- [10]. Alves, C. A., Yanes, J. F. R., Feitosa, F. X., & de Sant'Ana, H. B. (2022). Influence of asphaltene and resins on water/model oil interfacial tension and emulsion behavior: Comparison of extracted fractions from crude oils with different asphaltene stability. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 208, 109268. doi.org/10.1016/j.petrol.2021.109268.
- [11]. Greene, E. B., Lybarger, J. H., & Richardson, E. A. (1974). In-situ acid neutralization system solves facility upset problems. *Journal of Petroleum Technology*, 26(10), 1153-1155. doi.org/10.2118/4796-PA.
- [12]. Fredd, C. N., & Fogler, H. S. (1998). Alternative stimulation fluids and their impact on carbonate acidizing. *SPE Journal*, 3(01), 34-41. doi.org/10.2118/31074-PA.
- [13]. Mirkhoshhal, S. M., Mahani, H., Ayatollahi, S., & Shirazi, M. M. (2021). Pore-scale insights into sludge formation damage during acid stimulation and its underlying mechanisms. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 196, 107679. doi.org/10.1016/j.petrol.2020.107679.
- [14]. Shirazi, M. M., Ayatollahi, S., & Ghotbi, C. (2019). Damage evaluation of acid-oil emulsion and asphaltic sludge formation caused by acidizing of asphaltene oil reservoir. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 174, 880-890. doi.org/10.1016/j.petrol.2018.11.051.
- [15]. Moore, E. W., Crowe, C. W., & Hendrickson, A. R. (1965). Formation, effect and prevention of asphaltene sludges during stimulation treatments. *Journal of Petroleum Technology*, 17(09), 1023-1028. doi.org/10.2118/1163-PA.
- [16]. Jacobs, I. C., & Thorne, M. A. (1986, February). Asphaltene precipitation during acid stimulation treatments. In *SPE International Conference and Exhibition on Formation Damage Control* (pp. SPE-14823). SPE. doi.org/10.2118/14823-MS.
- [17]. Abbasi, A., Malayeri, M. R., & Shirazi, M. M. (2023). Stability of spent HCl acid-crude oil emulsion. *Journal of Molecular Liquids*, 383, 122116. doi.org/10.1016/j.molliq.2023.122116.
- [18]. American Petroleum Institute. Production Department. (1962). *API Recommended Practices for Laboratory*

- Testing of Surface Active Agents for Well Stimulation. American Petroleum Institute, Production Department.
- [19]. Pourakaberian, A., Ayatollahi, S., Shirazi, M. M., Ghotbi, C., & Sisakhti, H. (2021). A systematic study of asphaltic sludge and emulsion formation damage during acidizing process: Experimental and modeling approach. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 207, 109073. doi.org/10.1016/j.petrol.2021.109073.
- [20]. Crowe, C. W., Hendrickson, A. R., & Dobberthien, R. F. (1966). Methods of sludge control during acid stimulation treatments. *Journal of Canadian Petroleum Technology*, 5(01), 14-18. doi.org/10.2118/66-01-03.
- [21]. Lichaa, P. M., & Herrera, L. (1975, January). Electrical and other effects related to the formation and prevention of asphaltene deposition problem in Venezuelan crudes. In *SPE International Conference on Oilfield Chemistry?* (pp. SPE-5304). SPE. doi.org/10.2118/5304-MS.
- [22]. Delorey, J. A., & Taylor, R. S. (1985, June). Recent studies into iron/surfactant/sludge interactions in acidizing. In *PETSOC Annual Technical Meeting* (pp. PETSOC-85). PETSOC. doi.org/10.2118/85-36-38.
- [23]. Houchin, L. R., Dunlap, D. D., Arnold, B. D., & Domke, K. M. (1990). The occurrence and control of acid-induced asphaltene sludge. In *SPE International Conference and Exhibition on Formation Damage Control* (pp. SPE-19410). SPE. doi.org/10.2118/19410-MS.
- [24]. Suzuki, F. (1993, May). Precipitation of asphaltic sludge during acid stimulation treatment: cause, effect, and prevention. In *SPE Western Regional Meeting* (pp. SPE-26036). SPE. doi.org/10.2118/26036-MS.
- [25]. Vinson, E. F. (1996, February). A novel reducing agent for combatting iron-induced crude oil sludging: development and case histories. In *SPE International Conference and Exhibition on Formation Damage Control* (pp. SPE-31127). SPE. doi.org/10.2118/31127-MS.
- [26]. Wong, T. C., Hwang, R. J., Beaty, D. W., Dolan, J. D., McCarty, R. A., & Franzen, A. L. (1997). Acid-Sludge characterization and remediation improve well productivity and save costs in the permian basin. *SPE Production & Facilities*, 12(01), 51-58. doi.org/10.2118/35193-PA.
- [27]. Mirvakili, A., Rahimpour, M. R., & Jahanmiri, A. (2012). Effect of a cationic surfactant as a chemical destabilization of crude oil based emulsions and asphaltene stabilized. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 57(6), 1689-1699. doi.org/10.1021/je2013268.
- [28]. Abdollahi, R., Shadizadeh, S. R., & Zargar, G. (2014). Experimental investigation of acid-induced sludge precipitation: using acid additives in Iran. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 36(16), 1793-1799. doi.org/10.1080/15567036.2011.559528.
- [۲۹]. دانشوند، ب.، بدری، ف.، خدابنده، ف. و زریبافان، ع. (۱۳۹۴). تست‌های آزمایشگاهی کنترل کیفیت افزایش‌های ضد لجن و ضد امولسیون به‌منظور جلوگیری از آسیب مجدد و بهبود عملیات اسیدکاری، سومین کنفرانس بین‌المللی نفت، گاز و پتروشیمی، تهران.
- [30]. Kalhori, P., Abbasi, A., Malayeri, M. R., & Shirazi, M. M. (2022). Impact of crude oil components on acid sludge formation during well acidizing. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 215, 110698. doi.org/10.1016/j.petrol.2022.110698.
- [31]. Abbasi, A., Malayeri, M. R., & Shirazi, M. M. (2023). Stability of spent HCl acid-crude oil emulsion. *Journal of Molecular Liquids*, 383, 122116. doi.org/10.1016/j.molliq.2023.122116.
- [32]. Hedayati, E., Mohammadzadeh-Shirazi, M., Abbasi, A., & Malayeri, M. R. (2023). Experimental investigation of the acid-oil emulsion stability influenced by operational conditions and oil properties. *Journal of Molecular Liquids*, 390, 123132. doi.org/10.1016/j.molliq.2023.123132.
- [33]. Silin, M. A., Magadova, L. A., Davletshina, L. F., Yunusov, T. I., Merzlyakov, K. K., & Kotekhova, V. D. (2023). Complex study of acid-in-oil emulsions, their formation, stabilization and breakdown. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 44(9), 1628-1636. doi.org/10.1080/01932691.2022.2032133.
- [34]. Daghighi-Rouchi A, Abbasi A, Malayeri, M. R. Mohammadzadeh-Shirazi M. (2023) Stabilizing role of asphaltene in various acid-oil emulsions. In: *The 12th International Chemical Engineering Congress & Exhibition (IChEC)*. Tehran.
- [35]. Abbasi A, Mohammadzadeh-Shirazi M, Malayeri MR, Malhani H. (2023). Potential drawbacks of chemical additives during acidizing. In: *The 12th International Chemical Engineering Congress & Exhibition (IChEC 2023)*. Tehran.
- [36]. Garrouch, A. A., Malallah, A. H., & Al-Enzy, M. M. (2006). An empirical model for predicting crude sludging potential caused by acidizing. In *SPE Annual Technical Conference and Exhibition?* (pp. SPE-102129). doi.org/10.2118/102129-MS.

[۳۷]. فدایی، ش.، محمدزاده شیرازی، م.، پورا کابریان، آ. و آیت‌اللهی، ش. (۱۴۰۰). بررسی تأثیر افزایش‌های اسیدی ممانعت‌کننده در جلوگیری از تشکیل لجن آسفالتینی، هفدهمین کنگره ملی مهندسی شیمی ایران، مشهد.



A review of the acid-crude oil compatibility experimental procedure to prevent acid-induced emulsion and sludge formation and its revision based on field conditions

Ahmad Abbasi, Maysam Mohammadzadeh-Shirazi* and Mohammad Reza Malayeri

Chemical Engineering Department, School of Chemical and Petroleum Engineering, Shiraz University, Shiraz, Iran

m.mohammadzadeh@shirazu.ac.ir

DOI: 10.22078/pr.2024.5359.3385

Received: January/08/2024

Accepted: June/30/2024

Introduction

Oil production causes a reduction in reservoir pressure, lighter composition in the formation fluid, precipitation of organic and minerals in the porous medium, and eventually, loss of production. Acid stimulation is a common and interesting approach in this situation, and matrix acidizing can be helpful in dissolving scales and rock to clean the clogs or create new pathways [1]. Unwanted interactions between acid ions and polar components in the crude oil such as asphaltene, resin, and naphthenic acids result in forming a strength stabilizing layer of the reacted material on the dispersed acid droplets, preventing acid contact with the rock, and even worse forms acid-induced sludge, which is known as another formation damage [2].

The acid-oil compatibility is evaluated based on the RP-42 standard procedure [3], which returns to a long time ago. In addition, there are a lot of ambiguities in its unrealistic experiments that result in uncertainties. This paper is devoted to detailed study of RP-42 in order to recognize its drawbacks, modify it based on the previous studies and experimental observations, and propose a more comprehensive test procedure for the production engineers to better assess the acid-induced emulsion and sludge formation before performing acid stimulation in the reservoir.

Materials and Methods

Common Acid-oil Compatibility Test

RP-42, the first version in 1962 and the last revision in 1990, is the only known procedure to check the compatibility of acid and crude oil through separate emulsion stability and sludge formation experiments in laboratory conditions [3]. It has been mentioned explicitly that the results were not guaranteed and just included some recommendations to improve test accuracy. Furthermore, the suggested tests are focused on using various chemical additives, especially anti-emulsion and anti-sludge agents in an acid solution without any details. Moreover, a high-speed Mechanical mixer (14000 to 18000 rpm) is suggested for mixing acid and crude oil phases, which is followed by a visual monitoring of the emulsion phase separation in a graduated glass cylinder at ambient temperature.

In the sludge tests, which has been noticed that neither the sludge formation affinity nor the effectiveness of the anti-sludge agent are determinable, acid and oil are mixed by hand-shaking of the bottle. After 4 to 24 hours of heating in a water bath, the sludge is separated by a 100-micron screen and washed with hot water or filtered oil to remove any emulsion and paraffin. Finally, the results are not quantified; instead, the amount of sludge is reported as an observed quality.

Results and Discussion

Literature Review on the Test Procedure

As mentioned in the last section, not enough details are provided in the published procedure, and there is a lack of quantification of the results. To overcome these shortcomings, the researchers have made various changes in their procedure from 1965 up to now. A short summary of these modifications is presented here. A preheating step (between 65 to 96 °C) was considered before emulsification [2,4-6]. Anti-emulsion and anti-sludge agents were introduced to the acid solution with different methods because of unavailable procedures. The effect of ferrous and ferric ions, as the products of facilities corrosion by acid, were considered in the bottle tests by dissolving certain amounts of their chlorides in the acid solution [2,4,8-10]. In addition, some researchers were interested in studying the individual components of crude oil such as asphaltene as its most important natural surfactant in a synthetic oil [6,9].

The emulsification step was very challenging in the literature because of the variety of mixing processes (i.e. intensity and time). Although some researchers followed RP-42 by using high-speed mixing in emulsion tests and hand-shaking for sludge tests, others used lower shears in their experiments [2,4-6,7,9-10]. There are also some studies in which shear has been applied by injecting acid in a porous medium of micromodel [8].

The most variety can be observed in the monitoring and data collection step. In fact, these changes were applied to obtain the experimental results that can be quantified, especially the formed sludge. In acid-oil emulsion studies, which were really attracted less than sludge, the volume of the separated acid or its ratio to the initial acid was considered as emulsion stability criterion [2,4-6]. However, other approaches such as microscopic study or interfacial tension measurement were also performed [4-5,10]. In contrast to RP-42, various researchers measured the mass of formed sludge and reported its value or ratio to the initial mass of crude oil or asphaltene [2,7,9]. Moreover, several methods have been used for sludge separation and washing such as centrifugation and screening with 100 and 200-micron mesh size [2,4-5] or filter paper from 2.5 to 8 micrometers [9].

Procedure Revision

A short summary of key modifications to the RP-42 standard procedure is presented in this section based on the feedback from the previous studies and experimental observations.

- Acid-induced emulsion stability and sludge formation have interconnections; in other words, they happen simultaneously and should be evaluated in a comprehensive test without changing the initial material or test conditions.

- In the reservoir, the injected acid and crude oil contact with each other at high temperatures. Therefore, it should be noted that a preheating step at near reservoir temperature is absolutely required for the liquids and the mixing container.

- It is possible to reduce using of numerous chemical additives; it is necessary because of their high price and some incompatibilities, which cause unwanted chemical precipitation and intensifying sludge formation in some situations. They can be finalized by high-pressure tests in a porous medium such as core rock. Furthermore, the effectiveness of anti-emulsion and anti-sludge agents strongly depends on experimental conditions while no details have been provided in RP-42. More studies are required to determine these details.

- There are several choices in the emulsification step while adjusting the fluids mixing to keep the reservoir shear should be the priority. In contrast to the current version of RP-42, the mixing range of 1000 to 1500 rpm would be applicable in the laboratory [7].

- Combining various approaches can help better assessment of emulsion and sludge formation such as bottle test, centrifugation, interfacial tension measurements, and microscopic studies coupled with image processing techniques.

- Using several screens with various mesh sizes is applicable in more accurate sludge assessments and their quantification. In addition, certain and standard solvents should be introduced for sludge washing based on industrial large-scale applicability and environmental precautions.

- Ferric ion as an unavoidable disturbing agent had been neglected in the common procedure while it has a severe negative influence on emulsion and sludge formation. Therefore, it should be introduced to the studied acid solution by dissolving salts such as ferric chloride.

Conclusions

Applying a principled and standard method in conducting experiments is a prerequisite to obtaining valid and accurate scientific results. It is one of the most necessary and important steps in oilfield acidizing process design to run acid and oil compatibility tests correctly and to investigate the affecting factors on acid-induced stable emulsion and sludge formation such as acid solution properties, solid material, ions, and chemical additives, which has been done so far based on the common RP-42 procedure. This standard method includes different experimental conditions from the reservoir. Moreover, it lacks in quantifying the results besides the ambiguities in experimental procedure details. On the other hand, segregating the test procedure for emulsion and sludge assessments does not seem correct because these two phenomena take place alongside simultaneously in reality, and

affect each other. In this research, in addition to introducing the steps of this procedure, a review is presented of the previous studies, the drawbacks and current ambiguities are explained, and eventually, some approaches have been provided to resolve them. The key modifications include preheating of the initial fluids and mixing container to the reservoir temperature, mixing by certain devices at a similar shear of the formation medium, performing the sludge assessments along with the emulsion experiments to achieve more realistic results, using multi-step screening with various mesh size to classify the amount of sludge based on aggregates' size, microscopic investigation of emulsion's droplets and their comparison to the size of the porous medium to evaluate its clogging due to emulsion's droplets, introducing suitable and standard fluids for sludge washing, and completing the investigations through parallel performing of the injection experiments in the core or micromodel samples. Ultimately, the results of this study showed that it is necessary to revise the current RP-42 procedure as the only published and suggested acid-oil compatibility test procedure after a long time, based on related studies and their results. Also, this paper can be considered as a step in improving the technical knowledge of acidizing operations, and it will help production engineers to plan and design the oilfield acid stimulation more efficiently.

Acknowledgment

This paper is extracted from the research under the support of the National Iranian South Oil Company (NISOC). Therefore, the authors appreciate the National Oil Company's support, Mr. H. Malhani, Mr. I. Banashoostari, and Mr. E. Ganjiazad, and who have somehow cooperated in this project.

Nomenclatures

RP-42: Recommended Practices 42

References

1. Sheikhi Bojani, F., Ramezanzadeh, A., & Lotfi, M. (2021). Determining the Appropriate Rate of Acid Injection in Carbonate Formations to Increase Permeability. *Journal of Petroleum Research*, 31(117), 124-145.
2. Mohammadzadeh-Shirazi, M., Ayatollahi, S., & Ghotbi, C. (2019). Damage evaluation of acid-oil emulsion and asphaltic sludge formation caused by acidizing of asphaltenic oil reservoir. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 174, 880–890. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2018.11.051>.
3. API RP-42. (1990). Recommended practices for laboratory testing of surface-active agents for well stimulation.
4. Abbasi, A., Malayeri, M. R., & Mohammadzadeh-Shirazi, M. (2023). Stability of spent HCl acid-crude oil emulsion. *Molecular Liquids*, 383, 122116. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.122116>.
5. Hedayati, E., Mohammadzadeh-Shirazi, M., Abbasi, A., & Malayeri, M. R. (2023). Experimental investigation of the acid-oil emulsion stability influenced by operational conditions and oil properties. *Journal of Molecular Liquids*, 390, 123132. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.123132>.
6. Daghighi-Rouchi, A., Abbasi, A., Malayeri, M. R. & Mohammadzadeh-Shirazi, M. (2023). Stabilizing role of asphaltene in various acid-oil emulsions. *The 12th International Chemical Engineering Congress & Exhibition (IChEC 2023)*.
7. Pourakaberian, A., Ayatollahi, S., Mohammadzadeh-Shirazi, M., Ghotbi, C., & Sisakhti, H. (2021). A systematic study of asphaltic sludge and emulsion formation damage during acidizing process: Experimental and modeling approach. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 207, 109073. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2021.109073>.
8. Mirkhoshhal, S. M., Mahani, H., Ayatollahi, S., & Mohammadzadeh-Shirazi, M. (2021). Pore-scale insights into sludge formation damage during acid stimulation and its underlying mechanisms. *Petroleum Science and Engineering*, 196, 107679. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2020.107679>.
9. Kalhori, P., Abbasi, A., Malayeri, M. R., & Mohammadzadeh Shirazi, M. (2022). Impact of crude oil components on acid sludge formation during well acidizing. *Petroleum Science and Engineering*, 110698. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2022.110698>.
10. Silin, M. A., Magadova, L. A., Davletshina, L. F., Yunusov, T. I., Merzlyakov, K. K., & Kotekhova, V. D. (2023). Complex study of acid-in-oil emulsions, their formation, stabilization and breakdown. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 44(9), 1628–1636. <https://doi.org/10.1080/01932691.2022.2032133>