

بررسی آزمایشگاهی تشدیدپذیری تشکیل لجن اسیدی در انگیزش مخازن نفتی آسفالتینی

اسماعیل هدایتی^۱، میثم محمدزاده شیرازی^{۱*}، احمد عباسی^۲ و محمدرضا ملایری^۲

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

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

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۸/۲۴ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۴/۲۳

چکیده

اسیدکاری سبب افزایش بهره‌دهی چاه‌های نفت و گاز می‌شود اما طراحی نامناسب آن باعث تشکیل رسوب لجن اسیدی و آسیب‌سازندی جدی می‌گردد. در این پژوهش، پارامترهای سرعت اختلاط نفت و اسید (به‌عنوان نماینده نرخ تزریق اسید به درون سازند)، نسبت اسید به کل سیستم (به‌عنوان نماینده حجم تزریق اسید به درون سازند)، دما و خصوصیات نفت خام (گرانروی، شاخص ناپایداری کلئیدی و میزان آسفالتین) بر پدیده تشکیل رسوب لجن اسیدی بررسی شده است. بدین منظور، از آزمایش سازگاری استاندارد RP-42 با اصلاحات کمک گرفته شده است. نمونه‌های نفت براساس روند تغییر خصوصیات شامل گرانروی، محتوی آسفالتین و شاخص ناپایداری کلئیدی انتخاب شدند تا وابستگی مقدار لجن اسیدی تشکیل شده با نوع نفت بررسی گردد. همچنین، به‌منظور مطالعه دقیق‌تر تأثیر گرانروی نفت بر میزان تشکیل لجن اسیدی، تعدادی آزمایش با استفاده از نفت سنتزی انجام شد. به‌جای انحلال آسفالتین در مخلوط تولوئن و هپتان، نفت سنتزی توسط رقیق‌سازی نفت خام با تولوئن و هپتان تهیه شده است به‌طوری که شاخص ناپایداری کلئیدی ثابت باقی بماند. نتایج آزمایشگاهی نشان داد که سرعت اختلاط تأثیر محسوسی دارد و با افزایش آن از ۵۰۰ تا ۱۵۰۰ rpm، میزان رسوب لجن اسیدی در سه نمونه نفت خام A، B و C که از نظر گرانروی، محتوی آسفالتین و شاخص ناپایداری کلئیدی به ترتیب نزولی کدگذاری شده‌اند، ۲/۱، ۱/۵۸ و ۱/۴۹ برابر افزایش یافته است. این مشاهدات می‌تواند ناشی از افزایش سطح تماس قطرات اسید و نفت باشد. با تغییر نسبت حجمی اسید از ۰/۲ تا ۰/۸ در نمونه‌های A، B و C، تشکیل رسوب لجن به ترتیب به میزان ۱/۲۷، ۲/۳۷ و ۳ برابر افزایش یافته است. افزایش دما از ۳۰ تا ۸۵ °C نیز رفتار مشابهی داشته و به ترتیب ۲/۷، ۱/۵۷ و ۱/۸۴ برابر میزان رسوب لجن افزایش یافته است. نفت‌های مختلف، تمایل به تشکیل لجن متفاوتی را نشان دادند. نفت A در مقایسه با نفت‌های B و C به ترتیب، ۶/۱ و ۳۷/۷ برابر رسوب لجن بیشتری تشکیل داده است که ناشی از بیشتر بودن شاخص ناپایداری کلئیدی و مقدار آسفالتین آن بوده است. مقایسه نتایج نفت خام B و نفت سنتزی حاصل از آن نشان داد که کاهش گرانروی در نفت سنتزی سبب کاهش ۱/۶۸ برابر رسوب لجن شده است.

کلمات کلیدی: اسیدکاری، آسیب سازند، لجن اسیدی، سرعت اختلاط، نسبت حجمی اسید به کل سیستم، دما.

*مسئول مکاتبات

m.mohammadzadeh@shirazu.ac.ir

آدرس الکترونیکی

شناسه دیجیتال: (DOI: 10.22078/pr.2024.5308.3357)

مقدمه

امروزه با توجه به افزایش نیاز به نفت و گاز به‌عنوان منبع اصلی تولید انرژی، افزایش تولید و بهره‌وری از میادین هیدروکربوری جهان امری ضروری است. یکی از روش‌های افزایش تولید چاه محور، انگیزش چاه به‌وسیله اسیدکاری می‌باشد. اسیدکاری زمانی به‌کار گرفته می‌شود که به‌دلیل وجود آسیب‌سازندگی، میزان تولید از چاه کمتر از مقدار مورد انتظار باشد [۱ و ۲]. طراحی نامناسب اسیدکاری منجر به از دست رفتن اثربخشی آن و القای آسیب‌های سازندگی جدیدی می‌گردد. یکی از این موارد، تشکیل ناخواسته امولسیون اسید و نفت و تشکیل رسوب لجن اسیدی می‌باشد. در واقع اسید در تماس با برخی از نفت‌های آسفالتینی مسبب تشکیل لجن اسیدی شدید می‌گردد که در ادامه، کاهش نفوذپذیری و انسداد حفره‌های درون محیط متخلخل، تغییر ترشوندگی و کاهش سرعت واکنش اسید و سنگ را به‌همراه دارد. این موضوع می‌تواند باعث شکست عملیات اسیدکاری گردد [۳-۵]. همان‌طور که گفته شد، اسیدکاری برای حذف آسیب‌های سازندگی و افزایش تولید مورد استفاده قرار می‌گیرد اما در بعضی مواقع، می‌تواند سبب ایجاد آسیب‌های جدید در عملیات اسیدکاری شود [۳-۵]، نظیر: تزریق سهوی ذرات جامد، استفاده از افزایش‌های ناسازگار یا روش‌های نامناسب مخلوط کردن، رسوب مجدد محصولات ناخواسته واکنش اسید و سنگ، مسدود شدن آبی^۱، تشکیل امولسیون‌ها، تغییر ترشوندگی^۲، از بین رفتن مقاومت تراکمی سازند نزدیک به دهانه چاه، تشکیل لجن، بسته شدن کانال‌ها با ژل شکسته نشده^۳ (در اسیدکاری سازند کربناته)، و مهاجرت ذرات ریز پس از عملیات. در پدیده تشکیل لجن اسیدی، پارامترهایی در هر دو فاز اسید و نفت اثرگذارند. طبق پژوهش‌های پیشین، پارامترهایی هم‌چون افزایش‌های اسیدی [۶-۸]، غلظت یون آهن [۹-۱۱]، نوع و غلظت اسید [۱۲]، دما [۱۳]، مدت زمان

مجاورت اسید و نفت [۱۴]، نسبت حجمی اسید به نفت و سرعت اختلاط [۱۵]، و نیز خصوصیات نفت شامل چگالی و گرانشی [۱۶]، کشش بین سطحی اسید و نفت [۱۷]، و میزان ترکیبات نفت می‌تواند بر تشکیل لجن اسیدی مؤثر باشد [۱۸-۲۰].

لجن اسیدی، در واقع رسوب ترکیبات کلوئیدی موجود در نفت خام است که در اثر تماس با اسید و یا تغییر شرایط محیطی مانند دما و فشار ایجاد می‌گردد؛ لجن در اکثر حلال‌های شیمیایی^۴ نامحلول است [۱۲]. در پژوهش کلهری و همکاران، تأثیر انواع ترکیبات نفت (آسفالتین، آروماتیک و پارافین‌ها)، میزان غلظت آسفالتین و نسبت اسید به کل سیستم بررسی و مشخص شد که آسفالتین بازیگر اصلی تشکیل لجن بوده و با افزایش غلظت آسفالتین از ۵۰۰۰ تا ۱۵۰۰۰ ppm میزان لجن اسیدی ۱۳٪ افزایش یافته است. هم‌چنین، افزایش نسبت اسید به کل سیستم تأثیر قابل‌توجهی در میزان لجن اسیدی دارد [۲۱]. محمدزاده و همکاران تأثیر غلظت اسید، نسبت اسید به کل سیستم (AMR)^۵، نوع نفت و یون آهن را بر تشکیل لجن اسیدی بررسی کردند [۱۵]. غلظت اسید، حضور یون فریک و نسبت اسید به مخلوط به‌عنوان عوامل اصلی مؤثر بر مقدار لجن مشخص شدند. نتایج نشان داد که کنترل حضور یون آهن، و تنظیم و انتخاب بهترین غلظت اسید و نسبت اسید به مخلوط، احتمال تشکیل امولسیون و لجن را بدون حضور افزایش‌های پیشگیرانه (شامل ضد لجن، ضد امولسیون و کاهنده یون آهن) به‌شدت کاهش می‌دهد. میر خوشحال و همکاران، توسط آزمایش تزریق به میکرومدل، تأثیر نوع و غلظت اسید را بر تشکیل لجن اسیدی و امولسیون بررسی کردند و نشان دادند که افزایش غلظت اسید زنده^۶ (اسیدی که هنوز با مواد

1. water Blocking

2. wettability

3. unbroken Gel

4. chemical Treating

5. Acid to Mixture Volumetric Ratio

6. live Acid

است [۲۵]. آزمایش‌های تجربی انگیزش اسید بر روی نمونه نفت خام میدان نفتی مارون برای تعیین کمیت میزان تشکیل لجن انجام شد و پتانسیل رسوب لجن توسط پارامترهای غلظت یون آهن، افزایش‌های حلال دوگانه^۱، بازدارنده خوردگی، کمکی ضد خوردگی، معلق نگه‌دارنده و مواد فعال سطحی، حساسیت سنجی شد [۲۴].

نتایج نشان داد که با افزایش غلظت اسید و یون آهن، پتانسیل تشکیل لجن افزایش می‌یابد. آستانه غلظت اسید برای تشکیل لجن شدید، ۱۷٪ برای اسید کلریدریک و نسبت ۱۲ به ۳٪ (هیدروکلریک اسید به هیدروفلوئوریک اسید) برای اسید گل است و یون‌های آهن باعث افزایش تشکیل لجن می‌شوند. بر این اساس، آستانه تشکیل لجن ناشی از اسید برای نفت مارون در غلظت ۷۵۰۰ ppm یون آهن رخ داد و مقدار استاندارد کلیه افزایش‌های مورد استفاده در مطالعه مذکور باعث تشکیل لجن شد.

در اغلب پژوهش‌های پیشین، تأثیر غلظت اسید، یون آهن و افزایش‌های شیمیایی بر روی تشکیل رسوب لجن اسیدی بررسی شده است در حالی که اثرگذاری برخی از پارامترهای عملیاتی نظیر دما و سرعت اختلاط فازهای اسید و نفت در نسبت‌های حجمی متفاوت فازها نیاز به مطالعه بیشتری دارد. پژوهش حاضر با استفاده از نمونه‌های مختلف نفت در پی پاسخ به یک سوال اساسی است که آیا می‌توان با تنظیم پارامترهای عملیاتی (به‌جای استفاده از افزایش‌های شیمیایی)، تشکیل لجن اسیدی را کنترل نمود. به‌همین منظور در پژوهش حاضر که تمرکز بر تشکیل لجن ناشی از اسیدکاری بوده است، پارامترهای عملیاتی سرعت اختلاط نفت و اسید (به‌عنوان نماینده نرخ تزریق اسید به درون سازند)، و دما در نسبت‌های مختلف اسید به کل سیستم (به‌عنوان نماینده حجم تزریق اسید به درون سازند) مورد بررسی قرار گرفته است. از طرف

دیگر تماس پیدا نکرده و واکنش نداده، پس خاصیت خوردگی و واکنش‌دهندگی خود را حفظ کرده است) از ۱۵ به wt% ۲۸ باعث ایجاد ۲۷/۵٪ آسیب نفوذپذیری بیشتر به دلیل پر شدن شدید منافذ^۱ می‌شود، و این در حالی است که اسید مصرفی^۲ (اسیدی که در اثر واکنش با مواد دیگر، تا حدی خنثی شده و pH آن افزایش یافته است) منجر به رسوب لجن اسیدی نمی‌شود [۲۲].

تشکیل لجن به‌وسیله رسوب ذرات کلوئیدی موجود در نفت خام می‌باشد و سپس در بررسی آزمایشگاهی، باردار بودن ترکیب لجن اسیدی تأیید و مشخص شد که تماس اسید با نفت، بار الکتریکی طبیعی مواد کلوئیدی را برهم می‌زند و این عامل می‌تواند دلیل رسوب ذرات آسفالتین باشد [۱۲] در تماس اسید و نفت، اسید بار منفی سطح کلوئیدها را خنثی می‌کند. این خنثی‌سازی توسط یون H_3O^+ و یا به کمک یون‌های Fe^{2+} ، Fe^{3+} ، که توسط اسید در هنگام عملیات منتقل می‌شود، اتفاق می‌افتد که سبب می‌شود رزین‌های پایدار کننده از آسفالتین جدا شوند [۲۳]. ریتجنس و همکاران دریافتند هنگامی که مایسل‌های پایدار آسفالتین و رزین به‌وسیله تماس با اسید منقطع گردند، نتیجه آن رسوب آسفالتین به‌وسیله دو مکانیسم انحلال رزین‌ها و همچنین، خنثی‌سازی بار آسفالتین‌ها به‌وسیله یون‌های پروتون (H^+) خواهد شد [۱۴]. یون‌های آهن فریک در نقش کاتالیزگر به انتقال گونه‌های اسید به فاز نفت و تسهیل واکنش‌های مربوطه میان آنها با آسفالتین و احتمالاً رزین باعث تشدید برهم‌کنش‌های اسید-باز می‌شود [۲۴].

به‌منظور بررسی تأثیر ترکیبات نفت بر پدیده تشکیل لجن، شاخص‌های نسبت آسفالتین به رزین (A/R) و نسبت ترکیبات اشباع به آروماتیک (S/Ar) به‌کار گرفته شد. تجزیه و تحلیل آماری به‌کمک مدل هوش مصنوعی توسعه‌یافته حکایت از قابلیت پیش‌بینی به‌میزان دقت ۹۰٪ داشته

1. Pore-bridging
2. Spent Acid
3. Mutual Solvent

آماده‌سازی نفت سنتزی

۵۰ g هپتان و ۴۰ g تولوئن به ۱۰۰ g نفت خام B اضافه شد به گونه‌ای که شاخص ناپایداری کلوئیدی قبل و بعد از رقیق‌سازی بر اساس معادله (۱) ۱/۲۱ ثابت نگه داشته شد [۲۶]. این کار به بررسی اثر تغییر گرانیروی بدون تغییر در کلیت ترکیبات نفت خام کمک می‌کند. همچنین، گرانیروی نفت سنتزی در دمای محیط و دمای ۶۰ °C (برای جلوگیری از تبخیر شدید هپتان و تولوئن و تغییر ناخواسته درصد ترکیبات آن) توسط ویسکومتر مدل DV-II PRO extra اندازه‌گیری شد و به ترتیب، مقادیر ۲/۵ cP و ۱/۵ cP به دست آمد که مطابق انتظار، مقدار آن نسبت به گرانیروی نفت خام اولیه کاهش محسوسی یافته است.

$$CII = \frac{Saturate + Asphaltene}{Aromatic + Resin} \quad (1)$$

نحوه انجام آزمایش اندازه‌گیری تشکیل لجن اسیدی

برای بررسی میزان رسوب لجن تشکیل شده، آزمایش‌های سازگاری اسید و نفت خام بر مبنای استاندارد [۲۷] به همراه برخی اصلاحات [۱۵] طراحی و انجام شد. ابتدا حجم معین (بر اساس طراحی آزمایش) از اسید و نفت درون ظروف شیشه‌ای جداگانه ریخته و توسط آن با دمای ۸۵ °C پیش گرمایش انجام شد. سپس اسید به ظرف حاوی نفت افزوده شد و با استفاده از همزن مکانیکی مجهز به تیغه شیشه‌ای به مدت ۳۰ S با سرعت اختلاط مشخص (بر اساس طراحی آزمایش) مخلوط گردید.

جدول ۱ خصوصیات نفت‌های مورد مطالعه.

نفت C	نفت B	نفت A	خصوصیات
۳۰/۰۶	۲۷/۸۶	۲۰/۳۰	چگالی (درجه API)
۴۵/۵	۴۷	۴۷/۵	ترکیبات اشباع (% جرمی)
۴۰/۷	۳۸	۳۷	ترکیبات آروماتیک (% جرمی)
۸	۷	۶/۵	رزین (% جرمی)
۵/۴	۷/۵	۸/۵	آسفالتین (% جرمی)
۱۷	۵۶	۱۴۰	گرانیروی (cP) در دمای ۲۵ °C
۱/۵	۲/۳	۲۳	گرانیروی (cP) در دمای ۶۰ °C

دیگر، نوع نفت‌های مورد آزمایش که از چاه‌های جنوب غربی ایران نمونه برداری شده، به گونه‌ای انتخاب شده است که اثر تفاوت در گرانیروی، میزان آسفالتین و ناپایداری آن در نفت بر روی میزان تشکیل لجن اسیدی مشهود باشد. همچنین، به منظور بررسی بیشتر اثرگذاری گرانیروی نفت بر میزان تشکیل لجن اسیدی، آزمایش‌های شاخصی با استفاده از نفت سنتزی حاصل از رقیق‌سازی نفت خام با تولوئن و هپتان با حفظ شاخص ناپایداری کلوئیدی نفت انجام شد.

مواد و روش‌ها

مواد

در این پژوهش، از سه نمونه نفت خام مربوط به میدین جنوب غربی ایران استفاده شده که خصوصیات آنها در جدول ۱ ارائه شده است. انتخاب این نمونه‌ها بر اساس تفاوت در گرانیروی، مقدار آسفالتین موجود در نفت و شاخص ناپایداری کلوئیدی^۱ انجام گرفته است. متناسب با اسید کاری سازندهای کربناته، از محلول هیدروکلریک اسید (HCl) ۱۵ wt% تهیه شده از طریق رقیق کردن محلول فوق خالص (HCl) ۳۷ wt% (دکتر مجللی)، استفاده شده است. همچنین، برای آماده‌سازی نفت سنتزی از تولوئن (۹۵٪ خلوص) و هپتان (۹۹/۵٪ خلوص) تهیه شده از شرکت کیمیا اکسیر استفاده شده است.

طراحی آزمایش سازگاری اسید و نفت خام

در این پژوهش، اثر تغییر سرعت اختلاط (۵۰۰، ۱۰۰۰ و ۱۵۰۰ rpm)، نسبت حجمی اسید به کل امولسیون (بین ۰/۲ تا ۰/۸)، دما (از دمای محیط تا ۸۵ °C)، نوع نفت (بر اساس گراندروی در مقادیر ۱۷، ۵۶ و ۱۴۰ cP) بررسی شده است. سه فاکتور نسبت اسید به کل سیستم، سرعت اختلاط و نوع نفت در سه سطح و دما در چهار سطح مورد بررسی قرار گرفته شده است. در طراحی آزمایش، آزمون مینا در شرایط نسبت اسید به کل سیستم ۰/۵، دمای ۸۵ °C و سرعت اختلاط ۱۵۰۰ rpm در نظر گرفته شده است. شرایط آزمایش‌های طراحی شده به-طور خلاصه در **جدول ۲** ارائه گردیده است.

پس از آن، نمونه مورد نظر به مدت دو ساعت تحت دمای ۸۵ °C درون آون قرار گرفت. از توری برای جداسازی لجن تشکیل شده استفاده گردید. پس از سپری شدن زمان ماند دو ساعته مخلوط اسید و نفت، این مواد بر روی توری استیل ضد زنگ با اندازه حفرات ۱۰۰ μm تخلیه شدند. مواد باقی مانده روی توری توسط گازوئیل و آب گرم شست و شو داده شدند تا امولسیون و مواد پارافینی همراه لجن حذف گردند و صرفاً لجن اسیدی باقی بماند. توری به مدت ۲۴ hr درون آون قرار گرفت تا لجن کاملاً خشک شود. در پایان، توری همراه با لجن خشک شده توزین شد و با محاسبه اختلاف جرم توری خالی با توری حاوی لجن، جرم رسوب لجن تشکیل شده مشخص گردید. در **شکل ۱** شمای کلی از روند انجام آزمایش ارائه شده است.



شکل ۱ شماتیک مراحل انجام آزمایش

جدول ۲ طراحی آزمایش‌های سازگاری و بررسی تمایل نفت خام به میزان تشکیل رسوب لجن.

شماره تست	نسبت اسید به کل سیستم	سرعت اختلاط (rpm)	دما (°C)
۱	۰/۲	۱۵۰۰	۸۵
۲	۰/۵	۱۵۰۰	۸۵
۳	۰/۸	۱۵۰۰	۸۵
۴	۰/۵	۵۰۰	۸۵
۵	۰/۵	۱۰۰۰	۸۵
۶	۰/۵	۱۵۰۰	۸۵
۷	۰/۵	۱۵۰۰	۳۰
۸	۰/۵	۱۵۰۰	۵۰
۹	۰/۵	۱۵۰۰	۷۰
۱۰	۰/۵	۱۵۰۰	۸۵

طراحی آزمایش سازگاری اسید و نفت سنتزی

طراحی آزمایش‌های نفت سنتزی با هدف بررسی تأثیر تک پارامتر گراندرومی (به تنهایی) از میان دیگر خصوصیات نفت انجام شده است. در واقع با ثابت نگه‌داشتن پارامتر ماهیت پایداری نفت (مقادیر تولوئن و هپتان بر اساس CII نفت تعیین شده)، تنها اثر پارامتر گراندرومی سنجیده می‌شود. آزمایش‌های مربوط به نفت سنتزی در **جدول ۳** نشان داده شده است.

نتایج

بررسی تمایل نفت خام به تشکیل لجن اسیدی

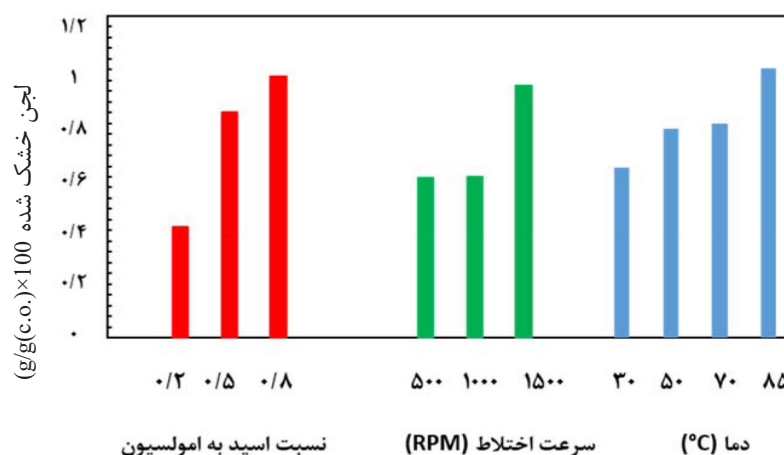
یکی از پارامترهای آزمایش استاندارد سازگاری اسید و نفت، سرعت اختلاط آنها می‌باشد. در عملیات اسیدکاری، این پارامتر معادل نرخ تزریق اسید به

درون مخزن نفتی و معادل‌سازی تنش برشی هنگام تماس و اختلاط دو سیال است. همچنین، نسبت اسید به کل سیستم (AMR) نیز به‌عنوان پارامتر مهم دیگر آزمایش سازگاری، توسط تغییر حجم اسید تزریقی و همچنین، استفاده و یا عدم استفاده از سیال پیش تزریق، قابل تغییر است. در ادامه، اثر هر یک از پارامترهای اشاره شده، و نیز دمای مخزن بر میزان تشکیل لجن اسیدی بررسی شده است.

در **شکل ۲**، تأثیر پارامترهای سرعت اختلاط، نسبت اسید به کل سیستم و دما در نمونه نفت خام A بر میزان رسوب لجن اسیدی نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که با افزایش سرعت اختلاط از ۵۰۰ تا ۱۵۰۰ rpm، میزان رسوب لجن اسیدی ۲/۱ برابر افزایش یافته است که تأیید می‌کند سرعت اختلاط، پارامتر تأثیرگذاری بر تشکیل لجن است.

جدول ۳ آزمایش‌های بررسی تأثیر پارامترهای مختلف بر روی تشکیل لجن ناشی از تماس اسید و نفت سنتزی

شماره آزمایش	نسبت اسید به کل سیستم	سرعت اختلاط (rpm)	دما (°C)
۱	۰/۲	۱۵۰۰	۶۰
۲	۰/۵	۱۵۰۰	۶۰
۳	۰/۸	۱۵۰۰	۶۰
۴	۰/۵	۵۰۰	۶۰
۵	۰/۵	۱۰۰۰	۶۰
۶	۰/۵	۱۵۰۰	۶۰
۷	۰/۵	۱۵۰۰	۳۰
۸	۰/۵	۱۵۰۰	۶۰

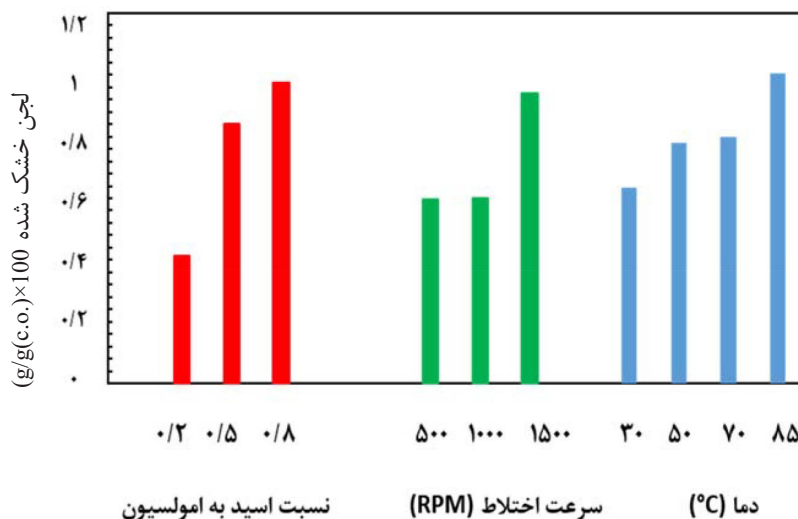


شکل ۲ تأثیر پارامترهای مورد مطالعه بر میزان رسوب لجن اسیدی در آزمایش سازگاری اسید و نفت خام A

تشکیل آن اثرگذار باشد. به همین دلیل، با افزایش AMR، میزان رسوب بیشتری شکل می‌گیرد. دلیل دیگر می‌تواند ناشی از افزایش انتقال فازی اسید در فاز هیدروکربنی و تشکیل لجن باشد [۱۵].

در شکل ۳، میزان رسوب لجن ناشی از تغییر پارامترهای مختلف در نفت B نماش داده شده است. در سرعت‌های اختلاط ۵۰۰ و ۱۰۰۰ rpm تفاوتی در میزان تشکیل لجن دیده نشد اما مطابق انتظار، با افزایش سرعت اختلاط تا ۱۵۰۰ rpm، میزان رسوب لجن ۱/۵۸ برابر شده است. از آنجا که تنش یا سرعت اختلاط به‌طور مستقیم بر رفتار رئولوژی این پدیده اثر می‌گذارد، می‌توان گرانشی نسبتاً کمتر نمونه B را در مقایسه با نمونه A به‌عنوان علت تشکیل لجن یکسان در این دو سرعت اختلاط مطرح نمود اما در سرعت ۱۵۰۰ rpm، انرژی بالاتر و قابل توجهی اعمال شده و تشکیل لجن را ارتقا داده است. با افزایش دما از ۳۰ تا ۸۵ °C، میزان رسوب لجن ۱/۵۷ برابر شده که رفتاری مشابه با نمونه A است. همچنین، میزان رسوب با افزایش AMR به‌شدت افزایش یافته و به‌میزان ۲/۳۷ برابر رسیده است و مکانیسم مطرح شده برای نمونه A در این حالت نیز کاربردی است.

مطابق مکانیسم ذکر شده در پیشینه [۲۸]، علت این موضوع می‌تواند تشکیل امولسیون با قطرات کوچک‌تر ناشی از افزایش تنش برشی و اعمال انرژی بیشتر در مرحله امولسیون‌سازی باشد که متعاقب آن، سطح تماس قطرات اسید و نفت و میزان تشکیل رسوب افزایش یافته است. از سوی دیگر، با افزایش دما از ۳۰ تا ۸۵ °C، میزان رسوب لجن ۲/۷ برابر افزایش یافته است که این موضوع می‌تواند ناشی از افزایش تمایل یون‌های هیدرونیوم اسید به واکنش با حلقه‌های پیریدین و پیرول (بخش بازی آسفالتین‌های نفت خام) در دماهای بالاتر باشد. البته باید در نظر داشت که به‌طور عمده، سرعت واکنش‌ها با دما افزایش می‌یابد و از طرف دیگر در پژوهش حاضر، افزایش دما منجر به کاهش قابل توجه گرانشی نفت و اختلاط بهتر آن با اسید می‌گردد. مقادیر گرانشی در دماهای محیط و ۶۰ °C در جدول ۱ گزارش شده است که تأیید کننده همین موضوع می‌باشد. همچنین، با تغییر نسبت اسید به کل سیستم از ۰/۲ تا ۰/۸، تشکیل رسوب به‌میزان ۱/۲۷ برابر افزایش یافته است. از آنجایی که لجن اسیدی در سطح تماس اسید و نفت تشکیل می‌شود، پس میزان سطح مشترک و دیگر خصوصیات سطح می‌تواند بر

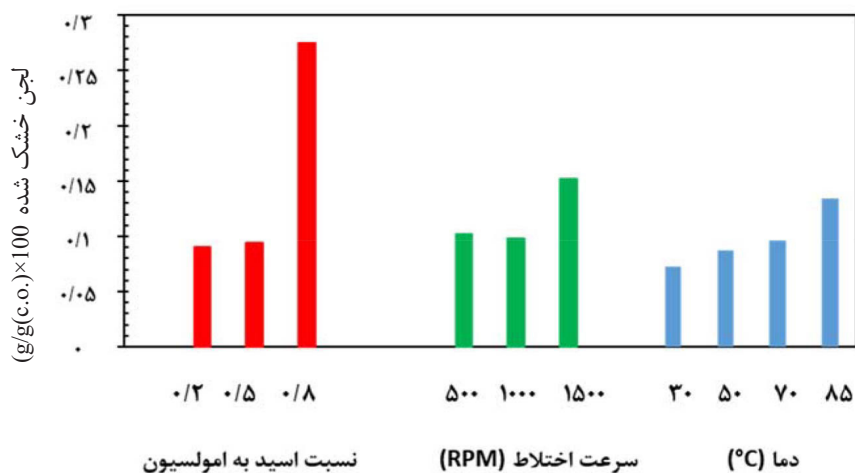


شکل ۳ تأثیر پارامترها بر میزان رسوب لجن اسیدی در آزمایش سازگاری اسید و نفت خام B

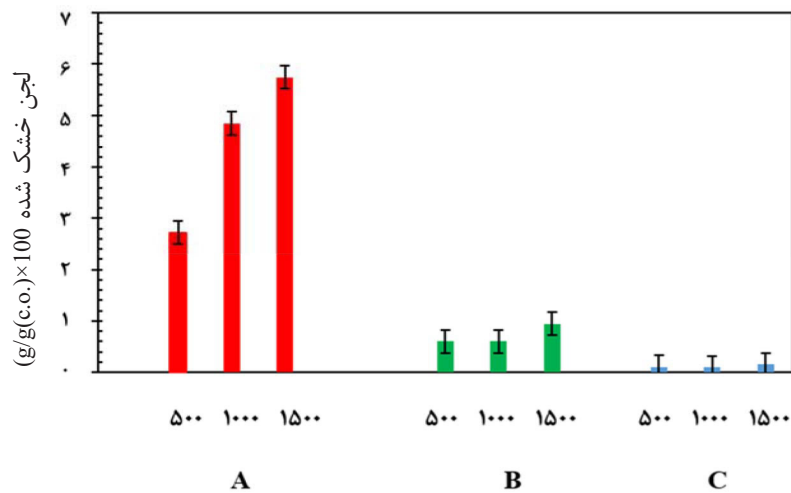
با نمونه‌های B و C به ترتیب ۶/۱ و ۳۷/۷ برابر رسوب لجن بیشتری تشکیل داده است. این موضوع ناشی از نوع ترکیبات و خصوصیات نفت است. هرچه میزان آسفالتین (یکی از پارامترهای اساسی در شدت تشکیل لجن اسیدی) در نفت خام بیشتر باشد، تشکیل لجن اسیدی شدت می‌یابد. به‌علاوه، نفت دارای آسفالتین با شاخص ناپایداری کلوییدی بیش از حدود ۰/۹ تا ۱ به سمت ناپایداری میل می‌کند و شرایط برای تشکیل لجن اسیدی مساعدتر می‌گردد. داده‌های شکل ۵ نشان می‌دهد که در نفت A با گرانیروی بالاتر و شاخص ناپایداری کلوییدی (CII) بیشتر، لجن بیشتری تشکیل شده است [۱۶]، درحالی‌که در نفت C با کم‌ترین میزان گرانیروی و CII، کم‌ترین میزان لجن تشکیل شده است. نظر به اینکه پارامترهای متعددی در خصوصیات نفت خام مؤثر می‌باشند، نتیجه‌گیری دقیق و عمومی‌تر نیازمند بررسی نمونه نفت‌های بیشتر با دامنه خواص گسترده‌تری است. تصاویر لجن تشکیل شده برای سه نمونه نفت خام در شکل ۶ ارائه شده است که نشان‌دهنده شدت تأثیرپذیری تشکیل لجن اسیدی از خصوصیات نفت است.

در بین پارامترهای مورد بررسی برای نمونه نفت C، همان‌طور که در شکل ۴ مشخص است، افزایش AMR به‌شدت بر میزان رسوب لجن تأثیر گذار بوده است به‌طوری‌که با افزایش آن از ۰/۲ تا ۰/۸، میزان لجن بیش از ۳ برابر شده است. همچنین، با افزایش سرعت اختلاط و دما، به‌ترتیب میزان لجن ۱/۴۹ و ۱/۸۹ برابر شده است. اما به‌طور کلی، با توجه به اینکه درصد لجن تشکیل شده در نمونه C در غالب موارد کمتر از ۰/۱۵٪ است، این نفت تمایل چندانی به تشکیل لجن نداشته است. با در نظر گرفتن خواص گزارش شده در جدول ۱ برای نمونه‌های نفت مورد مطالعه، می‌توان علت تمایل ناچیز نمونه C را به تشکیل لجن اسیدی به مقدار محتوی کمتر آسفالتین، بیشتر بودن نسبت رزین (به‌عنوان پایدار کننده آسفالتین در نفت) به آسفالتین، و مقدار بیشتر آروماتیک (به‌عنوان حلال آسفالتین) در این نمونه نسبت به نمونه‌های A و B ارتباط داد.

در شکل ۵، تأثیر سه نوع نفت مورد مطالعه به‌صورت مقایسه‌ای بر میزان رسوب لجن در سرعت‌های اختلاط متفاوت بررسی شده است. در سرعت اختلاط ۱۵۰۰ rpm، نمونه A در مقایسه



شکل ۴ تأثیر پارامترها بر میزان رسوب لجن اسیدی در آزمایش سازگاری اسید و نفت C



شکل ۵ تأثیر نوع نفت بر میزان رسوب لجن اسیدی در سرعت‌های اختلاط ۵۰۰ rpm تا ۱۵۰۰ rpm

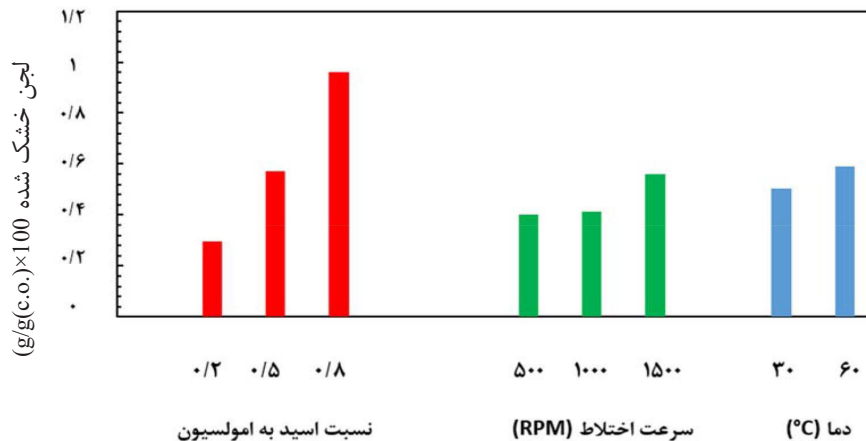


شکل ۶ تصویر لجن تشکیل شده در سه نمونه A، B و C در سرعت اختلاط ۱۵۰۰ rpm و دمای ۸۵ °C

بررسی تمایل نفت سنتزی به تشکیل لجن اسیدی

تأثیر پارامترهای مختلف بر میزان لجن در اثر تماس نفت سنتزی با محلول هیدروکلریک اسید در شکل ۷ نشان داده شده است. همانند رفتار مشاهده شده در مورد نفت خام B، در نفت سنتزی (که از رقیق‌سازی نمونه B با نسبت‌های مشخصی از تولوئن و هپتان تهیه شده است) نیز با افزایش AMR از ۰/۲ تا ۰/۸، میزان افزایش تشکیل لجن نیز تا ۳/۲ برابر بوده است. همان‌طور که در بخش‌های قبل نیز توضیح داده شده است، علت این شدت بیشتر تشکیل لجن به افزایش یافتن انتقال یون‌های اسید به فاز هیدروکربنی در نسبت‌های بالاتر AMR ارتباط دارد. همچنین، افزایش سرعت اختلاط از ۵۰۰ تا ۱۵۰۰ rpm، و دما (از ۳۰ °C تا ۶۰ °C) نیز به ترتیب، باعث تشکیل ۱/۴ و ۱/۲ برابر رسوب لجن اسیدی شده است. این تغییرات نسبت به میزان افزایش لجن تشکیل شده برای نمونه نفت

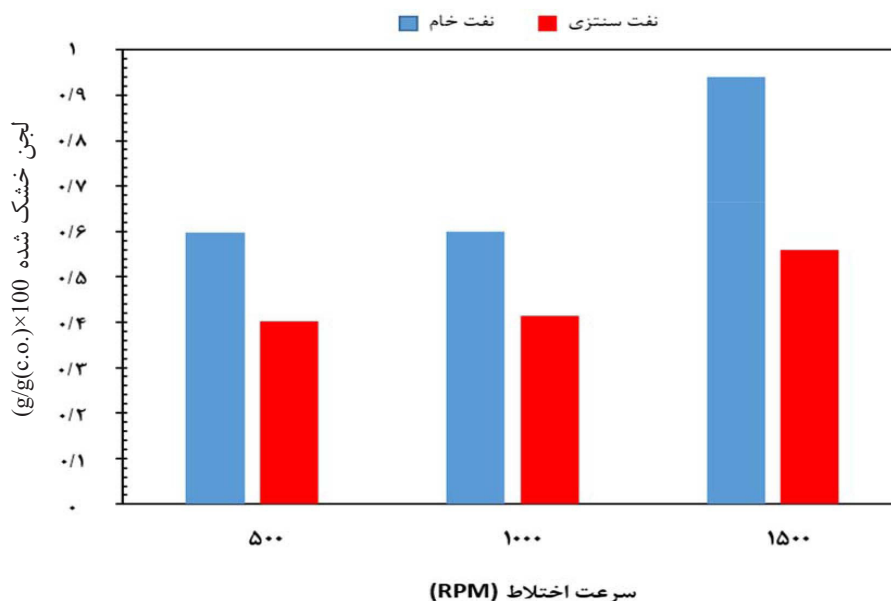
B در شرایط مشابه آزمایشگاهی، با توجه به یکسان بودن نوع آسفالتین و رقیق‌سازی نفت با ثابت نگه داشتن شاخص ناپایداری آسفالتین در نفت سنتزی، به گرانی ارتباط می‌یابد. به بیان بهتر، نفت سنتزی به مراتب گرانی کمتری نسبت به نفت خام اولیه دارد، پس با افزایش شدت اختلاط، تغییر شدید مقاومت فاز هیدروکربنی در برابر تغییر شکل و درهم آمیخته شدن فازها رخ نمی‌دهد. به شیوه مشابه، افزایش دما منجر به کاهش چشم‌گیر گرانی نفت سنتزی همانند نفت خام (از ۵۶ cP در دمای ۲۵ °C به ۲/۳ cP در دمای ۶۰ °C بر اساس داده‌های جدول ۱) نمی‌شود و می‌توان ارتقای ناچیز مقدار لجن تشکیل شده در نفت سنتزی را فقط به افزایش تحرکات مولکولی در سیستم و افزایش نسبی سرعت واکنش‌های درگیر در تشکیل لجن اسیدی ارتباط داد.



شکل ۷ تأثیر پارامترهای پژوهش بر میزان رسوب لجن اسیدی در آزمایش سازگاری اسید و نفت سنتزی

نفت خام با تولوئن و هپتان، غلظت آسفالتین در نفت سنتزی کاهش یافته است، اما باید توجه کرد که از طرفی، نسبت رزین به آسفالتین و CII ثابت نگه داشته شده است، و از طرف دیگر، ارزیابی لجن بر اساس مقدار بدون بعد لجن (درصد نسبت جرم لجن خشک شده به جرم فاز نفتی اولیه) انجام گرفته است. نکته قابل توجه در شکل ۸، تغییرات کمتر و وابستگی ضعیف تر مقدار لجن اسیدی به شدت اختلاط برای نفت سنتزی نسبت به نفت خام است.

استفاده از نفت سنتزی این امکان را فراهم آورد تا بتوان تأثیر تغییر پارامتر گرانیوزی فاز نفتی را بر پدیده تشکیل لجن اسیدی با حفظ نوع آسفالتین و شرایط پایداری آن در توده فاز نفتی بررسی نمود. در دو نمونه نفت (خام و سنتزی)، CII ثابت تنظیم شد و تفاوت اصلی، گرانیوزی کمتر نفت سنتزی نسبت به نفت اولیه بود. در شکل ۸ میزان رسوب لجن ناشی از اختلاط نفت سنتزی و نفت خام B مقایسه شده است. نتایج نشان می‌دهد که میزان لجن در نفت سنتزی در همه سرعت‌های اختلاط نسبت به نفت B پایین تر می‌باشد. با اینکه در اثر رقیق‌سازی



شکل ۸ نمودار مقایسه سرعت اختلاط بر میزان رسوب لجن میان نفت سنتزی و نفت خام B

نتیجه گیری

تنظیم پارامترهای عملیات اسیدکاری (نظیر نرخ و حجم تزریق اسید) می‌توانند تا حد مناسبی در کاهش تشکیل رسوب ناخواسته لجن اسیدی مؤثر باشند. همچنین، خصوصیات نفت و دمای مخزن بر این پدیده به‌صورت جدی تأثیر گذار هستند. در این پژوهش، با انتخاب نمونه‌های نفت بر اساس روند مقادیر گرانی، محتوی آسفالتین و شاخص ناپایداری کلئیدی، وابستگی مقدار لجن اسیدی تشکیل شده با نوع نفت بررسی گردید. به‌علاوه، در مطالعه تأثیر گرانی، نفت بر تشکیل لجن اسیدی، از نفت سنتزی حاصل از نفت خام رقیق شده با تولوئن و هپتان به‌جای انحلال آسفالتین در مخلوط تولوئن و هپتان استفاده شده است به‌طوری که شاخص ناپایداری کلئیدی ثابت باقی بماند. نتایج به‌دست آمده را می‌توان به‌صورت زیر به اختصار بیان نمود:

۱- افزایش سرعت اختلاط در محدوده ۵۰۰ تا rpm ۱۵۰۰، سبب افزایش ۲/۱، ۱/۵۸ و ۱/۴۹ برابری تشکیل لجن اسیدی در نمونه‌های A، B و C شده است. در حقیقت، با افزایش سرعت اختلاط، سطح تماس قطرات امولسیون اسید و نفت افزایش یافته و تشکیل لجن تشدید شده است. بنابراین به‌طور عمومی، کاهش سرعت تزریق اسید در شرایط عملیاتی، ریسک آسیب سازندی ناشی از تشکیل لجن را کاهش می‌دهد.

۲- با تغییر نسبت اسید به نفت (AMR) از ۰/۲ تا ۰/۸، تشکیل رسوب لجن به‌ترتیب به‌میزان ۱/۲۷، ۲/۳۷ و ۳ برابر افزایش یافته است. این موضوع می‌تواند به‌دلیل شرایط مساعدتر تشکیل لجن در سطح مشترک اسید-نفت باشد زیرا در نسبت بالاتر

اسید به نفت، انتقال فازی یون‌های اسید در فاز نفتی شدت می‌یابد.

۳- افزایش دما از ۳۰ تا ۸۵ °C نیز به‌ترتیب، ۲/۷، ۱/۵۷ و ۱/۸۴ برابر میزان رسوب لجن را برای سه نمونه نفت خام افزایش داده است. بنابراین مخازن با دمای بالاتر، ریسک تشکیل لجن بیشتری دارند. ۴- خصوصیات نفت شامل مقدار آسفالتین و شاخص CII و میزان گرانی بر تمایل به تشکیل لجن مؤثرند. نفت A در مقایسه با نفت‌های B و C به‌ترتیب، ۶/۱ و ۳۷/۷ برابر لجن بیشتری تشکیل داده است. ماهیت نفت A با گرانی بالاتر، و همچنین شاخص ناپایداری کلئیدی (CII) و مقدار آسفالتین بیشتر، لجن بیشتری تشکیل داده است و در نفت C که دارای کمترین میزان گرانی و CII و مقدار آسفالتین می‌باشد، کمترین لجن تشکیل شده است.

۵- بررسی پارامتر گرانی، فاز هیدروکربنی به تنهایی توسط انجام آزمایش بر روی نفت خام B و نفت سنتزی حاصل از آن، نشان داد که کاهش گرانی در نفت سنتزی نسبت به نفت خام، سبب کاهش ۱/۶۸ برابر میزان رسوب لجن شده است و حساسیت و شدت یافتن تشکیل لجن اسیدی را نسبت به تغییرات شرایط عملیاتی کاهش می‌دهد. ۶- تأثیر پارامترهای عملیاتی در آزمایش‌های سازگاری بر روی نفت سنتزی نشان داد که با افزایش ۴ برابری AMR، میزان لجن ۳/۲ برابر افزایش یافته است. همچنین، افزایش سرعت اختلاط به‌میزان ۱۰۰۰ rpm و دما به‌میزان ۳۰ °C در نفت سنتزی به‌ترتیب، ۱/۴ و ۱/۲ برابر بر میزان افزایش تشکیل لجن تأثیرگذار بوده است.

مراجع

- [1]. Kalfayan, L. (2008). *Production Enhancement with Acid Stimulation*. second ed. Tulsa, Oklahoma: PennWell Corporation.
- [2]. Akbarzadeh, K., Hammami, A., Kharrat, A., Zhang, D., Allenson, S., Creek, J., Kabir, S., Jamaluddin, A., Marshall, A.G., Rodgers, R.P. & Solbakken, T. (2007). Asphaltenes—problematic but rich in potential. *Oilfield review*, 19(2), 22-43.
- [3]. Becker, J. R. (1997). *Crude oil waxes, emulsions, and asphaltenes*. Tulsa, OK: Pennwell Books.
- [4]. AlMubarak, T., AlKhalidi, M., AlMubarak, M., Rafie, M., Al-Ibrahim, H., & AlBokhari, N. (2015). Investigation of acid-induced emulsion and asphaltene precipitation in low permeability carbonate reservoirs. In *SPE Kingdom of Saudi Arabia Annual Technical Symposium and Exhibition* (pp. SPE-178034). SPE. doi.org/10.2118/178034-MS.
- [5]. Civan, F. (2023). *Reservoir formation damage: fundamentals, modeling, assessment, and mitigation*. Gulf Professional Publishing.
- [6]. Jacobs, I. C. (1989). Chemical systems for the control of asphaltene sludge during oilwell acidizing treatments. In *SPE International Conference on Oilfield Chemistry?* (pp. SPE-18475). SPE. doi.org/10.2118/18475-MS.
- [7]. 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/jc2013268
- [8]. Garrouch, A. A., Malallah, A. H., & Al-Enizy, M. M. (2006, September). An empirical model for predicting crude sludging potential caused by acidizing. In *SPE Annual Technical Conference and Exhibition?* (pp. SPE-102129). SPE. doi.org/10.2118/102129-MS.
- [9]. Krueger, R. F. (1986). An overview of formation damage and well productivity in oilfield operations. *Journal of petroleum technology*, 38(02), 131-152. doi.org/10.2118/10029-PA.
- [10]. Almehaideb, R. A. (2004). Asphaltene precipitation and deposition in the near wellbore region: a modeling approach. *Journal of petroleum Science and Engineering*, 42(2-4), 157-170. doi.org/10.1016/j.petrol.2003.12.008.
- [11]. Xu, L. (2013). Weakly emulsifying surfactant reduces formation damage and enhances well productivity in acid stimulation. In *SPE Western Regional Meeting* (pp. SPE-165348). SPE. doi.org/10.2118/165348-MS.
- [12]. 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.
- [13]. Ftgueroa-Ortiz, V., Cazares-Robles, F., & Fragachan, F. E. (1996, February). Controlling organic deposits and sludge in a severe hostile environment. In *SPE International Conference and Exhibition on Formation Damage Control* (pp. SPE-31124). SPE. doi.org/10.2118/31124-MS.
- [14]. Rietjens, M. (1997, June). Sense and non-sense about acid-induced sludge. In *SPE European Formation Damage Conference and Exhibition* (pp. SPE-38163). SPE. doi.org/10.2118/38163-MS.
- [15]. Shirazi, M. 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. doi.org/10.1016/j.petrol.2018.11.051.
- [16]. Kharisov, R. Y., Folomeev, A. E., Sharifullin, A. R., Bulgakova, G. T., & Telin, A. G. (2012). Integrated approach to acid treatment optimization in carbonate reservoirs. *Energy & Fuels*, 26(5), 2621-2630. doi.org/10.1021/ef201388p.
- [17]. Houchin, L. R., & Hudson, L. M. (1986, February). The prediction, evaluation, and treatment of formation damage caused by organic deposition. In *SPE International Conference and Exhibition on Formation Damage Control* (pp. SPE-14818). SPE. doi.org/10.2118/14818-MS.
- [18]. Heriyanto, S., Pracoyo, D., & Sutama, S. P. (2019). SCSSV flapper milling using E line solution. In *SPE/ ICoTA Well Intervention Conference and Exhibition* (p. D021S009R005). SPE. doi.org/10.2118/194248-MS.
- [19]. Tokunaga, S., & Hakuta, T. (2002). Acid washing and stabilization of an artificial arsenic-contaminated soil. *Chemosphere*, 46(1), 31-38. doi.org/10.1016/S0045-6535(01)00094-7.
- [20]. Rogel, E., Leon, O., Espidel, J., & Gonzalez, J. (1999, April). Asphaltene stability in crude oils. In *SPE Latin America and Caribbean Petroleum Engineering Conference* (pp. SPE-53998). SPE. doi.org/10.2118/53998-MS.
- [21]. 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.
- [22]. 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.

- [23]. Hinojosa, R. A. (1996). Asphaltene damage in matrix acidizing (Doctoral dissertation, Texas A&M University). <https://hdl.handle.net/1969.1/ETD-TAMU-1996-THESIS-H56>.
- [24]. 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.
- [25]. 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.
- [26]. Ashoori, S., Sharifi, M., Masoumi, M., & Salchi, M. M. (2017). The relationship between SARA fractions and crude oil stability. *Egyptian Journal of Petroleum*, 26(1), 209-213. doi.org/10.1016/j.ejpe.2016.04.002.
- [27]. API, R., 42: "Laboratory Testing of Surface Active Agents for Well Stimulation, Section 1: Emulsion Tests for Characterization of Surface Active Agents in Acid, Brine or Oil. Section.
- [28]. Abbasi, A., & Malayeri, M. R. (2022). Stability of acid in crude oil emulsion based on interaction energies during well stimulation using HCl acid. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 212, 110317. doi.org/10.1016/j.petrol.2022.110317.



Intensification of Acid-Induced Sludge Formation During Stimulation of Asphaltenic Oil Reservoirs: an Experimental Study

Esmail Hedayati¹, Maysam Mohammadzadeh-Shirazi^{1*}, Ahmad Abbasi², Mohammad Reza Malayeri²

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

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

mohammadzadeh@shirazu.ac.ir

DOI: 10.22078/pr.2024.5308.3357

Received: November 14, 2024

Accepted: July 13, 2024

Introduction

Nowadays, due to the increasing need for oil and gas as the main energy source, it is necessary to improve oil production from hydrocarbon fields. One of the useful methods to increase oil well production is acid stimulation. Acidizing is used when the amount of production from the well is lower than expected due to formation damages [1, 2]. Improper design of acidizing process leads to the loss of its effectiveness and inducing new formation damages. One of these cases is the unwanted formation of acid-oil emulsion and the formation of acid sludge deposits. In fact, the acid in contact with some asphaltic oils causes the formation of severe acid sludge, which further reduces the permeability and pore blockage in the porous medium, wettability alteration and reducing the speed of the acid-rock reaction. This issue can cause the failure of the acidizing operation [3-5]. Moreover, some parameters related to both acid and oil phases have an effect on sludge formation phenomenon. According to previous studies, parameters such as chemical additives [6-8], iron ions concentration [9-11], acid type and concentration, temperature, acid-oil exposure duration, acid mixture ratio and mixing speed [12], as well as oil characteristics including density and viscosity [12], interfacial tension between acid and oil phases [13], and oil components can have an effect on the formation of acid-induced sludge [14].

Materials and Methods

Acid-induced sludge is actually the precipitation of colloidal compounds in crude oil, which is caused

by contact with acid and changes in environmental conditions such as temperature and pressure. Sludge is insoluble in most chemical solvents. In the research of Kalhori et al. (2022) [15], the effect of different types of oil compounds (aromatic, asphaltene and paraffins), the amount of asphaltene concentration and the ratio of acid to the whole system was investigated [15], and it was found that asphaltene is the main actor in the formation of sludge, and with the increase of asphaltene concentration from 5000 to 15000 ppm, the amount of sludge acidity has increased by 13%, also increasing the ratio of acid to the whole system has a significant effect on the amount of acidic sludge. Mohammadzadeh-Shirazi et al. (2019) [16] investigated the effect of acid concentration, ratio of acid to the whole system (AMR), type of oil and iron ion on the formation of acid sludge. The concentration of acid, the presence of ferric iron and the ratio of acid to the mixture were identified as the main factors affecting the amount of sludge [16]. The results showed that controlling the presence of iron ions, and adjusting and selecting the best acid concentration and ratio of acid to mixture, greatly reduces the possibility of emulsion and sludge formation without the presence of preventive additives (including anti-sludge, anti-emulsion and iron ion reducer). Mirkhoshhal et al. (2021) [17] investigated the effect of the type and concentration of acid on the formation of acid sludge and emulsion by injecting into a micromodel [17], and showed that increasing the concentration of live acid from 15 to 28% by weight caused 27.5% more permeability damage. It is due to the severe pore-bridging, while the acid consumed

does not lead to the precipitation of acid sludge. Sludge is formed by the precipitation of colloidal particles in crude oil, and then it was confirmed that the composition of acidic sludge is pregnant. It was found that the contact of acid with oil disrupts the natural electric charge of colloidal materials and this factor can be the reason for the precipitation of asphaltene particles[18]. In the contact between acid and oil, the acid neutralizes the negative charge on the surface of colloids. This neutralization happens by H_3O^+ ion or with the help of iron ion Fe^{3+} , Fe^{2+} , which is transferred by the acid during the operation, which causes the resins. The stabilizer can be separated from asphaltene. Rietjens et al. (1997) [19] found that when the stable micelles of asphaltene and resin are interrupted by contact with acid[19], the result will be asphaltene precipitation by two mechanisms, the dissolution of resins and the neutralization of the charge of asphaltenes by proton ions H^+ .

Results and Discussion

In order to investigate the effect of oil compounds on the phenomenon of sludge formation, the indices of asphaltene-resin ratio (A/R) and saturated-aromatic compounds (S/Ar) were used. Statistical analysis with the help of the developed artificial intelligence model has indicated the ability to predict with an accuracy of 90 % [20], Acid stimulation experimental tests were performed on Maroon oil field crude oil samples to quantify the amount of sludge formation [2], and sludge deposition potential by the parameters of iron ion concentration, mutual solvent, corrosion inhibitor, corrosion aid, suspension agent and surfactant, were sensitized. The results showed that with the increase in acid and iron ion concentration, the sludge formation potential increases. The acid concentration threshold for severe sludge formation is 17% for hydrochloric acid and the ratio of 12 to 3% (hydrochloric acid to hydrofluoric acid) for mud acid and iron ions increase sludge formation. Based on this, the acid-induced sludge formation threshold for maroon oil occurred at a concentration of 7500 ppm of iron ions, and the standard amount of all additives used in the mentioned study caused sludge formation.

There is always a basic question whether it is possible to control sludge production by adjusting operating parameters (instead of using additives). In most of the previous researches, the effect of acid concentration, iron ion and other additives on the formation of acid sludge deposits has been investigated, and the effect of other parameters such as AMR, temperature and oil properties on the formation of acid sludge deposits is not well known. Also, the important parameter of mixing speed as an operational adjustable parameter has not been studied so far. In this research, the parameters of mixing speed of oil and acid (as a representative of the rate of acid injection into the

formation), ratio of acid to the whole system (as a representative of the volume of acid injection into the formation), temperature and properties of crude oil (viscosity, index of colloidal instability and amount of asphaltene) on the phenomenon of acid sludge formation has been investigated. Also, in order to investigate the effect of oil viscosity on the amount of acid sludge formation, a number of experiments were conducted using synthetic oil prepared by diluting crude oil with toluene and heptane.

Conclusions

Adjusting the parameters of acid treatment (such as the rate and volume of acid injection) can be effective in reducing the formation of unwanted deposits of acid-induced sludge. Also, the characteristics of the oil and the tail of the reservoir have a serious effect on this phenomenon. The results of the investigation on three crude oil samples showed:

- 1- Increasing the mixing speed in the range of 500 to 1500 rpm has caused an increase of 1.2, 1.58 and 1.49 times the formation of acid sludge in A, B and C oil. In fact, with the increase in mixing speed, the contact surface of acid and oil emulsion droplets has increased and according to the mechanism, sludge formation has intensified. Therefore, in operating conditions, reducing the speed of acid injection reduces the risk of formation damage caused by sludge formation.
- 2- By changing the ratio of acid to oil (AMR) from 0.2 to 0.8, the formation of sludge deposits has increased by 1.27, 2.37 and 3 times, respectively.
- 3- Increasing the temperature from 30 to 85 °C also increased the amount of sludge deposition by 2.7, 1.57 and 1.84 times, respectively. Therefore, reservoirs with a higher temperature have a higher risk of sludge formation.
- 4- The properties of oil, including the amount of asphaltene, CII index and viscosity, affect the tendency to form sludge. Compared to B and C oils, oil A formed 6.1 and 37.7 times more sludge, respectively. The nature of oil, oil A with higher viscosity, as well as colloidal instability index (CII) and more asphaltene amount, formed more sludge, and in oil C, which has the lowest viscosity, CII and asphaltene amount, the least sludge was formed.
- 5- Investigating the viscosity parameter of the hydrocarbon phase alone by conducting tests on crude oil B and the synthetic oil obtained from it, showed that the reduction in viscosity caused a 1.68-fold reduction in the amount of sludge deposition.
- 6- The effect of the parameters in compatibility tests on synthetic oil showed that with a 4-fold increase in AMR, the amount of sludge increased 2.3 times. Also, increasing the mixing speed to 1000 rpm and temperature to 30 °C in synthetic oil has had an effect on the increase in sludge formation by 1.4 and 1.2 times, respectively.

References

1. Abbasi, A., & Malayeri, M. R. (2022). Stability of acid in crude oil emulsion based on interaction energies during well stimulation using HCl acid. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 212, 110317. doi.org/10.1016/j.petrol.2022.110317.
2. 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.
3. Akbarzadeh, K., Hammami, A., Kharrat, A., Zhang, D., Allenson, S., Creek, J., Kabir, S., Jamaluddin, A., Marshall, A.G., Rodgers, R.P. & Solbakken, T. (2007). Asphaltenes—problematic but rich in potential. *Oilfield review*, 19(2), 22-43.
4. Almehaideb, R. A. (2004). Asphaltene precipitation and deposition in the near wellbore region: a modeling approach. *Journal of petroleum Science and Engineering*, 42(2-4), 157-170. doi.org/10.1016/j.petrol.2003.12.008.
5. AlMubarak, T., AlKhalidi, M., AlMubarak, M., Rafie, M., Al-Ibrahim, H., & AlBokhari, N. (2015). Investigation of acid-induced emulsion and asphaltene precipitation in low permeability carbonate reservoirs. In *SPE Kingdom of Saudi Arabia Annual Technical Symposium and Exhibition* (pp. SPE-178034). SPE. doi.org/10.2118/178034-MS.
6. API, R., 42: "Laboratory Testing of Surface Active Agents for Well Stimulation, Section 1: Emulsion Tests for Characterization of Surface Active Agents in Acid, Brine or Oil. Section.
7. Ashoori, S., Sharifi, M., Masoumi, M., & Salehi, M. M. (2017). The relationship between SARA fractions and crude oil stability. *Egyptian Journal of Petroleum*, 26(1), 209-213. doi.org/10.1016/j.ejpe.2016.04.002.
8. Bancroft, W. D. (2002). The theory of emulsification, V. *The Journal of Physical Chemistry*, 17(6), 501-519. doi.org/10.1021/j150141a002.
9. Becker, J. R. (1997). *Crude oil waxes, emulsions, and asphaltenes*. Tulsa, OK: Pennwell Books.
10. Civan, F. (2023). *Reservoir formation damage: fundamentals, modeling, assessment, and mitigation*. Gulf Professional Publishing.
11. Ftgueroa-Ortiz, V., Cazares-Robles, F., & Fragachan, F. E. (1996, February). Controlling organic deposits and sludge in a severe hostile environment. In *SPE International Conference and Exhibition on Formation Damage Control* (pp. SPE-31124). SPE. doi.org/10.2118/31124-MS.
12. Garrouch, A. A., Malallah, A. H., & Al-Enizy, M. M. (2006, September). An empirical model for predicting crude sludging potential caused by acidizing. In *SPE Annual Technical Conference and Exhibition?* (pp. SPE-102129). SPE. doi.org/10.2118/102129-MS.
13. Houchin, L. R., & Hudson, L. M. (1986, February). The prediction, evaluation, and treatment of formation damage caused by organic deposition. In *SPE International Conference and Exhibition on Formation Damage Control* (pp. SPE-14818). SPE. doi.org/10.2118/14818-MS.
14. Kalthori, 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.
15. Shirazi, M. 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. doi.org/10.1016/j.petrol.2018.11.051.
16. 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.
17. 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.
18. Rietjens, M. (1997, June). Sense and non-sense about acid-induced sludge. In *SPE European Formation Damage Conference and Exhibition* (pp. SPE-38163). SPE. doi.org/10.2118/38163-MS.
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.