

مروری بر چالش‌ها و راهکارهای اسیدکاری ماتریسی با تمرکز بر تشکیل نامطلوب امولسیون و لجن در مخازن

، محمد رضا ملایری^{۱*} احمد عباسی^۱، میثم محمدزاده شیرازی^۲

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

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

m.mohammadzadeh@shirazu.ac.ir

چکیده

انگیزش مخزن با تزریق اسید به ناحیه نزدیک دهانه چاه برای حذف گرفتگی‌ها از محیط متخلخل و احیای توان تولید مخزن به کار گرفته می‌شود. با این حال، طراحی و اجرای ناصحیح آن منجر به آسیب‌های سازندی متعددی می‌گردد و حتی از دست رفتن کامل تولید چاه محتمل است. علی‌رغم اهمیت بالای این موضوع، مطالعات کافی پیرامون آسیب‌های سازندی ناشی از اسید نظیر تشکیل امولسیون پایدار اسید-نفت و لجن انجام نشده است و جنبه‌های مختلف آن با ابهاماتی همراه است. از این‌رو، با توجه به نیاز برخی از میادین نفتی ایران به اسیدکاری، ضرورت مرور پیشینه و منابع این موضوع بیش از پیش احساس می‌شود. در این پژوهش، مطالعه جامعی شامل شرح فرآیند اسیدکاری، عوامل مؤثر بر آن و بررسی راهکارهای پیشنهادی همراه با چالش‌های هر یک پرداخته شده است. بررسی منابع نشان می‌دهد که پدیده تشکیل لجن بیش از امولسیون پایدار اسید-نفت مورد توجه بوده است. به علاوه، عمده مطالعات حوزه امولسیون به امولسیون‌های آب-نفت مربوط بوده است که علی‌رغم مشترک بودن دانش آن، تفاوت‌های بسیاری با امولسیون اسید-نفت به دلیل برهم‌کنش‌های پیچیده و عوامل مختلف اثرگذار دارد. به همین دلیل، آزمایش‌های سازگاری اسید-نفت بسیار حائز اهمیت هستند و اگر به‌درستی طراحی و اجرا شوند، می‌توانند در انجام مؤثرتر عملیات اسیدکاری میادین نفتی یاری دهنده باشند. رویکرد افزایش محور به‌عنوان رایج‌ترین راه کار، از یک سو هزینه قابل توجهی را در پی دارد و از طرف دیگر، ناسازگاری افزایش‌ها با اسید، نفت یا سنگ مخزن می‌تواند بازدهی عملیات را تحت تأثیر قرار دهد. توجه به خصوصیات نفت اهمیت ویژه‌ای دارد به گونه‌ای که شرایط بهینه اسیدکاری در یک بخش از سازند حتی برای بخش دیگری از همان سازند می‌تواند نامطلوب باشد. سرانجام، مطالعات تکمیلی به‌ویژه پیرامون روش‌های نوین اسیدکاری، نقش ذرات جامد سازندی، شوری و حضور انواع یون‌ها، فشار و خصوصیات نفت در بازدهی اسیدکاری هم‌چنان مورد نیاز است.

واژگان کلیدی: انگیزش با اسید، امولسیون، لجن، نفت خام، آسیب سازندی، افزایش‌های شیمیایی.

* مسئول مکاتبات

آدرس الکترونیکی m.mohammadzadeh@shirazu.ac.ir

۱- مقدمه

هر سازوکاری (مکانیزم) که منجر به کاهش تراوایی نسبی یا واقعی سازند برای نفت یا گاز، و مانع جریان یافتن و تولید آن در اطراف ستون چاه شود، به عنوان یک آسیب سازندی^۱ شناخته می شود (Garrouch et al., 2006). آسیب های سازندی به دو دسته کلی تقسیم می شوند (عزیزی و عزیزی، ۱۴۰۰: ۱) آسیب سازندی طبیعی که ناشی از تولید مخزن است، و ۲) آسیب سازندی القایی که در پی عملیاتی رخ می دهد که بر روی چاه انجام می گیرد نظیر حفاری، تعمیر، تکمیل، انگیزش چاه و تزریق سیالات مختلف به درون آن. آسیب های سازندی ناشی از اسیدکاری در دسته دوم قرار می گیرد که می تواند تشکیل امولسیون پایدار اسید-نفت و نیز لجن اسیدی به همراه ترسیب محصولات واکنش اسید با مواد مختلف در سازند باشد که در ادامه معرفی خواهند شد.

۱-۱- امولسیون و تشکیل آن در صنایع نفت و گاز

یک سیستم متشکل از مایعات امتزاج ناپذیر پراکنده در هم، شامل آب یا یک فاز آبی و یک فاز آلی یا هیدروکربنی، امولسیون در نظر گرفته می شود (Leal-Calderon et al., 2007; Schramm, 1992; Sjöblom, 2001). در چنین سیستمی، هرچه مقاومت قطرات پراکنده شده در مقابل به هم پیوستن و تشکیل فاز یکپارچه اولیه بیشتر باشد، امولسیون پایداری بیشتری تشکیل شده است (Chen & Tao, 2005). در بخش های مختلف صنایع نفت و گاز، تشکیل امولسیون آب در نفت مرسوم است که در بین کارکنان این صنایع به chocolate mousse شهرت دارد (Fingas, 1995). تشکیل امولسیون ممکن است در دریا به دلیل نشت نفت صورت بگیرد، در اثر تولید آب بیشتر همراه نفت ناشی از نزدیک شدن به پایان عمر تولید مخزن و امولسیون سازی در خطوط لوله اتفاق بیفتد و نیز در پی عملیات انگیزش شیمیایی چاه توسط اسید با هدف رفع گرفتگی های ناحیه نزدیک دهانه چاه رخ دهد (Fingas et al., 1993; Fingas & Fieldhouse, 2003; Lim et al., 2015).

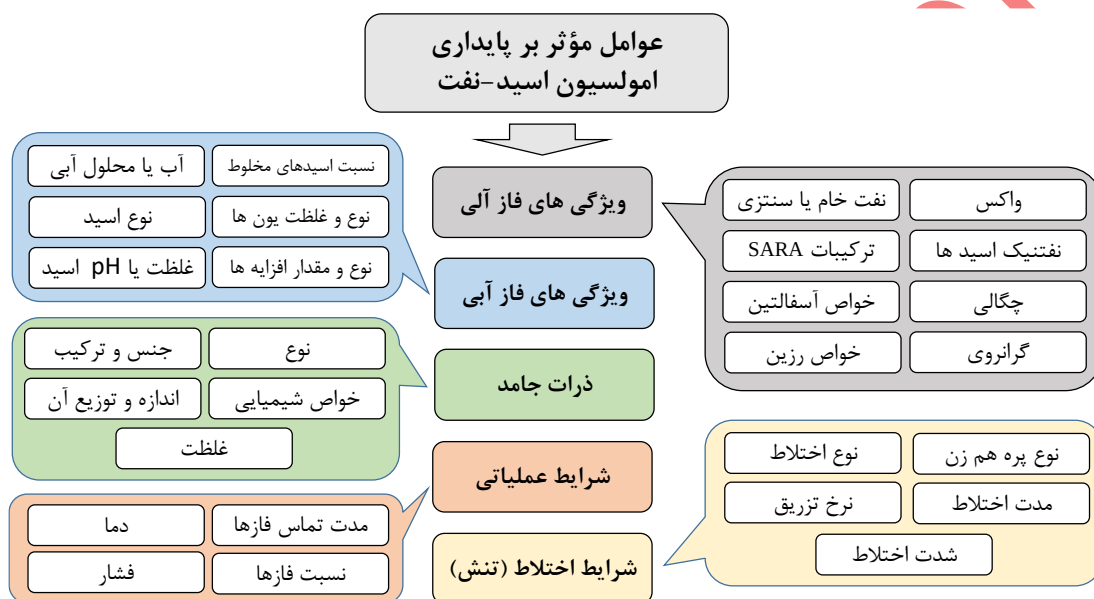
طبق گزارش ها، اولین عملیات انگیزش چاه های نفت حدود ۱۳۰ سال پیش در ایالت پنسیلوانیا در آمریکا انجام گرفت (حدادی و مؤمنی میانایی، ۱۳۹۴). در سال ۱۸۹۵، اولین اسیدکاری به منظور افزایش دبی تولید در یکی از چاه های حفر شده در مخازن کربناته Crosley Farm در ایالت اوهایو در آمریکا توسط Herman Frasch و Van Dyke، موفقیت آمیز گزارش شد (حسین زاده هلاله و چنگلویی، ۱۳۹۵) اما خوردگی تجهیزات ناشی از اسیدهای HCl و H_2SO_4 باعث شد که این روش کنار گذاشته شود (Coulter et al., 1987). در طی دوران جنگ جهانی دوم، دانش اسیدکاری توسعه داده شد (Schechter, 1992) و بین سال های ۱۹۲۵ تا ۱۹۳۰ از HCl در میدان Glenpool استفاده شد (بصیر و شهبازی، ۱۳۹۶). در همین مدت، اسیدکاری به شیوه مدرن توسط شرکت های نفتی Dow Chemical و Pure Drill در مخازن اوکلاهاما شروع شد و به دنبال آن، شرکت هایی مانند Halliburton و Dowel در همین راستا تأسیس شدند (Ratnakar et al., 2013).

۲- امولسیون اسید-نفت و عوامل مؤثر بر آن

بر اساس مطالعات و پژوهش های گسترده پیرامون پایداری امولسیون ها، که امولسیون اسید-نفت نیز یکی از زیر مجموعه های آن محسوب می شود، می توان عوامل اثرگذار را به صورت نمودار شکل ۱ دسته بندی نمود. در یکی از مطالعات اخیر با به کار گیری

¹ Formation damage

ابزار هوش مصنوعی، استفاده از ۲۴۹ داده مربوط به ۱۱ نمونه نفت خام و مدل سازی توسط یادگیری ماشین، ارتباط و اثرگذاری این عوامل بر پایداری امولسیون اسید-نفت بررسی شد (Shakouri & Mohammadzadeh-Shirazi, 2024). نتیجه این پژوهش نشان داد که بر اساس داده های مورد استفاده، گرانروی نفت، یون فریک، افزایش های شیمیایی ضد امولسیون و غلظت اسید از مهم ترین عوامل مؤثر بر پایداری امولسیون هستند. از در ادامه، برخی از عوامل مهم تر که اثرگذاری آن ها در حوزه نفت تجربه شده است، معرفی می شوند.



شکل ۱ - عوامل مؤثر بر پایداری انواع امولسیون ها در آزمایشگاه و میداند نفتی

۲-۱- نفت خام و مواد فعال سطحی طبیعی موجود در آن

در میان ترکیبات موجود در نفت، موادی با قطبیت و فعالیت سطحی بیشتر وجود دارند که در شرایط ویژه ای می توانند امولسیون های نفتی و به طور خاص، امولسیون اسید-نفت را پایدار کنند. این ترکیبات که به عنوان مواد فعال سطحی طبیعی^۱ نفت شناخته شده اند شامل آسفالتین، رزین، کریستال های واکس و نفتنیک اسیدها می باشند (Yang et al., 2014). به طور خلاصه، بخشی از نفت خام که در آروماتیک های مانند تولوئن یا زائیلن حل می شود ولی در پارافین های راست زنجیر نظیر هپتان نامحلول است، آسفالتین نامیده می شود (Yarranton et al., 2000). از طرف دیگر، رزین، سنگین ترین و قطبی ترین بخش مالتن^۲ (نفت بدون آسفالتین) است که در ساختار خود هترو اتم (اکسیژن، نیتروژن و سولفور) دارد ولی فاقد هسته فلزی است (Speight, 2004). واکس^۳ شامل ترکیبات بلند زنجیر آلیفاتیک موجود در نفت است (Fingas, 1995). ترکیبات با زنجیره کربنی بین ۱۰ تا

¹ Natural surfactant

² Maltene

³ Wax

۵۰ کربن و دارای حلقه‌های متراکم اشباع که گروه‌های کربوکسیلیک اسید از طریق زنجیرهای جانبی کوتاه به این حلقه متصل شده‌اند، تحت عنوان نفتنیک اسید شناخته می‌شوند (Brient et al., 1995).

مشخص شده است که نفت‌های سنگین به‌طور معمول حاوی ترکیبات اسیدی بیشتری نسبت به نفت خام‌های پارافینی هستند (Brient et al., 1995). با در نظر گرفتن چگالی و محتوی آسفالتین نفت خام، تمایل به تشکیل امولسیون فیلم سخت و لجن به این صورت دسته‌بندی شده است که نفت‌ها با درجه API بزرگ‌تر از ۲۷ و مقدار آسفالتین کمتر از ۳ درصد جرمی تمایل به تشکیل لجن اسیدی دارند درحالی‌که نفت‌های با درجه API کمتر از ۲۲ و محتوی آسفالتین بیش از ۴ درصد جرمی، امولسیون فیلم سخت تشکیل می‌دهند و لجن در این موارد ایجاد نمی‌شود (Houchin et al., 1990). این درحالی است که بر خلاف گزارش‌های پیشین، تشکیل امولسیون پایدار و لجن اسیدی به‌طور هم‌زمان برای چندین نمونه نفت ایرانی در آزمایش‌های سازگاری مشاهده شد (Abbasi et al., 2024; Abbasi et al., 2023a; Abbasi et al., 2023b; Mohammadzadeh-Shirazi et al., 2019). بر اساس پژوهش‌های پیشین، نفت خام حاوی آسفالتین با تمایل بیشتر به ترسیب، محتمل‌ترین گزینه از منظر سینتیکی برای تشکیل امولسیون پایدار است (Kokal & Al-Dokhi, 2008). نتایج آزمایش‌های سازگاری اسید-نفت سنتزی با استفاده از دو نمونه آسفالتین استخراج یافته از نفت‌های ایرانی تایید کرد که نمونه آسفالتین حاوی گروه‌های قلیایی بیشتر و شاخه‌های آلیفاتیک کمتر، حساسیت شدیدتری در برابر اسید از خود نشان می‌دهد و امولسیون پایداری ایجاد می‌کند (Daghighi-Rouchi et al., 2025). طبق مطالعات سینتیکی، یکی از مکانیزم‌های پایدار کننده امولسیون این است که رسوب‌های آسفالتین ضمن تشکیل فیلم سخت در اطراف قطرات پراکنده، با ایجاد ممانعت فضایی^۱ برای نزدیک شدن قطرات، مانع از به هم پیوستن آن‌ها می‌شوند (Velayati & Nouri, 2021). ضخامت این لایه برای سیستم امولسیون آب و نفت در برخی مقالات بین ۵۰ تا ۹۰ نانومتر گزارش شده است (Tchoukov et al., 2014).

در بین مواد فعال سطحی طبیعی نفت، آسفالتین به دلیل داشتن زنجیرهای آلیفاتیک، حلقه‌های متراکم آروماتیکی (هسته آروماتیکی)، کمپلکس‌های آلی فلزی و هترواتم‌های مختلف، مهم‌ترین عامل پایداری امولسیون‌های نفتی معرفی شده است (Rocha et al., 2018; Spiecker & Kilpatrick, 2004). بر اساس پژوهش‌ها، آسفالتین با پایداری کلئیدی بیشتر در توده نفت، فعالیت سطحی کمتری از خود نشان می‌دهد و امولسیون با پایداری ضعیف‌تری را نتیجه می‌دهد (Alves et al., 2022). از طرف دیگر، آسفالتین و رزین با مولکول‌های کوچک‌تر، فعالیت سطحی بیشتری دارند (Alves et al., 2022). گروهی از پژوهشگران با جداسازی بخش قطبی نفت، شامل آسفالتین، نشان دادند که نمونه‌های نفت مورد بررسی باقی مانده، توانایی تشکیل امولسیون پایدار را با آب ندارند (Ebeltoft et al., 1992; Sjöblom et al., 1990, 1992; Urdahl et al., 1992). بر اساس نتایج آزمایشگاهی، لایه پایدارکننده امولسیون که به‌طور عمده توسط آسفالتین در سطح قطرات تشکیل می‌شود، در pH اسیدی بسیار قوی است ولی در pH خنثی و قلیایی، ضعیف و نرم است (Mohammed & Maan, 2016). این موضوع برای رزین‌ها کاملاً بر عکس گزارش شده است. رزین‌ها که قطبیت کمتری نسبت به آسفالتین دارند، مشارکت کمتری در استحکام لایه مشترک روی قطرات امولسیون و پایداری آن دارند (Liu et al., 2019). این موضوع از طریق مقایسه جدایش فازهای تشکیل دهنده امولسیون اسید-نفت با استفاده از چهار نمونه نفت خام و مالتن آن‌ها تأیید شد به‌طوری‌که پایداری امولسیون‌های تهیه شده از نمونه‌های مالتن، به‌ویژه برای امولسیونی که با استفاده از نفت خام، پایداری شدیدی داشت، به میزان محسوسی کاهش یافت (عباسی، ۱۴۰۱). آن‌چه از مطالعات پیشین استنباط می‌شود این است که رزین با کمک به انحلال بهتر آسفالتین در فاز آلی و جایگزین کردن خود به جای آسفالتین‌هایی که جذب سطح مشترک فازهای امولسیون شده‌اند، پایداری امولسیون را کاهش می‌دهد.

¹ Steric repulsion

(Førdedal et al., 1996; Liu et al., 2019). در مورد عملکرد واکس در پایدارسازی امولسیون می‌توان گفت که از یک سو، تشکیل کریستال‌های واکس در سطح مشترک باعث شکل‌گیری لایه پایدار کننده امولسیون می‌شود و از سوی دیگر، تشکیل شبکه‌های سه بعدی از کریستال‌های واکس درون توده نفت منجر به ژلی و سخت‌تر شدن ساختار امولسیون می‌شود (Haj-shafiei et al., 2013; Rousseau & Hodge, 2005; Szumala & Luty, 2016). قطراتی که توسط کریستال‌های واکس پوشش داده شده‌اند نیز می‌توانند در رشد این شبکه سه بعدی مشارکت نمایند.

ترکیبات اسیدی نفت که در شاخص عدد اسیدی کل^۱ مشخص می‌شوند، در پایدارسازی امولسیون‌های آب-نفت نقش مهمی دارند زیرا انرژی برهم‌کنش آسفالتین‌ها در محیط اسیدی نفت افزایش می‌یابد (Cisneros-Dévara et al., 2019). اما این ترکیبات اسیدی نفت در تماس با یک فاز اسیدی خارجی نظیر هیدروکلریک اسید، فعالیت خود را از دست خواهند داد زیرا یون‌های فاز اسید تمایل زیادی به برهم‌کنش و انجام واکنش با گونه‌های قلیایی نفت دارند و انتظار نمی‌رود که واکنش خاصی میان آن‌ها با ترکیبات ضعیف اسیدی موجود در نفت، به‌ویژه در pH پایین، رخ دهد. صحت این موضوع در تحقیقات اخیر نیز اثبات شده است که در مورد امولسیون‌های اسید-نفت، شاخص عدد بازی کل^۲ اهمیت بیشتری دارد و ارتباط معنا داری میان شاخص عدد اسیدی نفت و پایداری امولسیون تشخیص داده نشد (Abbasi & Malayeri, 2023). همچنین، به‌شبه آزمایشگاهی مشخص شده است که نفت خام با عدد بازی کل، شاخص ناپایداری کلوئیدی^۳ و نسبت آسفالتین به رزین بیشتر، و آروماتیسیته کمتر، تمایل بیشتری به تشکیل امولسیون پایدار اسید مصرف شده^۴-نفت دارد (Abbasi et al., 2023a).

در حالت کلی، تماس فاز آلی دارای آسفالتین با یک فاز اسیدی باعث می‌شود که نانو کلوخه‌های آسفالتین دچار قطبیت بیشتر شوند و انتقال جرم آن‌ها به سمت سطح مشترک و در نتیجه، پایداری امولسیون افزایش یابد (Kazemzadeh et al., 2019). بر اساس پژوهش‌ها، عدد بازی نفت به‌طور مستقیم به مقدار آسفالتین و رزین موجود در نفت ارتباط پیدا می‌کند به‌طوری‌که افزودن هیدروکلریک اسید به ۹ نمونه نفت خام نشان داد که نفت‌های سبک‌تر با عدد بازی بالاتر، امولسیون شدیدتری در این شرایط تشکیل می‌دهند (Subramanian et al., 2017). گزارش شده است که عدد اسیدی نفت ناشی از رزین و عدد بازی آن در نتیجه خصوصیات آسفالتین است (Subramanian et al., 2017). در صورت عدم توازن میان گروه‌های اسیدی و قلیایی موجود در نفت، حرکت عوامل فعال سطحی به‌طرف سطح مشترک صورت می‌گیرد و پایداری امولسیون را تقویت می‌کند. پس آنالیز اولیه نفت از نظر مقادیر آسفالتین و رزین (آنالیز SARA^۵) و نیز عدد قلیایی نفت می‌تواند درک اولیه‌ای به مهندسان بهره‌برداری برای تصمیم‌گیری در مورد چگونگی اجرای عملیات اسیدکاری بدهد.

۲-۲- نوع و غلظت اسید

نتایج آزمایش‌های سازگاری هیدروکلریک اسید و نفت خام نشان داده است که نوع و قدرت اسید از یک سو و حضور یون‌های فریک در محلول اسید از سوی دیگر، با افزایش درجه ترسیب یافتن آسفالتین موجود در نمونه نفت، زمینه افزایش پایداری امولسیون را تشدید می‌کند (Al-Mubarak et al., 2015). در این پدیده، مایسل‌های آسفالتین احاطه شده با رزین پس از تماس

¹ Total Acid Number (TAN)

² Total Base Number (TBN)

³ Colloidal Instability Index (CII)

⁴ Spent acid

⁵ Saturate, Aromatic, Resin and Asphaltene

⁶ Micelle

با محلول اسید شکسته می‌شوند و مکانیزم‌های انحلال رزین و خنثی شدن بخش‌های بازی آسفالتین توسط یون‌های اسید، سرانجام منجر به ترسیب آسفالتین به صورت لخته‌هایی نسبتاً مستحکم در سطح مشترک فازهای تشکیل دهنده امولسیون می‌گردد و از این طریق، پایداری نامطلوب امولسیون همراه با لجن خمیری و شبه-جامد ایجاد می‌شود (Moore et al., 1965; Strassner, 1968). به‌طور تئوری و از طریق انجام محاسبات انرژی‌های برهم‌کنش میان قطرات فاز اسیدی پراکنده شده در یک نمونه نفت خام، ثابت شد که انرژی دافعه‌ای میان قطرات امولسیون هیدروکلریک اسید در نفت وجود دارد که امولسیون را پایدارتر می‌کند و در حضور اسید غلیظ‌تر، این دافعه و پایداری ناشی از آن افزایش می‌یابد (Abbasi & Malayeri, 2022). گزارش شده است که امولسیون‌های به‌وجود آمده از اسید مصرف شده نسبت به اسید زنده^۱ دارای پایداری بیشتری هستند (Al-Mubarak et al., 2015).

علاوه بر هیدروکلریک اسید، اسیدهای دیگری نیز برای بهبود شرایط اسیدکاری و افزایش بازدهی آن مورد استفاده قرار می‌گیرند. حضور هیدروفلوئوریک اسید در ترکیب با HCl (اسید گل^۲)، منجر به حمله به سیلیکا و سیلیکات‌ها می‌شود که استفاده از این اسید را برای سازندهای ماسه‌سنگی مناسب‌تر می‌کند (عزیزی و عزیزی، ۱۴۰۰). در دماهای بالا که ناسازگاری میان HCl با سنگ مخزن بیشتر می‌شود، استفاده از اسیدهای آلی نظیر فرمیک و استیک اسید پیشنهاد شده است (شیخی بوجانی و همکاران، ۱۴۰۰). ترکیب‌های مختلفی از اسیدهای آلی و معدنی بر اساس نیاز در عملیات اسیدکاری استفاده می‌شود شامل هیدروکلریک اسید-استیک اسید، هیدروکلریک اسید-فرمیک اسید و فرمیک اسید-هیدروفلوئوریک اسید (حیدری و همکاران، ۱۳۹۹). قابلیت جدا شدن یون هیدروژن از اسید اولیه و رها شدن در محیط، تعیین کننده قدرت اسید است و ثابت تفکیک یونی (K) با توجه به واکنش تعادلی (۱) و رابطه (۲) به این منظور معرفی و در جدول ۱ برای برخی اسیدها ارائه شده است.



$$K = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \quad (۲)$$

جدول ۱ - ثابت تفکیک برخی از اسیدهای معدنی و آلی (بصیر و شهبازی، ۱۳۹۶)

نام اسید	ثابت تفکیک یونی اسید
هیدروکلریک اسید	$10 <$
کلرواستیک اسید	1.5×10^{-3}
فرمیک اسید	2.0×10^{-4}
استیک اسید	1.8×10^{-5}
پروپیونیک اسید	1.3×10^{-5}

آنیدرید استیک اسید ($C_4H_6O_3$) خصوصیات مشابه استیک اسید دارد ولی برای آب و هوای سرد (کمتر از $2^\circ F$) مناسب است و از طرف دیگر، به حجم کمتری از آن نسبت به استیک اسید نیاز است (Guo et al., 2007). سیتریک اسید^۳ ($C_6H_8O_7$)

^۱ Live acid

^۲ Mud acid

^۳ Citric acid

که اسید آلی دانه سفید است، با هدف ممانعت از رسوب یافتن آهن در HCl مصرف شده استفاده می‌شود، کاربرد انفرادی ندارد و با توجه به مقدار آهن، به اسید اصلی اضافه می‌شود (Podoprigrora et al., 2019; Zhao et al., 2020; عزیزی و عزیزی، ۱۴۰۰). سولفامیک اسید^۱ (HSO_3NH_2) نسبت به HCl گران‌تر است و با توجه به تجزیه شدن آن در دمای بالا و از دست دادن خواص خود، برای دمای کمتر از 160°F کاربرد دارد (Alhamad et al., 2020). اسیدهای کریستالی یا پودری^۲، ضعیف هستند و حمل و نقل آن‌ها به دلیل پودری بودن، آسان است و حلالیت بالایی در آب دارند. به دلیل تجزیه حرارتی، استفاده از این اسیدها در دمای بیش از 160°F مناسب نیست (Haney & Cuthill, 1997). در مواردی که هدف، افزایش عمق نفوذ اسید تزریقی در سازند و کنترل واکنش شدید HCl با سنگ است، از اسیدهای هیبریدی^۳، امولسیون^۴ و کند کار^۵ استفاده می‌شود که در بخش‌های آتی به تفصیل معرفی شده‌اند.

۲-۳- یون فریک

با این‌که محتوی یون فریک (Fe^{3+}) در اسیدهای اولیه مورد استفاده در عملیات اسیدکاری کمتر از ۵ ppm است، مقادیر بین ۴۶۹ تا ۳۵۴۰ ppm در دهانه چاه اندازه‌گیری شده است و حتی با عملیات pre-treatment tubing washing نیز محدوده غلظتی ۱۰۰۰ تا ۲۰۰۰ ppm گزارش شده است (Coulter & Gougler, 1984). نتایج مطالعات پیرامون نقش یون فریک در پایدارسازی امولسیون‌های اسید-نفت نشان داده است که ترکیبات کمپلکس آلی فلزی پایداری از کاتیون‌های فریک و گروه‌های قطبی آسفالتین موجود در نفت تشکیل شدند (Ganeeva et al., 2020). با مطالعه دقیق‌تر سطح مشترک فازهای اسید و نفت، مشخص شد که آسفالتین‌های دارای مقادیر زیادی از هترو اتم‌های اکسیژن و سولفور به همراه فلزات در این بخش غنی شده‌اند درحالی‌که رزین وجود نداشت. لازم به ذکر است که غلظت ۱۰۰ ppm یون فریک به عنوان آستانه پایدار شدن امولسیون و تشکیل لجن تشخیص داده شده است (Al-Mubarak et al., 2015). این در حالی است که نتایج آزمایش‌های سازگاری هیدروکلریک اسید با سه نمونه نفت خام ایرانی نشان داد که آستانه تشکیل امولسیون اسید-نفت و شدت یافتن پایداری آن برای نمونه با شاخص ناپایداری کلئیدی پایین‌تر (۱/۰۶)، ۱۵۰۰ ppm غلظت یون فریک و برای نمونه‌های با شاخص ناپایداری کلئیدی بالاتر (۱/۴۶) و (۱/۴۲)، ۵۰۰ ppm تشخیص داده شد (عباسی و همکاران، ۱۴۰۱).

در مورد نقش یون فریک در تشکیل لایه لجنی و پایدار کننده امولسیون اسید-نفت به دو رویکرد اشاره شده است (Badger, 1961; Dwyer & Mellor, 1964): (۱) یون آهن پس از انتقال یافتن از اسید به درون توده نفت، قابلیت خنثی‌سازی بار الکتریکی برخی از ترکیبات موجود در نفت نظیر پورفیرین، پیرول و پیریدین و احتمالاً گروه‌های عاملی هیدروکسیل فنولی را از طریق برقراری پیوند شیمیایی دارد و منجر به تشکیل لجن می‌شود. (۲) کمپلکس‌های فریک در شرایط محیط اسیدی می‌توانند در نقش کاتالیزگر برای واکنش‌های پلیمریزاسیون اکسایشی پیرول‌ها و ایندول‌ها عمل کنند. در یکی از پژوهش‌ها اشاره شده است که عمده مشکلات لجن در نفت‌ها به حساسیت آن‌ها به یون فریک باز می‌گردد زیرا در حین اسیدکاری دچار پلیمریزاسیون می‌شوند و برای جلوگیری از این موضوع می‌بایست طراحی مناسبی در مورد افزایش‌های ضد لجن صورت بگیرد (Jacobs, 1989).

¹ Sulfamic acid

² Powdered acid

³ Hybrid/mixed acid

⁴ Emulsified acid

⁵ Retarder acid

طبق گزارش‌ها، انتقال یافتن اسیدهای لوویس به‌درون توده نفت در تشکیل لجن بسیار مهم است پس انحلال نسبتاً بالای کمپلکس فریک کلراید در نفت در شرایط اسیدی منجر به تشدید لجن می‌شود (Rietjens, 1997). البته تئوری پلیمریزاسیون در مکانیزم تشکیل لجن توسط برخی محققان رد شده است و تئوری لخته شدن^۱ را محکم‌تر می‌دانند زیرا لجن را به‌صورت لخته‌هایی متشکل از ترکیبات پروتونه شده نفت خام در نظر می‌گیرند (Rietjens & Nieuwpoort, 1999). پس از آن، تشکیل لجن بر اساس تئوری لخته شدن توسط انجام آزمایش‌هایی به اثبات رسید (Rietjens & Nieuwpoort, 2001). در ادامه، به وجود ارتباط میان مقدار لجن تشکیل شده با اسیدیته فاز آبی و عدد بازی نفت اشاره شد (Rietjens & van Haasterecht, 2003). از طرف دیگر، وجود ارتباط معنادار مقدار لجن تشکیل شده با غلظت آسفالتین و رزین در نفت، عدد بازی نفت و مقدار یون فریک در اسید گزارش شد و کارآیی یک سیستم حلال متشکل از حلال‌های آلی نظیر زائیلن و ایزوپروپیل الکل یا EGMBE در حل نمودن لجن تشکیل شده اثبات شد (Wong et al., 1997).

۲-۴- دما و فشار

مطالعات نشان داده است که دمای محیط کاملاً بر راندمان اسیدکاری برای حذف آسیب‌سازندگی موجود اثر می‌گذارد و سینتیک واکنش‌های اسید با مواد معدنی موجود در سنگ مخزن بسیار به دما حساس است (Medeiros Jr & Trevisan, 2006). در دمای بالا، واکنش میان HCl با سنگ مخزن با سرعت بیشتری رخ می‌دهد (Schechter, 1992; Williams et al., 1979) درحالی‌که واکنش اسید با سنگ کربناته گرمازا است و در این حالت انتظار می‌رود که دما باعث کنترل سرعت واکنش شود (عزیزی و عزیزی، ۱۴۰۰). گزارش شده است که تا دمای حدود ۲۵۰ °F، سرعت واکنش کلسیت با HCl نسبت به دولومیت حدود ۱۰ برابر بیشتر است و این اختلاف سرعت با افزایش دما، کاهش می‌یابد تا جایی که در دمای ۳۵۰ °F، سرعت واکنش هر دو یکسان می‌شود (پایدار و منطقیان، ۱۴۰۰). از طرفی اثر تشدید کننده دما بر ترسیب آهن در سنگ مخزن گزارش شده است (Assem et al., 2019).

در مورد اثر فشار بر عملیات اسیدکاری، پیچیدگی بیشتری وجود دارد. تولید گاز کربن دی‌اکسید در واکنش سنگ‌های کربناته با اسید منجر به ایجاد تلاطم می‌شود که تماس میان یون‌های هیدروژن آزاد شده از اسید را با سنگ آهک افزایش می‌دهد و انتظار می‌رود که فشار کمتر باعث واکنش شدیدتر شود ولی ادامه یافتن واکنش باید با در نظر گرفتن تعادل شیمیایی بررسی شود (عزیزی و عزیزی، ۱۴۰۰؛ Fogang et al., 2020). از طرف دیگر، دما و فشار می‌توانند بر پراکندگی کلوئیدی آسفالتین در نفت و ناپایداری بیشتر آن که زمینه‌ساز تشکیل رسوبات آسفالتینی است، اثر نامطلوب بگذارد (Hirschberg et al., 1984).

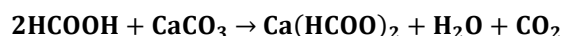
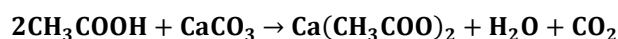
۲-۵- جنس سازند

خصوصیات سازند نظیر نوع و جنس سنگ مخزن، تخلخل و اندازه حفرات آن و برخی ویژگی‌های دیگر در عملیات اسیدکاری نقش مهمی دارند (Leong & Ben Mahmud, 2019). بر اساس نتایج آزمایشگاهی، رسوب آهن به‌مقدار قابل‌توجهی در سطح مغزه و سطوح داخلی حفره‌ها که محل تماس اسید و سنگ بوده است، شدیدتر تشخیص داده شده است (Assem et al., 2019).

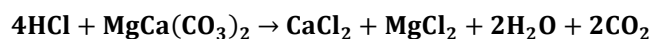
¹ Aggregation

سازندهای کربناته عمدتاً از کلسیت و دولومیت و سازندهای ماسه‌سنگی، از سیلیکات و کوارتز بالا تشکیل شده‌اند. وجود درصد پائینی از سیلیس در سازند کربناته در یکی از مخازن جنوب ایران به‌صورت رگه‌هایی در کلسیت به‌عنوان یکی از عوامل بازدهی پایین عملیات اسیدکاری معرفی شده است و در این مورد، بر لزوم حضور HF همراه با HCl تأکید شده است (زویداویان‌پور و همکاران، ۱۳۸۹). جنس سنگ به‌طور خاص بر واکنش‌های میان سنگ و اسید و محصولات آن اثر می‌گذارد که در زیر، برخی از این واکنش‌ها ارائه شده است (دودمان کوشکی و امام‌زاده، ۱۳۹۸؛ خامه‌چی و همکاران، ۱۳۹۲؛ سنندجی و همکاران، ۱۳۹۹؛ Migahed et al., 2016).

واکنش‌های مربوط به کلسیت با اسیدهای مختلف:



واکنش‌های مربوط به دولومیت با اسیدهای مختلف:



واکنش سیدریت^۱ با HCl:



۳- لجن اسیدی و عوامل مؤثر بر آن

لجن را می‌توان یک امولسیون بسیار پیچیده از هیدروکربن‌های متنوع، آب، فلزات سنگین و ذرات جامد در نظر گرفت. در حقیقت، لجن از آسفالتین، رزین، پارافین‌ها و سایر هیدروکربن‌های با وزن مولکولی متفاوت موجود در نفت خام نشأت می‌گیرد و این مواد با انجام واکنش‌های بسیار گوناگونی پس از تماس یافتن با اسید تزریق شده، رسوب می‌کنند و فاز جامدی به‌نام لجن را ایجاد می‌کنند (Bourdarot, 1998). با این حال، لجن را باید متفاوت از رسوب مرسوم و متداول آسفالتین در نظر گرفت (Garrouch et al., 2006) که این تفاوت‌ها در شکل گرفتن در اثر برهم‌کنش‌های فیزیکی یا شیمیایی و انحلال مجدد قابل تشخیص است (Houchin et al., 1990).

تشکیل شدن لجن اسیدی در سطح مشترک فازهای اسید و نفت از طریق انجام آزمایش‌های دینامیک در محیط میکرومدل شیشه‌ای و نیز بررسی میکروسکوپی برهم‌کنش‌های میان یک قطره اسید در تماس با نفت روی تیغه شیشه‌ای میکروسکوپی گزارش شده است (Mirkhoshhal et al., 2021). بر اساس نتایج به‌دست آمده، اسید مصرفی تهیه شده قادر به تشکیل لجن نبود درحالی‌که حضور یون‌های آهن بر شدت تشکیل لجن افزود. هم‌چنین، تشکیل بیشتر لجن در محیط میکرومدل، در نواحی گلوگاهی مسیر تزریق اسید مشاهده شد. در این پژوهش، اثرگذاری قابل توجه نوع و غلظت اسید بر تشکیل لجن تأیید شد.

¹ Siderite

پدیده تشکیل لجن وابسته به نوع، ترکیبات تشکیل دهنده نفت و خصوصیات آن می باشد. بررسی های آزمایشگاهی پیرامون نفت های سنتزی متشکل از آسفالتین و نسبت های مختلف تولوئن به هپتان نشان داد که نمونه پارافینی (درصد بیشتر هپتان) تمایل بیشتری به تشکیل لجن اسیدی داشتند (Kalhori et al., 2022). این موضوع به خاصیت انحلال پذیری موکول های آسفالتین در آروماتیک ها (نظیر تولوئن) و ترسیب پذیری در پارافین ها یا هیدروکربن های اشباع (نظیر هپتان) باز می گردد. به بیان دیگر، با افزایش نسبت هپتان به تولوئن در نفت سنتزی، تمایل مولکول های آسفالتین به خروج از محیط نفت سنتزی و بر هم کنش با یون های اسید و در نتیجه، احتمال تشکیل لجن اسیدی افزایش می یابد. به منظور یافتن ارتباط میان احتمال تشکیل لجن اسیدی و نوع نفت خام (بر اساس نسبت های آسفالتین به رزین و ترکیبات اشباع به آروماتیک) تشکیل دهنده نفت، یک مدل هوش مصنوعی به همراه بانک داده ای از نتایج آزمایشگاهی سازگاری اسید و شش نمونه نفت خام به کار گرفته شد (Pourakaberian et al., 2021). خطای پیش بینی های حاصل از این مدل برای محلول هیدروکلریک اسید ۱۵ درصد وزنی بدون هیچ گونه افزایه شیمیایی در حدود ۱۰ درصد گزارش شده است که نشان دهنده قابلیت پیش بینی تشکیل لجن توسط هوش مصنوعی است در حالی که نتایج به دست آمده قابل تعمیم به محلول های اسیدی و نمونه های نفت خام متفاوت نبود. استفاده از مدل های یادگیری ماشین برای تعیین درجه اهمیت و اثر گذاری عوامل مختلف بر تشکیل لجن اسیدی با استفاده از ۱۹۹ مجموعه داده آزمایشگاهی مربوط به هفت نمونه نفت مختلف نشان داد که به ترتیب نزولی، غلظت یون فریک، عامل ضد امولسیون، عامل کاهنده یون فریک، عامل ضد لجن، گرانروی نفت، غلظت اسید، کسر حجمی اسید در امولسیون، نسبت جرمی آسفالتین به رزین در نفت و نسبت جرمی ترکیبات اشباع به آروماتیک، بیشترین تأثیر را بر جرم لجن تشکیل شده داشتند (Shakouri & Mohammadzadeh-Shirazi, 2023). بالا بودن API نفت در حدود ۲۷ در یکی از مخازن کربناته جنوب ایران و تشکیل لجن آسفالتینی به عنوان یکی از علل بازدهی کم اسیدکاری در مخزن مذکور معرفی شده است (زویداویان پور و همکاران، ۱۳۸۹).

با هدف تخمین میزان ترسیب آسفالتین و تشکیل لجن آسفالتینی ناشی از عملیات اسیدکاری بر اساس نوع و قدرت اسید، سیال پیش تزریق، افزایه های کنترل کننده یون آهن، غلظت یون های آهن، غلظت افزایه حلال دوگانه^۱، نوع عامل بازدارنده خوردگی و نوع ماده فعال سطحی به کار رفته، یک برنامه رایانه ای مختص نفت های سبک با محتوی کم C_{7+} طراحی گردید (Garrouch et al., 2006). بر اساس نتایج این پژوهش که به کمک داده های ۲۳۱ نمونه نفت خام از ۱۷ سازند در کانادا، تگزاس، آلاسکا، کالیفرنیا، لوئیزیانا و می سی سی پی (Houchin et al., 1990) انجام گرفته است، آستانه شدت یافتن تشکیل لجن برای هیدروکلریک اسید، ۱۵ درصد جرمی و برای هیدروفلوئوریک اسید در مخلوط با آن، ۳ درصد جرمی تشخیص داده شد. همچنین، یون آهن منجر به افزایش تشکیل لجن شد و اثر شدیدتر یون فریک نسبت به یون فروس ثابت گردید.

مقایسه آزمایشگاهی آسیب های ناشی از اسیدهای زنده و مصرف شده نشان داده است که در حضور یون فریک، لجن تشکیل شده از اسید مصرف شده و پایداری امولسیون اسید زنده بیشتر بوده است (Al-Mubarak et al., 2015). در واقع، کلسیم کلراید ناشی از واکنش اسید با سنگ و نیز کلریدهای فلزی باعث افزایش ترسیب آسفالتین و شدت یافتن تشکیل لجن می گردند (Moore et al., 1965). پیشنهاد شده است که برای کاهش تشکیل لجن، حلال مناسبی برای پیش تزریق انتخاب شود؛ با استفاده از اسیدهای آلی، قدرت اسید تزریقی محدود شود؛ یون آهن کنترل گردد و استفاده از افزایه ها به گونه ای صحیح تنظیم شود (Houchin et al., 1990).

¹ Mutual solvent

۴- بررسی راه کارهای بهبود عملیات اسیدکاری

۴-۱- عملیات پیش و پس تزریق (شست و شو)

سیالات مورد استفاده در عملیات پیش تزریق اسید می توانند با کاهش کشش سطحی از طریق به عقب راندن سیال سازندی قبل از تماس پیدا کردن اسید تزریقی به سازند و نیز تغییر دادن خاصیت ترشوندگی سنگ مخزن از حالت نفت دوست به آب دوست در ناحیه نزدیک به ستون چاه، از برهم کنش های نامطلوب اسید و سیال سازندی جلوگیری نمایند و مانع تشکیل امولسیون پایدار در محیط متخلخل شوند. توانایی انجام این وظایف توسط سیال پیش تزریق در برخی از پژوهش های پیشین مورد توجه قرار گرفته است (Karimi et al., 2018). از طرف دیگر، حلال مناسب در این مرحله می تواند باعث کاهش یافتن آسفالتین در دسترس برای تشکیل لجن شود (Houchin & Hudson, 1986).

پیش تزریق آمونیوم کلراید ۵۰ درصد وزنی در یک میدان ماسه سنگی در عربستان توسط شرکت آرامکو موفقیت آمیز گزارش شد و یون های سدیم و پتاسیم با جدا شدن از کانی های رسی و فلدسپار، از دهانه چاه دور شدند و تماس آن ها با اسید به حداقل رسید (Al-Anazi et al., 2000). به کار بردن حلال زائیلن قبل و پس از اسیدکاری چاه های نفت و گاز ایران نشان داده است که سازند نفت دوست می شود (Shadizadeh, & Zoveidavianpoor, 2008). بر اساس پژوهش ها، برای جلوگیری از ترسیب یافتن آهن که معمولاً در pH بالاتر از ۲ اتفاق می افتد، می بایست عملیات شست و شو در مخازن آهنی و دولومیتی، به فاصله کمتر از یک ساعت پس از پایان عملیات اسیدکاری صورت بگیرد (زویداویان پور و همکاران، ۱۳۸۹).

۴-۲- استفاده از افزایش های شیمیایی در اسید تزریقی

بر اساس تحقیقات و عملیات صنعتی، استفاده از انواع افزایش های شیمیایی به منظور کنترل شرایط عملیات و ممانعت از وقوع پدیده های نامطلوب بسیار مرسوم است. در بسیاری از تحقیقات مربوط به حوزه اسیدکاری، تلاش فراوانی صورت گرفته است تا اثر بخشی افزایش ها در جلوگیری از پایدار شدن امولسیون و تشکیل لجن اسیدی کمی سازی شود و شرایط بهینه تزریق افزایش به محلول اسید معین گردد (Al-Mubarak et al., 2015). راهکار متداولی که در حال حاضر برای غلبه بر تشکیل امولسیون پایدار و لجن اسیدی به کار می رود، استفاده از افزایش های ضد امولسیون، ضد لجن و کاهنده یون آهن است (Moore et al., 1965). در واقع، این افزایش ها می بایست با جلوگیری از خوردگی بیش از حد، مانع تشکیل امولسیون، رسوبات لجن و رسوب آهن شوند و پاک سازی ناحیه اسیدکاری شده بهبود داده شود (خدری و همکاران، ۱۳۹۲). افزایش ضد لجن، یک ماده با خاصیت فعالیت سطحی است که با جذب رقابتی در سطح مشترک فازهای اسید و نفت، لایه ای را ایجاد می کند که مانع از تجمع رسوبات در سطح مشترک و تماس یافتن با اسید شود و سرانجام، لخته هایی از لجن ایجاد می شود که نسبت به اندازه حفرات سازند کوچک تر است و آسیب سازندی شدیدی حاصل نمی شود (Crowe et al., 1992; Schramm, 2000).

این افزایش ها در حالت کلی و بسته به ساختار شیمیایی به چهار دسته کلی تقسیم می شوند (دانشوند و همکاران، ۱۳۹۴) (ب و ج و د): (Economides & Nolte, 1989; Nasr-El-Din et al., 2003):

۱. **کاتیونی:** این مواد که متشکل از زنجیرهای طولانی آمین هستند و به طور عمده در اسید حل می شوند، در محیط آبی یونیزه می شوند و بار مثبت به دست می آورند.

۲. **آنیونی:** این مواد که پس از ورود به محیط آبی، یونیزه می‌شوند و بار منفی پیدا می‌کنند، دارای گروه آب‌دوست کربوکسیلات، سولفات، سولفونات و فسفات هستند و در نقش ضد امولسیون، کندکار و پاک کننده ظاهر می‌شوند.

۳. **غیر یونی:** این مواد شامل استرها و اترها هستند که فاقد گروه‌های آب‌دوست و زنجیر آلی باردار هستند و توسط ایجاد پیوند هیدروژنی در محیط آبی حل می‌شوند و به‌عنوان ضد امولسیون و عامل کف‌ساز کاربرد دارند.

۴. **آمفوتری:** این مواد عمدتاً سولفونات یا فسفات آمین هستند و در محیط اسیدی نقش کاتیونی، در محیط خنثی نقش خنثی و در محیط قلیایی نقش آنیونی از خود نشان می‌دهند.

نتایج حاصل از مطالعات شبیه‌سازی دینامیک مولکولی به‌منظور درک بهتر مکانیزم مولکولی پایدار شدن امولسیون‌های نفتی توسط آسفالتین و اثربخشی ماده امولسیون‌شکن^۱ نشان داده است که انرژی پیوندهای هیدروژنی آسفالتین‌ها با یک‌دیگر و نیز با مولکول‌های آب با افزودن ماده امولسیون‌شکن در حدود ۵۰ درصد کاهش می‌یابد و از طرف دیگر، بیشتر بودن انرژی برهم‌کنش میان مولکول‌های امولسیون‌شکن با آب نسبت به انرژی برهم‌کنش آسفالتین با آب، منجر به جایگزین شدن آسفالتین در سطح مشترک با ماده امولسیون‌شکن می‌شود و فعالیت سطحی آسفالتین را کاهش می‌دهد (Ma et al., 2021). انتظار می‌رود که افزایش‌های ضد خوردگی بر واکنش اسید با سنگ مخزن اثری نداشته باشند و طی مدتی که طول آن وابستگی معکوس با دما دارد، فعالیت اسید را کاهش دهند تا در حین تماس با بخش‌های فلزی تجهیزات سرچاهی و ستون چاه، واکنش‌های مرتبط با خوردگی به حداقل برسد (سنندجی و همکاران، ۱۳۹۹). بررسی‌های آزمایشگاهی بر روی کارایی چندین نمونه افزایش ضد لجن و ضد امولسیون در عملیات اسیدکاری مورد بررسی قرار گرفته است و نتایج حاکی از آن بوده است که یکی از افزایش‌ها تا دمای حدود ۳۰۰ °F به‌خوبی قادر به ممانعت از تشکیل امولسیون پایدار و تشکیل لجن بود و سازگاری مطلوبی با افزایش‌های ضد خوردگی و کمکی ضد خوردگی از خود نشان داد درحالی‌که برخی از افزایش‌های مورد بررسی عملکرد مطلوبی نداشتند و با سایر افزایش‌ها سازگار نبودند (دانشوند و همکاران، ۱۳۹۴ (الف)). طبق یکی از پژوهش‌های اخیر، استفاده از یک سورفکتانت زیستی دوست‌دار محیط‌زیست به‌جای افزایش‌های ضد لجن مرسوم، به نتایج ثنوری و آزمایشگاهی بهتری در مقابله با تشکیل لجن منجر شد (Asaadian et al., 2022).

اگرچه افزایش‌های موردنظر به‌صورت هدفمند انتخاب می‌شوند، با این حال در برخی از موارد، ایجاد آسیب‌های سازندی جدید و حتی شدیدتر از پیش، مشاهده و گزارش شده است. در یکی از این پژوهش‌ها، اشاره شده است که در صورت استفاده بیش از حد از افزایش‌های ضد لجن و ضد امولسیون، احتمال تشکیل کف یا امولسیون وجود دارد و در صورت عدم سازگاری میان افزایش‌ها، نظیر استفاده هم‌زمان افزایش‌های کاتیونی و آنیونی، رسوبی از آن‌ها در سازند تشکیل خواهد شد (دانشوند و همکاران، ۱۳۹۴ (الف)). در پژوهشی که به‌منظور تعیین سازگاری HCl با دو نمونه از نفت خام‌های یکی از مخازن جنوب غربی ایران صورت گرفته است، مشخص شد که استفاده انفرادی افزایش‌های ضد لجن و کاهنده یون آهن در کاهش تشکیل لجن اثر مطلوبی ندارد و در این حالت در غیاب یون آهن، حتی به‌میزان ۲/۵ برابر، لجن بیشتری تشکیل شده است (فدایی و همکاران، ۱۴۰۰ (ب)). درحالی‌که استفاده از این افزایش‌ها به‌صورت مرکب موفقیت‌آمیز بود و تشکیل لجن از حدود ۲۵۰ و ۲۰۰۰٪ در حضور یون آهن و بدون افزایش به مقدار ۲۴ و ۴٪ کاهش یافت. هم‌چنین، در بررسی تغییر پایداری امولسیون‌های HCl و دو نمونه از نفت‌های لایه‌های آسماری و بنگستان مشخص شد که استفاده نامناسب از افزایش‌های ضد امولسیون منجر به کاهش جدایش امولسیون از ۸۰ به ۶۰٪ شد و برای مقابله با اثر یون آهن، استفاده از افزایش کاهنده یون آهن در کنار سایر افزایش‌ها ضروری است (فدایی و همکاران، ۱۴۰۰ (الف)). نتایج آزمایش‌های سازگاری اسید-نفت برای هفت نمونه نفت خام ایرانی از میادین اهواز، منصوری و

¹ Demulsifier

آب تیمور نشان داد که حضور افزایه کنترل کننده یون آهن در کنار افزایه‌های ضد خوردگی و کمکی ضد خوردگی در ممانعت از افزایش پایداری امولسیون اسید-نفت در حضور ۵۰۰ و ۳۰۰۰ ppm یون فریک موفق بوده است و در عمده موارد، بیش از ۶۰ درصد جدایش فازی رخ داده است (Abbasi et al., 2024).

گزارش شده است که افزایه‌های کنترل کننده یون آهن نظیر سیتریک اسید،^۱ EDTA و^۲ NTA و نیز استفاده بیش از ۵ درصد افزایه حلال دوگانه منجر به افزایش تشکیل لجن شد (Garrouch et al., 2006). در گزارش‌های دیگر به واکنش میان یون‌های آهن موجود در اسید و برخی افزایه‌های شیمیایی اشاره شده است که منجر به تشکیل لجن در مواردی که در غیاب افزایه‌ها، مشکل حاد لجن نداشته‌اند، شده است (Delorey & Taylor, 1985). به‌عنوان نمونه، یون‌های آهن با مواد فعال سطحی ethoxylate کمپلکس‌هایی را به‌وجود می‌آورد که می‌تواند کشش سطحی را کاهش دهد و پایداری امولسیون را ارتقا دهد. حتی وجود ۲ تا ۴ ppm یون آهن باعث اختلال در عملکرد افزایه ضدلجن شده است در حالی که در غیاب یون‌های آهن، این افزایه به‌خوبی مانع تشکیل لجن گردیده است. این مشاهدات و گزارش‌ها به‌وضوح نشان‌دهنده لزوم توجه به برهم‌کنش‌های میان ترکیبات مختلف در سیستم اسید و نفت پیش از طراحی عملیات اسیدکاری است. از طرف دیگر، مشخص شده است که افزایه‌های شیمیایی دیگر نظیر ضد خوردگی، کنترل کننده یون آهن و معلق نگه‌دارنده با این‌که برای اهدافی غیر از ممانعت از تشکیل امولسیون و لجن استفاده می‌شوند، در شرایط آزمایشگاهی مختلف ممکن است از خود فعالیت سطحی نشان دهند و زمینه‌ساز تشکیل لجن شوند (Abbasi et al., 2023b).

استفاده از یک نوع افزایه پلیمری ضد لجن در آزمایش‌های سازگاری نمونه نفت‌های میدین رام و دارخوین ایران نشان داد که این افزایه برای نمونه نفت سبک کارآمد بود اما در مورد نفت سنگین عملکرد مطلوبی نداشت و تغییر نوع افزایه یا طراحی پلیمر متفاوت، الزامی است (بهمنی، ۱۴۰۰). از یک‌سو توصیه شده است که استفاده از افزایه به‌جای بررسی مخزن-محور می‌بایست چاه-محور باشد و از طرف دیگر، اصرار بر استفاده بیش از حد افزایه‌ها و تمرکز بر به کار بردن گونه‌های متفاوت مواد شیمیایی، هزینه‌های سرسام‌آوری را به‌همراه دارد و همین موضوع نشان‌دهنده لزوم توجه و تمرکز بیشتر بر تنظیم بهینه پارامترهای عملیات اسیدکاری به‌جای اولویت دادن به استفاده از انواع افزایه‌ها می‌باشد. در واقع، هرگز احتمال تشکیل لجن با استفاده از انواع افزایه‌ها به صفر نمی‌رسد و لازم است از سایر روش‌های پیش‌گیرانه هم استفاده گردد (فدایی و همکاران، ۱۴۰۰ (ب)).

۴-۳- مخلوط کردن HCl با اسیدهای ضعیف (اسید هیبریدی)

بررسی‌های انجام گرفته پیرامون تأثیر غلظت محلول HCl بر افزایش تراوایی سنگ مخزن کربناته سازند داریان میدان اهواز که مربوط به یک چاه افقی بود، نشان داد که غلظت ۱۵ درصد وزنی، مناسب‌ترین حالت برای این مورد بود اما انتخاب غلظت باید با توجه به شرایط چاه و مخزن صورت بگیرد (حسین‌زاده هلاله و چنگلواپی، ۱۳۹۵). مشکل عمده HCl به‌عنوان اسید اصلی و رایج در عملیات اسیدکاری این است که اسیدی قوی با سرعت واکنش‌دهی بالا است و خوردگی شدید آن باعث از دست رفتن خاصیت اسید تزریقی پیش از نفوذ به عمق موردنظر سازند می‌گردد. یکی از روش‌های کاهش شدت خوردگی آن، مخلوط کردن HCl با اسیدهای ضعیف‌تر نظیر HF است. در اواسط دهه ۱۹۹۰، نسبت جرمی HCl به HF به‌مقدار ۹ به ۱ مرسوم بود

¹ Ethylene Diamine Tetra Acetic acid

² Nitro Triacetic Acid

اما پژوهش‌های آتی در سال ۲۰۰۲ نشان داد که به‌منظور کاهش تشکیل رسوبات هیدرات سیلیکات در یک مخزن ماسه‌سنگی گازی در دمای بالا نسبت بهینه آن‌ها، ۱۲ به ۳ است (بصیر و شهبازی، ۱۳۹۶).

علاوه بر ترکیب کردن هیدروفلوئوریک اسید با هیدروکلریک اسید برای کاهش سرعت واکنش دادن با سنگ، استفاده از اسیدهای آلی که همگی اسید ضعیف محسوب می‌شوند، می‌تواند در این زمینه کارساز باشد. اسیدهای آلی نظیر فرمیک و استیک اسید به دلیل تفکیک یونی ضعیف‌تر از HCl، خوردگی و تمایل کمتری به تشکیل لجن اسید-نفت، حتی در نفت‌های با محتوای آسفالتین بالا دارند (Buijse et al., 2004). به‌همین دلیل، خوردگی تجهیزات در تماس با اسیدهای آلی نظیر آمینو پلی کربوکسیلیک اسید^۱ کاهش و عمر مفید آن‌ها افزایش می‌یابد (Legemah et al., 2015). این عوامل که مواد محلول در آب با بار منفی هستند، کاتیون‌های حاصل از تماس اسید با سنگ مانند کلسیم و منیزیم را با ایجاد پیوندهای کووالانسی کوئوردینانسی، به‌شکل کمپلکس‌های پایداری در می‌آورند و از این طریق، واکنش اسید را محدود می‌نمایند (Chaberek & Martell, 1959). استفاده از اسیدهای آلی به فرآیندهای لایه شکافی در سازند آهکی Maraca در دریاچه Maracaibo در ونزوئلا برمی‌گردد که با این که بهینه‌سازی نشده بود اما موفقیت‌آمیز گزارش شده بود (ساداتی سرخی، ۱۳۹۷).

موادی نظیر EDTA برای افزایش انحلال یون‌های فلزی و HEDTA برای کاستن از نرخ خوردگی در دماهای بالا به‌کار می‌روند. در نتیجه، استفاده از این اسیدها در عملیات اسیدکاری سازندهای ماسه‌سنگی و سنگ آهکی در دمای بالا رواج یافت. نمونه موفقیت‌آمیز آن توسط شرکت‌های هالبرتون و شورون در یک میدان کربناته و فراساحلی در غرب آفریقا انجام گرفت و به مزیت‌هایی نظیر عمق نفوذ بیشتر اسید در سازند، نیاز کمتر به افزایش‌های ضد خوردگی، ضد لجن و ضد امولسیون، و سازگاری بالاتر اسید با سنگ مخزن و در نتیجه، کاهش آسیب‌سازندگی اشاره شد (Reyes et al., 2015). بیش از این، موفقیت عملیات اسیدکاری با استفاده از فرمیک اسید برای کند نمودن واکنش HCl در دمای ۲۵۰ درجه فارنهایت با مغزه‌های سنگ آهکی اعلام شده است (Rabie et al., 2011). هم‌چنین، اشاره شده است که از مشتقات اسید سولفونیک به‌همراه سایر مواد شیمیایی در اسیدکاری مخازن کربناته استفاده شده است (Crowe, 1973; Fast et al., 1972; Knight, 1967). این درحالی است که استفاده از اسیدهای آلی با مشکلاتی همراه است شامل قدرت انحلال کمتر که منجر به نیاز به حجم بیشتری از اسید می‌شود و محصولات واکنش آن‌ها با سنگ مانند کلسیم استات و کلسیم فرمات رسوب می‌دهند (Aldakkan et al., 2018). هم‌چنین، تورم رس و مهاجرت ذرات ریز سازند به دنبال نرخ تفکیک یونی کم آن، منجر به نیاز به مقادیر اضافی از افزایش‌های شیمیایی می‌شود.

یکی از مشکلات کاربرد اسیدهای آلی، کافی نبودن مطالعات و در اختیار نبودن مدل دقیقی برای واکنش آن‌ها با سنگ است به‌طوری که بر اساس گزارش‌ها، مبنای کار بیشتر نرم‌افزارهای تجاری، HCl است که مطالعات فراوانی روی آن انجام گرفته است و برای واکنش‌های آن، مدل ارائه شده است (ساداتی سرخی، ۱۳۹۷). البته سینتیک واکنش کلسیت با استیک اسید مورد بررسی قرار گرفته است (Fredd & Fogler, 1998). به‌همین منظور، مدلی با در نظر گرفتن ثابت تفکیک اسید ضعیف، اعمال محدودیت‌های ترمودینامیکی مصرف شدن اسید ضعیف و در نظر گرفتن معادله‌ای جدید برای سینتیک واکنش، برای اسیدهایی که با رها سازی یون هیدروژن با سنگ کربناته واکنش می‌دهد، نه EDTA که با کلسیم ترکیب می‌شود، ارائه و با آزمایش‌های دیسک چرخان نیز اعتبار سنجی شده است (ساداتی سرخی، ۱۳۹۷).

۴-۴- استفاده از اسیدهای امولسیونی

¹ Amino Poly-Carboxylic acids (APC)

استفاده از سیستم اسید امولسیون توجیه بیشتری را به خود جلب کرده است. اسید امولسیونی، یک سیستم دربرگیرنده دو مایع امتزاج ناپذیر است که اسید با حجم بیشتر در نقش فاز درونی و فاز آلی با مقدار کمتر در نقش پوشش و به عنوان فاز بیرونی می باشد که توسط ماده فعال سطحی مناسبی پایدار شده است. فاز آلی همانند یک مانع، واکنش اسید را با سنگ کنترل و محدود می کند (Bergstrom & Miller, 1975; Crowe & Miller, 1974; Hoefner & Fogler, 1987). اولین تلاش ها برای به تأخیر انداختن فعالیت HCl به سال ۱۹۶۴ بر می گردد که مشاهده شد مواد فعال سطحی آنیونی به طور مطلوبی واکنش اسید را با سنگ کاهش دادند اما مواد فعال سطحی کاتیونی و نیز خنثی چنین قابلیت از خود نشان ندادند (Knox & Lasater, 1964). همان طور که پیش تر توضیح داده شد، جزء اصلی این سیستم ها، هیدروکلریک اسید ۱۵ درصد وزنی می باشد و یک ماده هیدروکربنی به عنوان فاز بیرونی اسید امولسیونی به کار می رود. بر اساس گزارش ها، گازوئیل یا دیزل مرسوم ترین ماده آلی به دلیل در دسترس بودن و قیمت مناسب تر به کار می رود (Sidaoui et al., 2017; Sidaoui & Sultan, 2016). هم چنین، مواد آروماتیکی، نفت سفید^۱ و هیدروکربن های پالایش شده یا مخلوطی از آن ها قابل استفاده به عنوان فاز بیرونی اسید امولسیونی هستند (Cairns et al., 2016).

بر اساس مطالعات آزمایشگاهی و میدانی، اسید امولسیونی در بهبود ارتقای تخلخل و تراوایی سازند کربناتی موفق بوده و مشکلات خوردگی را کاهش داده است (Adewunmi et al., 2022; Sayed et al., 2013; Zakaria et al., 2012). مطالعه اثربخشی افزایه کندکار امولسیونی بر روی یک نمونه مغزه از سازند بنگستان میدان اهواز نشان داده است که دما با کاهش پایداری و گرانیوی اسید امولسیونی و نیز افزایش شدت فعالیت اسید، تأثیر نامطلوبی بر کارایی این سیستم دارد (صیادزاد و همکاران، ۱۳۸۶). هم چنین، استفاده از هیدروکلریک اسید ۱۵ درصد وزنی نسبت به غلظت ۲۸ درصد مورد ترجیح است زیرا غلظت بالاتر اسید منجر به انحلال بیش از حد مغزه می شود و این اسید نباید به تنهایی مورد استفاده قرار بگیرد. اسید امولسیونی برای سازند کربناتی مناسب است اما تحقیقات پیرامون انواع اسید امولسیونی شامل HCl، HF، H₃PO₄، فرمیک اسید، استیک اسید همراه با ماده فعال سطحی کاتیونی CTAB، دیزل و نفت دور ریز بر سازند ماسه سنگی نشان داد که سیستم های مذکور تا ۶ ساعت پایداری خود را حفظ نمودند و توزیع اندازه قطرات آن ها تغییر محسوسی نداشت (Norlee et al., 2019). نتایج نشان داد که به جز ترکیب HF و H₃PO₄، تخلخل و تراوایی مغزه ماسه سنگی Berea با سایر اسیدهای امولسیونی ارتقا یافت و بهترین عملکرد نیز به ترکیب HCl و HF مربوط بود. تحقیق دیگری بر روی همین سازند نشان داد که اسید امولسیونی برای سازند ماسه سنگی نیز پتانسیل خوبی دارد اما غلظت بهینه HCl به HF به مقدار ۹ به ۳ درصد وزنی به دست آمد (Shafiq et al., 2019). گرانیوی بالای اسیدهای امولسیونی و عدم پمپاژ با نرخ زیاد، از جمله مشکلات همراه با این سیستم است (Aldakkan et al., 2018).

۴-۵- انحراف اسید تزریق شده

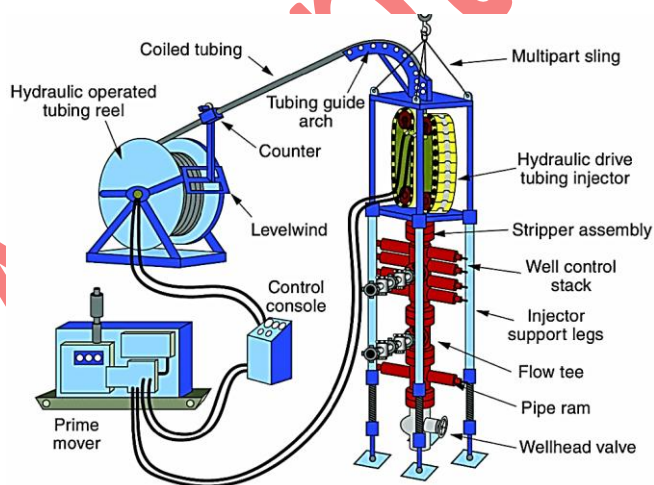
HCl به طور طبیعی تمایل دارد که مسیر با کم ترین مقاومت در برابر جریان را در محیط متخلخل انتخاب کند و همین موضوع باعث می شود تا عملیات اسیدکاری به طور گسترده و یکنواخت در ناحیه نزدیک چاه انجام نشود. در این حالت، اسید بدون تماس با سایر نواحی واکنش نداده، محیط متخلخل فعلی را ترک می کند. مهندسان مخزن برای رفع این مشکل، به روش های انحراف جریان سیال رو می آورند که این روش ها در حالت کلی به دو دسته فیزیکی و شیمیایی تقسیم می شوند (حدادی و مؤمنی میانایی، ۱۳۹۴). با این که روش های فیزیکی یا مکانیکی در عمل مؤثرتر هستند، اما به هزینه و زمان بیشتری نیاز دارند، جریان اسید تنها از طریق دهانه چاه قابل کنترل است و درون سازند هیچ گونه کنترلی وجود ندارد (Chang et al., 2007). از

¹ Kerosene

طرفی، شیمی اسیدکاری مخازن کربناته نسبت به مخازن ماسه‌سنگی ساده‌تر است و محصولات واکنش HCl با کلسیت و دولومیت به‌خوبی در اسید مصرفی حل می‌شوند. با این حال، فیزیک و مهندسی اسیدکاری در مخازن کربناته پیچیدگی به‌مراتب بیشتری دارد چون واکنش اسید با این سازند باعث تغییر زیادی در ساختار سنگ می‌شود و اختلاف تراوایی در نواحی واکنش داده و نداده با اسید به‌حدی زیاد است که منجر به هرز روی اسید تزریق شده می‌گردد (حبیبی و نجم‌الدینی، ۱۳۹۷).

در سال ۱۹۵۶، برای بستن موقتی مشبک‌های موردنظر در ستون چاه با هدف انحراف اسید، گلوله‌های کروی کوچکی^۱ با جنس نایلون، لاستیک‌های سخت و مواد زیست‌تخریب‌پذیر مانند کلاژن^۲ طراحی، ساخته و استفاده شد (حبیبی و نجم‌الدینی، ۱۳۹۷). کاربرد این روش فقط برای چاه‌های دارای مشبک در جداره بود و نیاز به تزریق بالای دبی در حدی بود که اختلاف فشار لازم برای قرار گرفتن صحیح گلوله‌ها درون مشبک‌ها تأمین شود. در ضمن، شکل، میزان کروی بودن و زمان برای تخریب زیستی گلوله‌ها، بر کیفیت عملیات اثر می‌گذاشت. شرکت آرامکو نیز برای انحراف جریان اسید تزریقی به‌سمت نواحی هدف، از توپک‌های شناور و نشت‌بند استفاده نموده است (Bale, 1984).

تزریق اسید با دبی بالا بدون ایجاد شکاف در سازند، روش دیگری است که می‌تواند ضریب پوسته را به‌سرعت کاهش دهد اما حجم بالایی از اسید در اثر این شیوه پمپ کردن در لایه‌های با کم‌ترین آسیب هدر می‌رود و علاوه بر هزینه بیشتر، لایه‌های با تراوایی کمتر را پوشش نمی‌دهد. روش دیگر، استفاده از لوله‌های فنری (شکل ۲) است که از تماس مستقیم اسید با تجهیزات فلزی و لوله‌های تولید ممانعت می‌کند و آن را به‌طور مستقیم به محل مورد اسیدکاری انتقال می‌دهد اما کوچک بودن قطر این لوله‌ها باعث می‌شود که این روش برای دبی و فشار بالا مناسب نباشد. از طرفی، تجهیزات جانبی برای عملیاتی کردن این روش در مورد چاه‌های افقی با طول زیاد لازم است و همین باعث پیچیده‌تر شدن عملیات اسیدکاری می‌شود (حبیبی و نجم‌الدینی، ۱۳۹۷).



(ب)



(الف)

شکل ۲ - لوله‌های فنری منحرف کننده اسید: الف) لوله‌های فنری، و ب) شماتیکی از اجزای واحد هیدرولیکی لوله‌های فنری (Firdaus, 2024)

¹ Ball sealer

² Collagen

استفاده از ذرات ریز می‌تواند با ایجاد یک کیک کم‌تراوا روی سطح سنگ، باعث انحراف جریان اسید در محیط متخلخل شود. در این روش، مقاومت ساختگی جریان ناشی از افت فشار به‌وجود آمده از این کیک، اسید را به‌سمت نواحی کمتر تماس یافته هدایت می‌کند. یکی از این عوامل ایجاد کننده کیک، رسوب صابون کلسیم است که با تزریق محلول صابون و واکنش آن با کلسیم کلراید حاصل از اسیدکاری به‌وجود می‌آید (حبیبی و نجم‌الدینی، ۱۳۹۷). نکته حائز اهمیت این است که هر گونه تشکیل رسوب در محیط سازند می‌تواند زمینه‌ساز ایجاد یک آسیب سازندی جدید باشد. هم‌چنین، استفاده از الیاف برای تغییر مسیر جریان در محیط متخلخل در سال ۲۰۱۰ گزارش شده است (Cohen et al., 2010). در گذشته، عوامل منحرف کننده جریان شامل نفتالین‌های موجود در نفت، سنگ آهن خرد شده، سدیم تترا بورات، پوسته صدف، gilsonite، perilite، پارافورمالدهید و خوراک مرغ با نسبت‌های مناسب بود که با گذشت زمان، جای خود را به سنگ نمک دادند که تا حدی در اسید حل می‌شود و قیمت مقرون به‌صرفه‌تری دارد (حبیبی و نجم‌الدینی، ۱۳۹۷). بر اساس گزارش‌ها، مخلوطی از بنزوئیک اسید و سنگ نمک، کارایی مؤثرتری از خود نشان داده‌اند. از طرف دیگر، بسیاری از رزین‌های محلول در نفت برای این منظور مناسب نیستند چون نمی‌توانند فضاهای بزرگ جریان را که از واکنش شدید اسید با سنگ حاصل شده‌اند، مسدود کنند.

با افزایش گرانیوی اسید می‌توان جلوی پیش‌روی اسید در یک بخش سازند را گرفت و آن را به مسیر دیگری هدایت کرد اما این اتفاق باید در لحظه مناسبی رخ دهد. در واقع، غلظت اسید پس از واکنش دادن، کاهش می‌یابد و از سوی دیگر، محصولاتی نیز تولید می‌شود که می‌تواند برای افزایش گرانیوی اسید به‌کار گرفته شود. ایده طراحی اسیدهای ژل شونده و فوم از همین موضوع نشأت می‌گیرد. در اسیدهای ژل شونده درجاً^۱ از مواد پلیمری، cross-linker، عامل شکننده ژل و بافر استفاده می‌شود تا پس از واکنش دادن سنگ با اسید و افزایش pH، مولکول‌های پلیمری به‌واسطه واکنش cross-linker به‌هم اتصال یابند و گرانیوی اسید مصرف شده را افزایش دهند. در این حالت، ساختاری ژله‌ای پدید می‌آید که مانع جریان یافتن اسید در همان مسیر می‌شود. پس از واکنش بیشتر اسید در مسیرهای جایگزین، pH به حدود ۵ می‌رسد و عامل شکننده ژل وارد عمل می‌شود و پس از شکست اتصالات قبلی، دوباره گرانیوی سیال کاهش می‌یابد (Taylor & Nasr-El-Din, 2002, 2003). به‌عنوان نمونه‌ای از کاربرد مواد پلیمری به‌منظور انحراف جریان می‌توان به استفاده از پلیمرهای پلی‌آکریلامید^۲ و پلی‌ساکارید (زانتان) در پژوهشی بر روی نمونه سنگ‌های سازند کربناته در مخازن عربستان اشاره کرد (Amro, 2006). در پژوهش مذکور، اثر دما، نرخ برش، شوری و غلظت اسید بر گرانیوی محلول‌های پلیمر-اسید به‌عنوان نماینده سازگاری اسید با پلیمر مطالعه شد و نتایج حاکی از آن بود که PAA بی‌تأثیر است اما پلی‌ساکارید، گرانیوی محلول را در حین کاهش غلظت اسید، افزایش داد. در پژوهشی دیگر، استفاده هم‌زمان پلیمر در اسید امولسیون با افزایش گرانیوی اسید به‌منظور انحراف جریان و نیز به‌تأخیر انداختن واکنش اسید با سنگ به‌واسطه امولسیون شدن اسید در ۳۰ درصد حجمی گازوئیل شد (Zakaria & Nasr-El-Din, 2016). مشاهدات نشان داد که اندازه قطرات اسید امولسیونی به‌دلیل حضور پلیمر کاهش یافت که یعنی پایداری امولسیون بیشتر شد.

مشکل اساسی انحراف جریان توسط پلیمرها به شکسته نشدن بخشی از ژل پس از عملیات و باقی ماندن این مواد در مسیر تولید باز می‌گردد. رسوب این مواد در محیط متخلخل، آسیب سازندی دیگری را به‌همراه دارد و از طرف دیگر، احتمال تشکیل یک امولسیون پایدار اسید-نفت نیز شدت می‌یابد (حبیبی و نجم‌الدینی، ۱۳۹۷). برای غلبه بر این مشکل، مواد فعال سطحی ویسکوالاستیک به‌کار گرفته می‌شوند که در پایان عملیات اسیدکاری اصلی، به‌خوبی تمیز می‌شوند و باقی‌مانده‌ای در محیط

¹ In-situ gelled acid

² PAA

متخلخل باقی نمی‌گذارند (Lungwitz et al., 2007). این روش به اسید انحرافی ویسکوالاستیک^۱ یا اسید هوشمند نیز معروف است و یک اسید بدون پلیمر با خاصیت خود انحرافی می‌باشد که بدون آسیب رساندن به سازند، منجر به پوشش بهتر ناحیه تحت اسیدکاری می‌شود (حدادی و مؤمنی میانایی، ۱۳۹۴). در حین واکنش اسید با سازند کربناته، pH افزایش می‌یابد و غلظت یون‌های کلسیم و منیزیم بیشتر می‌شود. در این شرایط، اتصالات طناب‌مانندی بین مولکول‌های ماده فعال سطحی ایجاد می‌شود که گرانروی را ارتقا می‌دهد و یک سد با گرانروی بالا شکل می‌گیرد. در ادامه و پس از تماس با مواد هیدروکربنی در سازند، افزایش حلال دوگانه و عوامل شکننده داخلی باعث کاهش گرانروی می‌شوند (Chang et al., 2001). این روش در آسیا و به‌طور خاص در منطقه خاورمیانه برای انگیزش ماتریس و اسیدکاری انحرافی در چاه‌های افقی و عمودی نفت و گاز و نیز ایجاد شکاف در آن‌ها بسیار مورد استفاده قرار می‌گیرد (حدادی و مؤمنی میانایی، ۱۳۹۴).

آن‌چه که اثر مخربی بر عملکرد این مواد دارد، حضور سایر افزایش‌دهنده‌های اسیدکاری و یون آهن است که بر اساس گزارش‌ها، جدایش فازی و رسوب ماده فعالی سطحی ویسکوالاستیک در حضور یون آهن شدیدتر می‌شود و ویژگی‌های رئولوژیکی آن را دچار نقص می‌کند (Al-Nakhli et al., 2008; Li et al., 2010). در این میان، افزایش کاهنده یون آهن با تبدیل یون‌های فریک به یون‌های فروس، از رسوب یافتن آن در pH بالا و نزدیک به شرایط خنثی جلوگیری می‌کند که همین یون‌های فروس در دماهای بالاتر از ۱۸۰ درجه فارنهایت منجر به افزایش گرانروی و انحراف جریان می‌شوند. از طرف دیگر، یون فریک مصرف می‌شود و با مواد فعال سطحی، ترکیبات شیمیایی نامطلوب تشکیل نمی‌دهد؛ پس خواص محلول اسید تزریقی حفظ می‌شود. نتایج پژوهش‌های آزمایشگاهی مرتبط نشان داده است که اثر مخرب یون فریک تا غلظت‌های ۵۰۰ ppm توسط یک درصد حجمی از افزایش کاهنده یون آهن قابل‌مهار است و در غلظت ۱۰۰۰ ppm و بالاتر یون فریک که گرانروی اسید را کاهش می‌دهد، می‌توان با تنظیم مناسب غلظت این افزایش، عملکرد منحرف‌کننده ویسکوالاستیک را حفظ نمود (پنجعلی‌زاده و همکاران، ۱۳۹۸).

سیستم اسیدی دیگری با گرانروی کم و بدون نیاز به تولید ژل توسط پلیمر و نیز عامل امولسیون‌کننده معرفی شد که متشکل از HCl ترکیب شده با یک ماده آلی محلول در اسید بود و از آن‌جا که آب کمی نیاز داشت، یونی‌زاسیون اسید محدود شد و ۴۰ برابر کمتر نسبت به هیدروکلریک اسید ۱۵ درصد وزنی، با مغزه کلسیتی و دولومیتی واکنش داد (Aldakkan et al., 2018). سیستم مذکور دارای پایداری گرمایی بالا و نرخ خوردندگی کمتری بود.

برخی از اسیدهای آلی مانند لاکتیک اسید نیز می‌توانند نقش منحرف‌کننده جریان را ایفا کنند و پس از این‌که در دمای مخزن هیدرولیز شدند، اسید را آزاد می‌کنند ولی برای اطمینان یافتن از تبدیل کامل جامدات به اسید، به آب زیادی نیاز است و هم‌چنان، احتمال آسیب سازند ناشی از جامدات باقی‌مانده وجود دارد (حبیبی و نجم‌الدینی، ۱۳۹۷). توصیه شده است که استفاده از اسیدهای امولسیون‌ی و ژلی به دلیل گرانروی و کشش سطحی بالا در عملیات اسیدکاری ماتریس محدود شود (سنندجی و همکاران، ۱۳۹۹). در واقع، ضروری است که بر اساس اطلاعاتی که از بررسی‌های اولیه نوع و شدت آسیب سازند در نزدیکی دیواره چاه، جنس سازند و ضریب شکست سنگ به دست آمده است، نوع اسید و شرایط عملیات اسیدکاری مشخص گردد (سنندجی و همکاران، ۱۳۹۹). هم‌چنین، پیشنهاد شده است که با تزریق مقدار زیادی آب در نقش پیش‌شوینده، لوله‌ها خنک شوند و با کاهش دما، نرخ خوردندگی تجهیزات فلزی نیز تقلیل یابد (سنندجی و همکاران، ۱۳۹۹).

روش دیگری که زیر مجموعه رویکرد انحراف جریان محسوب می‌شود، استفاده از کف می‌باشد. کف، یک سیستم تشکیل شده از حباب‌های پراکنده گاز در فاز مایع است و از سال ۱۹۶۰ به منظور انحراف جریان به کار گرفته شده است (حبیبی و نجم‌الدینی، ۱۳۹۷). افزودن گاز به اسید در حضور ماده فعال سطحی مناسب باعث تشکیل کف می‌شود و تزریق آن به‌طور

¹ Viscoelastic Diverting Acid (VDA)

متناوب با اسید به صورت اسلاگ^۱، منجر به تنش بیشتر در محیط متخلخل و تولید کف بیشتر می شود و مقاومت جریان یافتن سیال را افزایش می دهد. این روش در اسیدکاری سازند آهکی شعیبا در شمال عمان با تزریق گاز نیتروژن به محلول اسید، عملیاتی شد و کاهش سرعت واکنش اسید با سنگ حاصل شد (Guidry et al., 1989). سیستم مذکور به صورت یک امولسیون سه فازی از حباب های گاز نیتروژن و قطرات اسید پراکنده شده در توده نفت بود که سطح انرژی بالاتر حباب های گاز نسبت به قطرات اسید باعث برتری گاز در رقابت برای تماس با سنگ شد و حضور گاز نیتروژن منجر به تأخیر مطلوب عملکرد اسید در محیط متخلخل شد. مشاهده فشار تزریق بالا در حین استفاده از این روش در سازند عرب-D در عربستان حاکی از مطلوب بودن انحراف جریان اسید تزریقی بود (حبیبی و نجم الدینی، ۱۳۹۷).

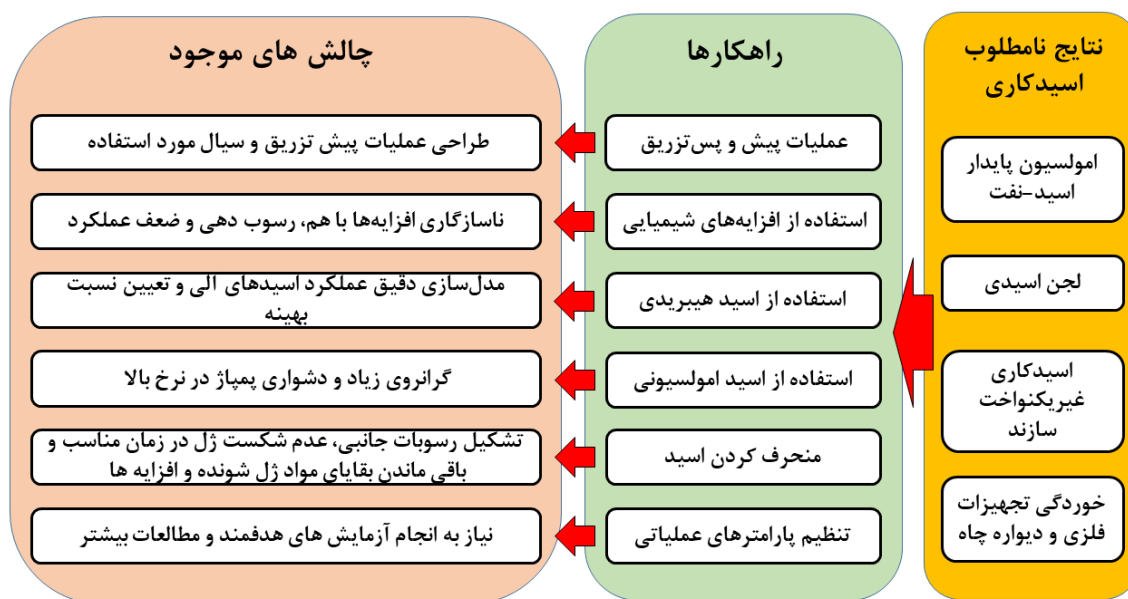
۴-۶- تنظیم صحیح پارامترهای عملیات اسیدکاری

گزارش های علمی نشان می دهد که حدود ۳۰ درصد از عملیات اسیدکاری انجام شده توسط شرکت Arco در ایالات متحده آمریکا به دلیل طراحی و روش ناصحیح عملیات و استفاده از سیال نامناسب با شکست مواجه شده است (Montgomery et al., 1995). بر اساس بررسی های انجام شده، این امکان وجود دارد که با انجام مطالعات موردی، در نظر گرفتن خصوصیات نفت خام سازندی مورد اسیدکاری و نیز تعیین شرایط بهینه تزریق اسید از طریق انجام آزمایش های سازگاری و بطری^۲، پارامترهای قابل تنظیم مربوط به عملیات اسیدکاری به گونه ای انتخاب و تنظیم شوند که کمترین احتمال پایدار شدن امولسیون اسید-نفت و به حداقل رساندن تشکیل لجن اسیدی اتفاق بیفتد (Hedayati et al., 2023; Mohammadzadeh-Shirazi et al., 2019). به شیوه آزمایشگاهی نشان داده شده است که در عمده موارد، تنظیم صحیح درصد حجمی اسید مصرف شده در محیط متخلخل در تماس با نفت در مقادیر بالا می تواند منجر به کاهش شدید پایداری امولسیون حاصل شود و از طرف دیگر، ممانعت از ورود یون فریک به اسید تزریقی، اهمیت به سزایی در جلوگیری از تشدید آسیب های سازندی دارد (Abbasi et al., 2023).

مجموعه راهکارهای معرفی شده و چالش های موجود برای هر یک به طور خلاصه در شکل ۲ نمایش داده و جمع بندی شده است. لازم به ذکر است که روش بررسی پایداری امولسیون اسید-نفت و تشکیل لجن اسیدی بر دقت و صحت نتایج بسیار اثرگذار است. در عمده پژوهش های قبل، دستورالعمل قدیمی RP-42 به عنوان روش استاندارد به کار گرفته شده بود اما مطالعه دقیق تر آن به همراه مشاهدات آزمایشگاهی و بررسی منابع مرتبط نشان داد که این دستورالعمل نیاز به بازبینی و ویرایش دارد. با مشخص نمودن جزئیات مربوط به تنظیمات دما، شرایط مخلوط کردن اسید و نفت در آزمایشگاه، یکپارچه نمودن آزمایش های پایداری امولسیون و تشکیل لجن، لحاظ نمودن اثر یون فریک، توجه به اندازه حفرات توری جدا کننده لجن، نوع سیالات مناسب برای جدا کردن لجن از مواد دیگر و نیز در نظر گرفتن آزمایش های تکمیلی با استفاده از میکرومدل، تصویر برداری میکروسکوپی و آزمایش های مغزه می توان عدم قطعیت نتایج آزمایش های سازگاری اسید و نفت را کاهش و تعمیم پذیری و مقایسه شونده گی آنها را افزایش داد (عباسی و همکاران، ۱۴۰۳).

¹ Slug

² Bottle test



شکل ۲- راهکارهای اجرا شده در عملیات اسیدکاری برای غلبه بر نتایج نامطلوب آن و چالش‌های موجود

۵- تشکر و قدردانی

مقاله حاضر، یکی از نتایج پژوهش انجام شده تحت حمایت شرکت ملی مناطق نفتخیز جنوب می‌باشد. به همین منظور از شرکت ملی نفت و همه افرادی که به نوعی در پیشبرد آن همکاری نموده‌اند، قدردانی می‌شود.

۶- جمع بندی و نتیجه گیری

در این پژوهش، ضمن بررسی جامع پیشینه علمی پیرامون عملیات اسیدکاری و پیشرفت‌های آن، تلاش شد که با شناخت بیشتر پدیده تشکیل امولسیون اسید-نفت، پایداری آن و شکل‌گیری لجن در اثر ناسازگاری میان اسید تزریقی به سازند و نفت خام، درک بهتری از اثرگذاری عوامل مختلف بر این پدیده‌های ناخواسته حاصل گردد. هم‌چنین، راهکارهای عملیاتی در نقاط مختلف جهان معرفی و تحلیل شد تا مزیت‌ها و چالش‌های هر یک مشخص شود. از جمله مهم‌ترین این موارد، طراحی عملیات پیش تزریق و سیال مورد استفاده در این مرحله است تا بتوان تماس اسید و سیال سازندی را به حداقل رسانید. در تهیه و انتخاب افزایش‌های شیمیایی می‌بایست به سازگاری آن‌ها یا یک‌دیگر و حفظ کارایی مطلوب در شرایط میدانی از طریق انجام آزمایش‌های اولیه توجه شود. تعیین نسبت بهینه اسیدهای هیبریدی با توجه به محل و شرایط میدانی حائز اهمیت است و مدل‌سازی دقیق عملکرد اسیدهای آلی نیاز به توسعه دارد. علی‌رغم گزارش برخی نتایج قابل قبول از اثربخشی اسیدهای امولسیونی، گرانروی زیاد و دشواری پمپاژ در نرخ بالا از جمله مشکلات همراه با این سیستم است. مطالعات پیرامون انحراف اسید درون سازند با هدف یکنواختی پاک‌سازی گرفتگی‌ها در ناحیه نزدیک ستون چاه به پیشرفت‌های چشم‌گیری منجر شده است اما مشکل تشکیل برخی رسوبات جانبی، عدم شکست ژل و کاهش به موقع گرانروی سیال در pH بالا، و باقی ماندن بقایای مواد ژل شونده و افزایش‌های مربوط به آن درون سازند، هم‌چنان حل نشده باقی مانده است. در این میان، تلاش برای کنترل

پارامترهای میدانی در کنار به حداقل رساندن استفاده از مواد شیمیایی جانبی نظیر افزایش بازده اسیدکاری در مخازن هیدروکربنی، اکتشاف به‌منظور بهینه‌سازی عملیات اسیدکاری می‌تواند به نتایج مفید و کاربردی منجر شود و هزینه‌های عملیات را نیز کاهش دهد.

منابع

بصیر، سید مجتبی و شهبازی، خلیل (۱۳۹۶). روش‌های بهینه‌سازی و افزایش بازده اسیدکاری در مخازن هیدروکربنی، اکتشاف و تولید نفت و گاز، ۱۴۹، ۶۰-۶۶. 20.1001.1.25381652.1396.1396.149.14.7

بهمئی، مهری (۱۴۰۰). بررسی آزمایشگاهی تأثیر افزایش ضد لجن پایه پلیمری بر نفت و بهینه‌سازی آن در عملیات اسیدکاری در دو میدان نفتی در ایران، پنجمین کنفرانس علوم و فناوری‌های شیمی کاربردی: نفت، گاز و پتروشیمی، تهران.

پایدار، کاوه و منطقیان، مهرداد (۱۴۰۰). مروری بر کاهش آسیب سازند مخازن کربناته با روش اسیدکاری، ششمین همایش بین‌المللی نفت، گاز، پتروشیمی و HSE، همدان.

پنجعلی‌زاده، حامد، آرین‌فر، یاشا، بهرامی، غزاله، متولین سیدی، علی و جعفری، حامد (۱۳۹۸). بررسی آزمایشگاهی اثر یون آهن و افزایش کاهنده یون آهن بر عملکرد سورفکتانت‌های ویسکوالاستیک. اکتشاف و تولید نفت و گاز، ۱۶۶، ۵۴-۵۸. 20.1001.1.25381652.1398.1398.166.8.9

حبیبی، رضا و نجم‌الدینی، محمدرضا (۱۳۹۷). مروری بر روش‌های شیمیایی انحراف مورد استفاده در اسیدکاری مخازن کربناته، هفتمین کنفرانس بین‌المللی نفت، گاز، پالایش و پتروشیمی با رویکرد توسعه ارتباط دولت، دانشگاه و صنعت، شیراز.

حدادی، محمد و مؤمنی میانایی، احمد (۱۳۹۴). عملیات اسیدکاری سازندهای کربناته و مطالعه موردی نتایج اسیدکاری یکی از چاه‌های نفت واقع در یکی از میداین حوزه نفت مرکزی، چهارمین همایش علمی مخازن هیدروکربوری و صنایع بالادستی علوم و صنایع وابسته، تهران.

حسین‌زاده هلاله، امیر و چنگلویی، عباسعلی (۱۳۹۵). بررسی تأثیر بهینه‌سازی اسیدکاری ماتریسی در انگیزش مخازن کربناته سازند داریان میدان نفتی اهواز. مهندسی شیمی/ایران، دوره ۱۵، ۸۴، ۹۰-۱۰۱. 20.1001.1.17355400.1395.15.84.8.4

حیدری، سمیرا، رضوی فر، مهدی، روزبهانی، علیرضا و سجادیان، محمدحسین (۱۳۹۹). روش‌های بهبود تولید در مخازن نفتی، زرنوشت.

خامه‌چی، احسان، مهدیانی، محمدرضا و نوروزی، محمد (۱۳۹۲). مدل‌سازی عملیات فراآوری با گاز با استفاده از برنامه‌ریزی ژنتیک برای پیش‌بینی نرخ تولید نفت یک چاه. اکتشاف و تولید نفت و گاز. ۱۰۷، ۶۰-۶۴. 20.1001.1.25381652.1392.1392.107.15.6

خدادادی، محمدحسن و رضوی فر، مهدی (۱۴۰۱). انگیزش چاه‌های هیدروکربنی به‌روش اسیدکاری. دوازدهمین کنفرانس بین‌المللی نوآوری و تحقیق در علوم مهندسی. گرجستان.

خدری، سحر، صمدی، فرشته، اسماعیل زاده، فریدون، مولا، داریوش و بخشی زیدانلو، ناهید (۱۳۹۲). طراحی فرایندهای اسیدکاری ماتریکس در مخازن نفتی کربناته، اولین همایش ملی فناوری‌های نوین در شیمی و مهندسی شیمی، تهران.

دانشوند، بهناز، بدری، فرزین، خدابنده، فرزاد و زری بافان، عرفان (۱۳۹۴ الف)). 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.

دانشوند، بهناز، زری بافان، عرفان، و خدابنده، فرزاد (۱۳۹۴ ب)). بهبود انگیزش چاه‌های نفت و گاز با تکنولوژی نوین VES. همایش علمی مهندسی مخازن هیدروکربوری و صنایع بالادستی، تهران، ایران.

دانشوند، بهناز، زری بافان، عرفان و خدابنده، فرزاد (۱۳۹۴ ج)). مقایسه VES با خواص رئولوژیکی بهبود یافته DiVES-350 با VES های متداول، چهارمین همایش علمی مخازن هیدروکربوری و صنایع بالادستی علوم و صنایع وابسته، تهران.

دانشوند، بهناز، زری بافان، عرفان و خدابنده، فرزاد (۱۳۹۴ د)). یک منحرف کننده اسیدکاری جدید با خصوصیات بهبود یافته به نام DiVES-350. چهارمین کنگره مهندسی نفت، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران.

دودمان کوشکی، محمدرضا و امامزاده، سید ابوالقاسم (۱۳۹۸). بررسی و شبیه‌سازی تأثیر اسیدکاری بر روی افزایش تولید مخزن بنگستان با استفاده از حلال دوگانه. *نخبگان علوم و مهندسی*. ۴(۲)، ۱۹۸-۲۱۰.

زارعیان، محمدحسین (۱۳۹۰). اسیدکاری چاه‌های نفت و گاز، سنا.

زویداویان‌پور، منصور، شادی‌زاده، سیدرضا و ممبینی، سیروس (۱۳۸۹). بررسی و بهبود عملیات انگیزش چاه با اسیدکاری ماتریکسی در یک مخزن نفتی جنوب ایران. *پژوهش نفت*، شماره ۶۲، صفحات ۹۴-۱۰۶.

ساداتی سرخی، سید عرفان (۱۳۹۷). اسیدهای آلی در اسیدکاری کربناتی. سومین همایش بین‌المللی نفت، گاز، پتروشیمی و HSE، همدان.

سندجی، فرشید، وزیری، پویا و نخعی، علی (۱۳۹۹). بررسی روش‌های اسیدکاری مخازن کربناته ایران، دهمین کنفرانس ملی پژوهش‌های نوین در علوم و مهندسی شیمی، بابل.

شیخی بوجانی، فرناز، رمضان زاده، احمد و لطفی، محمد (۱۴۰۰). تعیین نرخ مناسب تزریق اسید در سازندهای کربناته به‌منظور افزایش تراوایی. *پژوهش نفت*، ۱۱۷. ۱۲۴-۱۴۵. 10.22078/pr.2021.4175.2893.

صیادنژاد، محمد علی، اسکندری، محمد مهدی، سلیمانی جمارانی، محمد و سلیمانی، محمد (۱۳۸۶). بررسی اثر افزایش‌کننده اسید امولسیون بر روی سنگ کربناته گروه بنگستان. *پژوهش نفت*، ۱(۵۶)، ۷۲-۷۸.

عباسی، احمد (۱۴۰۱). بررسی پایداری امولسیون اسید-نفت خام تحت تأثیر آسفالتین (رساله دکتری، دانشگاه شیراز)، شیراز، ایران.

عباسی، احمد، ملایری، محمدرضا و محمدزاده شیرازی، میثم (۱۴۰۱). تشخیص آزمایشگاهی حساسیت تشکیل امولسیون اسید-نفت خام نسبت به شرایط اسید تزریق شده به سازند. *اکتشاف و تولید نفت و گاز*، ۲۰۵. ۳۲-۳۷. 20.1001.1.25381652.1401.1401.205.5.5

عباسی، احمد، محمدزاده شیرازی، میثم و ملایری، محمدرضا (۱۴۰۳). مروری بر روش انجام آزمایش سازگاری اسید و نفت خام به منظور پیشگیری از تشکیل امولسیون و لجن اسیدی و بازبینی آن بر اساس شرایط میدانی. *پژوهش نفت*. (پذیرفته شده و آماده انتشار). 10.22078/pr.2024.5359.3385.

عزیزی، علی و عزیزی، عطیه (۱۴۰۰). مروری بر روش‌های اسیدکاری مخازن هیدروکربوری، انواع اسیدهای مورد استفاده در اسیدکاری و پارامترهای مؤثر بر آن، ششمین همایش بین‌المللی نفت، گاز، پتروشیمی و HSE، همدان.

فدایی، شهره، محمدزاده شیرازی، میثم و آیت‌اللهی، شهاب‌الدین (۱۴۰۰ الف)). بررسی آزمایشگاهی ممانعت از تشکیل امولسیون فیلم سخت در اثر تماس اسید-نفت خام در عملیات اسیدکاری چاه‌های نفتی، هفدهمین کنگره ملی مهندسی شیمی ایران، مشهد.

فدایی، شهره، محمدزاده شیرازی، میثم، پوراکابریان، آرش و آیت‌اللهی، شهاب‌الدین (۱۴۰۰ ب)). بررسی تأثیر افزایش اسیدی ممانعت‌کننده در جلوگیری از تشکیل لجن آسفالتینی، هفدهمین کنگره ملی مهندسی شیمی ایران، مشهد.

هدایتی، اسماعیل (۱۴۰۱). بررسی تئوری و آزمایشگاهی تأثیر تنش برشی بر تشکیل امولسیون نفت خام و اسید. (پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه شیراز)، شیراز، ایران.

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. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2022.110317>

Abbasi, A., & Malayeri, M. R. (2023). Impact of crude oil properties on stability of HCl-crude oil emulsion using XDLVO theory. *Fuel*, 338, 127315. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.127315>

Abbasi, A., Malayeri, M. R., & Mohammadzadeh-Shirazi, M. (2023a). Stability of spent HCl acid-crude oil emulsion. *Molecular Liquids*, 383, 122116. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.122116>

Abbasi, A., Mohammadzadeh-Shirazi, M., & Malayeri, M. R. (2024). Functionality of chemical additives and experimental conditions during formation of acid-induced emulsion and sludge. *Journal of Molecular Liquids*, 398, 124257. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2024.124257>

Abbasi, A., Mohammadzadeh-Shirazi, M., Malayeri, M. R., & Malhani, H. (2023b). Potential Drawbacks of Chemical Additives during Acidizing. *The 12th International Chemical Engineering Congress & Exhibition (IChEC 2023)*.

Adewunmi, A. A., Solling, T., Sultan, A. S., & Saikia, T. (2022). Emulsified acid systems for oil well stimulation: A review. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 208, 109569. <https://doi.org/10.1016/J.PETROL.2021.109569>

Al-Anazi, H. A., Nasr-El-Din, H. A., Hashem, M. K., & Hopkins, J. A. (2000). Matrix acidizing of water injectors in a sandstone field in Saudi Arabia: a case study. *SPE/AAPG Western Regional Meeting*.

Al-Mubarak, T., Al-Khalidi, M., Al-Mubarak, M., Rafie, M., Al-Ibrahim, H., & Al-Bokhari, N. (2015). Investigation of acid-induced emulsion and asphaltene precipitation in low permeability carbonate reservoirs. *SPE Saudi Arabia Section Annual Technical Symposium and Exhibition*. <https://doi.org/10.2118/178034-MS>

Al-Nakhli, A. R., Nasr-El-Din, H. A., & Al-Baiyat, A. A. (2008). Interactions of Iron and Viscoelastic Surfactants During Well Stimulation: A New Formation Damage Mechanism. *SPE Saudi Arabia Section Young Professionals Technical Symposium*.

Aldakkan, B., Gomaa, A. M., Cairns, A. J., Sayed, M., & Alnoaimi, K. (2018). Low viscosity retarded acid system: A novel alternative to emulsified acids. *SPE Kingdom of Saudi Arabia Annual Technical Symposium and Exhibition*.

Alhamad, L., Alrashed, A., Al Munif, E., & Miskimins, J. (2020). Organic Acids for Stimulation Purposes: A Review. *SPE Production & Operations*, 35(04), 952–978. <https://doi.org/10.2118/199291-PA>

- Alves, C. A., Romero Yanes, J. F., Feitosa, F. X., de Sant'Ana, H. B., Yanes, J. F. R., Feitosa, F. X., & de Sant'Ana, H. B. (2022). Influence of asphaltenes and resins on water/model oil interfacial tension and emulsion behavior: Comparison of extracted fractions from crude oils with different. *Petroleum Science and Engineering*, 208, 109268. <https://doi.org/10.1016/J.PETROL.2021.109268>
- Amro, M. M. (2006). Extended matrix acidizing using polymer-acid solutions. *SPE Technical Symposium of Saudi Arabia Section*.
- Asaadian, H., Ahmadi, P., Khormizi, M. Z., Mohammadi, S., Soulgani, B. S., Baghersaei, S., & Mokhtari, B. (2022). Prevention of acid-induced sludge formation using an environmentally-friendly bio-based nonionic surfactant. *Petroleum Science and Engineering*, 218, 111009.
- Assem, A. I., Kumar, H. T., Nasr-El-Din, H. A., & De Wolf, C. A. (2019). Location and magnitude of formation damage due to iron precipitation during acidizing carbonate rocks. *Petroleum Science and Engineering*, 179, 337–354.
- Badger, G. M. (1961). *The Chemistry of Heterocyclic Compounds*. Academic Press.
- Bale, G. E. (1984). Matrix Acidizing in Saudi Arabia Using Buoyant Ball Sealers. *Petroleum Technology*, 36(10), 1748–1752.
- Bergstrom, J. M., & Miller, B. D. (1975). Results of acid-in-oil emulsion stimulations of carbonate formations. *Fall Meeting of the Society of Petroleum Engineers of AIME*.
- Bourdarot, G. (1998). *Well testing: interpretation methods*.
- Brient, J. A., Wessner, P. J., Doly, M. N., & Kroschwitz, J. I. (1995). *Encyclopedia of chemical technology* Kroschwitz, JI, ed.
- Buijse, M., de Boer, P., Breukel, B., Klos, M., & Burgos, G. (2004). Organic Acids in Carbonate Acidizing. *SPE Production & Facilities*, 19(3), 128–134. <https://doi.org/10.2118/82211-MS>
- Cairns, A. J., Al-Muntasheri, G. A., Sayed, M., Fu, L., & Giannelis, E. P. (2016, February 24). Targeting Enhanced Production through Deep Carbonate Stimulation: Stabilized Acid Emulsions. *SPE International Conference and Exhibition on Formation Damage Control*. <https://doi.org/10.2118/178967-MS>
- Chaberek, S., & Martell, A. E. (1959). *Organic Sequestering Agents: A Discussion of the Chemical Behavior and Applications of Metal Chelate Compounds in Aqueous Systems*. New York: Wiley.
- Chang, F. F., Qiu, X., & Nasr-El-Din, H. A. (2007). Chemical diversion techniques used for carbonate matrix acidizing: An overview and case histories. *International Symposium on Oilfield Chemistry*.
- Chang, F., Qu, Q., & Frenier, W. (2001). A novel self-diverting-acid developed for matrix stimulation of carbonate reservoirs. *SPE International Symposium on Oilfield Chemistry*.
- Chen, G., & Tao, D. (2005). An experimental study of stability of oil-water emulsion. *Fuel Processing Technology*, 86(5), 499–508. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2004.03.010>
- Cisneros-Dévara, R., Cerón-Camacho, R., Soto-Castruita, E., Pérez-Alvarez, M., Ramírez-Pérez, J. F., Oviedo-Roa, R., Servín-Nájera, A. G., Buenrostro-Gonzalez, E., Martínez-Magadán, J. M., & Zamudio-Rivera, L. S. (2019). A theoretical study of crude oil emulsions stability due to supramolecular assemblies. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 567, 121–127. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.01.045>
- Cohen, C. E., Tardy, P. M., Lesko, T., Lecerf, B., Pavlova, S., Voropaev, S., & Mchaweh, A. (2010). Understanding diversion with a novel fiber-laden acid system for matrix acidizing of carbonate formations. *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*.
- Coulter, A. W., & Gougler, P. D. (1984). Field tests indicate tubing is main source of iron precipitation in

the wellbore. *Oil Gas*, 82(36).

- Coulter, A. W. J., Hendrickson, A. R., & Martinez, S. J. (1987). *Acidizing. Petroleum Engineering Handbook*. Society of Petroleum Engineers.
- Crowe, C., Masmonteil, J., & Thomas, R. (1992). Trends in matrix acidizing. *Oilfield Review*, 4(4), 24–40.
- Crowe, C. W. (1973). *Acidizing composition* (U.S. Patent: 3779916).
- Crowe, C. W., & Miller, B. D. (1974). New, low-viscosity acid-in-oil emulsions provide high degree of retardation at high temperature. *SPE Rocky Mountain Regional Meeting*.
- Daghighi-Rouchi, A., Abbasi, A., Malayeri, M. R., & Mohammadzadeh-Shirazi, M. (2025). Role of asphaltene and its sub-fractions in the stability of acid-oil emulsion. *Fuel*, 380, 133157. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2024.133157>
- Delorey, J. A., & Taylor, R. S. (1985). Recent studies into iron/surfactant/sludge interactions in acidizing. *Annual Technical Meeting*. <https://doi.org/10.2118/85-36-38>
- Dwyer, F. R., & Mellor, D. P. (1964). *Chelating Agents and Metal Chelates*. Elsevier.
- Ebeltoft, H., Børve, K. G., Sjöblom, J., & Stenius, P. (1992). Interactions between poly(styrene-allyl alcohol) monolayers and surfactants. Correlations to water-in-crude oil emulsion stability. *Advances in Colloid Structures*, 131–139. <https://doi.org/10.1007/BFb0114427>
- Economides, M. J., & Nolte, K. G. (1989). *Reservoir stimulation* (Vol. 2, pp. 6-10). Englewood Cliffs, NJ: Prentice Hall.
- Fast, C. R., Rixe, F. H., & Duffield Jr, E. L. (1972). *Retarded acid emulsion* (US Patent: 3681240).
- Fingas, M. (1995). Water-in-oil emulsion formation: A review of physics and mathematical modelling. *Spill Science & Technology Bulletin*, 2(1), 55–59.
- Fingas, M., & Fieldhouse, B. (2003). Studies of the formation process of water-in-oil emulsions. *Marine Pollution Bulletin*, 47, 369–396. [https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(03\)00212-1](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(03)00212-1)
- Fingas, M., Fieldhouse, B., Bobra, M., & Tennyson, E. (1993). The physics and chemistry of emulsions. *In Proceedings of the Workshop on Emulsions*.
- Firdaus, S. (2024). *Coiled Tubing: Definition, Components, Application & Process*. PETROSYMC Blog. <https://www.petrosync.com/blog/what-is-coiled-tubing/>
- Fogang, L. T., Kamal, M. S., & Sultan, A. S. (2020). Viscosity-reducing agents (breakers) for viscoelastic surfactant gels for well stimulation. *Energy and Fuels*, 34(12), 15686–15700. <https://doi.org/10.1021/ACS.ENERGYFUELS.0C03410>
- Førdedal, H., Schildberg, Y., Sjöblom, J., & Volle, J. L. (1996). Crude oil emulsions in high electric fields as studied by dielectric spectroscopy. Influence of interaction between commercial and indigenous surfactants. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 106(1), 33–47.
- Fredd, C. N., & Fogler, H. S. (1998). The kinetics of calcite dissolution in acetic acid solutions. *Chemical Engineering Science*, 53(22), 3863–3874.
- Ganeeva, Y. M., Yusupova, T. N., Barskaya, E. E., Valiullova, A. K., Okhotnikova, E. S., Morozov, V. I., & Davletshina, L. F. (2020). The composition of acid/oil interface in acid oil emulsions. *Petroleum Science*, 17(5), 1345–1355. <https://doi.org/10.1007/S12182-020-00447-9>
- Garrouch, A. A., Malallah, A. H., & Al-Enizy, M. M. (2006). An empirical model for predicting crude sludging potential caused by acidizing. *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*, 2, 1028–1039. <https://doi.org/10.2523/102129-ms>

- Guidry, G. S., Ruiz, G. A., & Saxon, A. (1989). SXE/N₂ matrix acidizing. *Middle East Oil Show*.
- Guo, B., Lyons, C., W., & Ghalambor, A. (2007). *Petroleum Production Engineering*. Elsevier Inc.
- Haj-shafiei, S., Ghosh, S., & Rousseau, D. (2013). Kinetic stability and rheology of wax-stabilized water-in-oil emulsions at different water cuts. *Colloid and Interface Science*, 410, 11–20.
- Haney, B. L., & Cuthill, D. A. (1997). The application of an optimized propellant stimulation technique in heavy oil wells. *International Thermal Operations and Heavy Oil Symposium*.
- Hedayati, E., Mohammadzadeh-Shirazi, M., Abbasi, A., & Reza Malayeri, M. (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>
- Hirschberg, A., DeJong, L. N., Schipper, B. A., & Meijer, J. G. (1984). Influence of temperature and pressure on asphaltene flocculation. *Society of Petroleum Engineers Journal*, 24(03), 283–293.
- Hoefner, M. L., & Fogler, H. S. (1987). Role of acid diffusion in matrix acidizing of carbonates. *Petroleum Technology*, 39(2), 203–208.
- Houchin, L. R., Dunlap, D. D., Arnold, B. D., & Domke, K. M. (1990). The occurrence and control of acid-induced asphaltene sludge. *SPE Formation Damage Control Symposium*, 99–106. <https://doi.org/10.2118/19410-MS>
- Houchin, L. R., & Hudson, L. M. (1986). The Prediction, evaluation, and treatment of formation damage caused by organic deposition. *SPE Formation Damage Control Symposium*.
- Jacobs, I. C. (1989). Chemical systems for the control of asphaltene sludge during oilwell acidizing treatments. *SPE International Symposium on Oilfield Chemistry*.
- Kalhari, 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>
- Karimi, M., Shirazi, M. M., & Ayatollahi, S. (2018). Investigating the effects of rock and fluid properties in Iranian carbonate matrix acidizing during pre-flush stage. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 166, 121–130. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2018.03.002>
- Kazemzadeh, Y., Ismail, I., Rezvani, H., Sharifi, M., & Riazi, M. (2019). Experimental investigation of stability of water in oil emulsions at reservoir conditions: Effect of ion type, ion concentration, and system pressure. *Fuel*, 243, 15–27. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.01.071>
- Knight, D. D. (1967). *Treatment of wells* (U.S. Patent: 3353603).
- Knox, J. A., & Lasater, R. M. (1964). A New Concept in Acidizing Utilizing Chemical Retardation. *Fall Meeting of the Society of Petroleum Engineers of AIME*.
- Kokal, S., & Al-Dokhi, M. (2008). Case studies of emulsion behavior at reservoir conditions. *SPE Production & Operations*, 23(3), 312–317.
- Leal-Calderon, F., Schmitt, V., & Bibette, J. (2007). *Emulsion science: basic principles*. Springer Science & Business Media. https://doi.org/10.1007/978-0-387-39683-5_1
- Legemah, M. U., Gomaa, A., Bilden, D., Lowe, C., Boles, J., Qu, Q., Sun, H., Wang, X., & Li, L. (2015). Sequential injection process enhances acidizing treatment of high-temperature wells. *SPE Production and Operations Symposium*.
- Leong, V. H., & Ben Mahmud, H. (2019). A preliminary screening and characterization of suitable acids for sandstone matrix acidizing technique: a comprehensive review. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 9(1), 753–778. <https://doi.org/10.1007/S13202-018-0496-6>

- Li, L., Nasr-El-Din, H. A., & Cawiezel, K. E. (2010). Rheological properties of a new class of viscoelastic surfactant. *SPE Production & Operations*, 25(3), 355–366.
- Lim, J. S. S., Wong, S. F. F., Law, M. C. C., Samyudia, Y., & Dol, S. S. S. (2015). A Review on the Effects of Emulsions on Flow Behaviours and Common Factors Affecting the Stability of Emulsions. *Journal of Applied Sciences*, 15(2), 167–172. <https://doi.org/10.3923/jas.2015.167.172>
- Liu, D., Li, C., Yang, F., Sun, G., You, J., & Cui, K. (2019). Synergetic effect of resins and asphaltenes on water/oil interfacial properties and emulsion stability. *Fuel*, 252, 581–588.
- Lungwitz, B., Fredd, C., Brady, M., Miller, M., Ali, S., & Hughes, K. (2007). Diversion and cleanup studies of viscoelastic surfactant-based self-diverting acid. *SPE Production & Operations*, 22(1), 121–127.
- Ma, J., Yang, Y., Li, X., Sui, H., & He, L. (2021). Mechanisms on the stability and instability of water-in-oil emulsion stabilized by interfacially active asphaltenes: Role of hydrogen bonding reconstructing. *Fuel*, 297, 120763. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120763>
- Medeiros Jr, F., & Trevisan, O. V. (2006). Thermal analysis in matrix acidization. *Petroleum Science and Engineering*, 51(1–2), 85–96. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2005.11.011>
- Migahed, M. A., Zaki, E. G., & Shaban, M. M. (2016). Corrosion control in the tubing steel of oil wells during matrix acidizing operations. *RSC Advances*, 6(75), 71384–71396. <https://doi.org/10.1039/C6RA12835A>
- 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>
- 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>
- Mohammed, S. A., & Maan, S. D. (2016). The Effect of Asphaltene on the Stability of Iraqi Water in Crude Oil Emulsions. *Iraqi Journal of Chemical and Petroleum Engineering*, 17(2), 37–45. <https://doi.org/10.31699/IJCPE.2016.2.5>
- Montgomery, C. T., Jan, Y. M., & Niemeyer, B. L. (1995). Development of a matrix-acidizing stimulation treatment evaluation and recording system. *SPE Production & Facilities*, 10(4), 219–224. <https://doi.org/10.2118/26579-PA>
- Moore, E. W., Crowe, C. W., & Hendrickson, A. R. (1965). Formation, effect and prevention of asphaltene sludges during stimulation treatments. *Petroleum Technology*, 17(09), 1023–1028. <https://doi.org/10.2118/1163-PA>
- Nasr-El-Din, H. A., Samuel, E., & Samuel, M. (2003). Application of a new class of surfactants in stimulation treatments. *SPE International Improved Oil Recovery Conference in Asia Pacific*.
- Norlee, A., Shi, T. I., Mahmud, H. K. B., Yew, H. F. C., & Shafiq, M. U. (2019). Investigating the Effectiveness of Emulsified Acid on Sandstone Formation under High Temperature Conditions. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/495/1/012113>
- Podoprigora, D. G., Korobov, G. Y., & Bondarenko, A. V. (2019). Acid stimulation technology for wells drilled the low-permeable high-temperature terrigenous reservoirs with high carbonate content. *International Journal of Civil Engineering and Technology*, 10(1), 2680–2696.
- Pourakabarian, 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>

- Rabie, A. I., Gomaa, A. M., & Nasr-El-Din, H. A. (2011). HCl-formic in-situ gelled acid for carbonate acidizing: core flood and reaction rate study. *SPE Production and Operations Symposium*.
- Ratnakar, R. R., Kalia, N., & Balakotaiah, V. (2013). Modeling, analysis and simulation of wormhole formation in carbonate rocks with in situ cross-linked acids. *Chemical Engineering Science*, 90, 179–199. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2012.12.019>
- Reyes, E. A., Rispler, K., Davis, J., Stimatz, R., Ouedraogo, M. Beuterbaugh, A., LaBlanc, A., Williams, W., Rees, S., Bungo, F., & Kintomba, P. (2015). Acidizing of High Temperature and Highly Sensitive Multilayered Carbonate Well with Aminopolycarboxylic Acid Low-pH Fluid: Field Implementation and Laboratory. *SPE North Africa Technical Conference and Exhibition*.
- Rietjens, M. (1997). Sense and non-sense about acid-induced sludge. *SPE European Formation Damage Conference*. <https://doi.org/10.2118/38163-MS>
- Rietjens, M., & Nieuwpoort, M. (1999). Acid-Sludge: How Small Particles Can Make a Big Impact. *SPE European Formation Damage Conference and Exhibition*, 211–214. <https://doi.org/10.2118/54727-MS>
- Rietjens, M., & Nieuwpoort, M. (2001). An analysis of crude oil–acid reaction products by size-exclusion chromatography. *Fuel*, 80(1), 33–40. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(00\)00073-9](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(00)00073-9)
- Rietjens, M., & van Haasterecht, M. (2003). Phase transport of HCl, HFeCl₄, water, and crude oil components in acid–crude oil systems. *Colloid and Interface Science*, 268(2), 489–500. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2003.08.030>
- Rocha, J. A., Baydak, E. N., & Yarranton, H. W. (2018). What Fraction of the Asphaltenes Stabilizes Water-in-Bitumen Emulsions? *Energy and Fuels*, 32(2), 1440–1450. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b03532>
- Rousseau, D., & Hodge, S. M. (2005). Stabilization of water-in-oil emulsions with continuous phase crystals. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 260(1–3), 229–237. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2005.02.035>
- Sayed, M., Nasr-El-Din, H. A., & Nasrabadi, H. (2013). Reaction of Emulsified Acids With Dolomite. *Journal of Canadian Petroleum Technology*, 52(03), 164–175. <https://doi.org/10.2118/151815-PA>
- Schechter, R. S. (1992). *Oil Well Stimulation*, Prentice-Hall, Inc. A Simon & Schuster Co., Englewood Cliffs.
- Schramm, L. L. (1992). Fundamentals and applications in the petroleum Industry. *Advances in Chemistry Series*, 231, 3–24.
- Schramm, L. L. (2000). *Surfactants: fundamentals and applications in the petroleum industry*. Cambridge university press.
- Shadizadeh, S. R. Zoveidavianpoor, M. (2008). Environmental impacts of xylene as stimulation fluid in Iranian oil and gas wells. *Technical Seminar on Oil, Gas and Environment*.
- Shafiq, M. U., Chong, Y. J., Mahmud, H. K. B., Hossain, M. M., Rezaee, R., & Testamanti, N. (2019). Application of emulsified acids on sandstone formation at elevated temperature conditions: an experimental study. *Petroleum Exploration and Production Technology*, 9(2), 1323–1329. <https://doi.org/10.1007/S13202-018-0567-8>
- Shakouri, S., & Mohammadzadeh-Shirazi, M. (2023). Modeling of asphaltic sludge formation during acidizing process of oil well reservoir using machine learning methods. *Energy*, 129433. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2023.129433>
- Shakouri, S., & Mohammadzadeh-Shirazi, M. (2024). Machine learning approaches for assessing stability

- in acid-crude oil emulsions: application to mitigate formation damage. *Petroleum Science*, *In press*. <https://doi.org/10.1016/j.petsci.2024.09.013>
- Sidaoui, Z., & Sultan, A. S. (2016, November 12). Formulating a Stable Emulsified Acid at High Temperatures: Stability and Rheology Study. *Day 1 Mon, November 14, 2016*. <https://doi.org/10.2523/IPTC-19012-MS>
- Sidaoui, Z., Sultan, A. S., & Brady, D. (2017, April 24). A Novel Approach to Formulation of Emulsified Acid Using Waste Oil. *Day 2 Tue, April 25, 2017*. <https://doi.org/10.2118/188116-MS>
- Sjöblom, J. (2001). *Encyclopedic handbook of emulsion technology*. CRC Press.
- Sjöblom, J., Mingyuan, L., Christy, A. A., & Gu, T. (1990). Water-in-crude-oil emulsions from the Norwegian continental shelf 7. Interfacial pressure and emulsion stability. *Colloids and Surfaces*, 66(01), 55–62. [https://doi.org/10.1016/0166-6622\(92\)80120-Q](https://doi.org/10.1016/0166-6622(92)80120-Q)
- Sjöblom, J., Urdahl, O., Børve, K. C. N., Mingyuan, L., Saeten, J. O., Christy, A. A., & Gu, T. (1992). Stabilization and destabilization of water-in-crude oil emulsions from the Norwegian continental shelf. Correlation with model systems. *Advances in Colloid and Interface Science*, 41, 241–271.
- Speight, J. G. (2004). Petroleum Asphaltenes-Part 1: Asphaltenes, resins and the structure of petroleum. *Oil & Gas Science and Technology*, 59(5), 467–477.
- Spiecker, P. M., & Kilpatrick, P. K. (2004). Interfacial rheology of petroleum asphaltenes at the oil– water interface. *Langmuir*, 20(10), 4022–4032. <https://doi.org/10.1021/la0356351>
- Strassner, J. E. (1968). Effect of pH on Interfacial Films and Stability of Crude Oil-Water Emulsions. *Journal of Petroleum Technology*, 20(03), 303–312. <https://doi.org/10.2118/1939-PA>
- Subramanian, D., May, N., & Firoozabadi, A. (2017). Functional Molecules and the Stability of Water-in-Crude Oil Emulsions. *Energy and Fuels*, 31(9), 8967–8977. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b01039>
- Szumala, P., & Luty, N. (2016). Effect of different crystalline structures on W/O and O/W/O wax emulsion stability. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 499, 131–140. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.04.022>
- Taylor, K. C., & Nasr-El-Din, H. A. (2002). Coreflood evaluation of in-situ gelled acids. *International Symposium and Exhibition on Formation Damage Control*.
- Taylor, K. C., & Nasr-El-Din, H. A. (2003). Laboratory evaluation of in-situ gelled acids for carbonate reservoirs. *SPE Journal*, 8(4), 426–434. <https://doi.org/10.2118/71694-MS>
- Tchoukov, P., Yang, F., Xu, Z., Dabros, T., Czarnecki, J., & Sjöblom, J. (2014). Role of asphaltenes in stabilizing thin liquid emulsion films. *Langmuir*, 30(11), 3024–3033. <https://doi.org/10.1021/LA404825G>
- Urdahl, O., Brekke, T., & Sjöblom, J. (1992). ¹³C nmr and multivariate statistical analysis of adsorbed surface-active crude oil fractions and the corresponding crude oils. *Fuel*, 71(07), 739–746. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(92\)90122-5](https://doi.org/10.1016/0016-2361(92)90122-5)
- Velayati, A., & Nouri, A. (2021). Role of Asphaltene in Stability of Water-in-Oil Model Emulsions: The Effects of Oil Composition and Size of the Aggregates and Droplets. *Energy and Fuels*, 35(7), 5941–5954. <https://doi.org/10.1021/ACS.ENERGYFUELS.1C00183>
- Williams, B. B., Gidley, J. L., & Schechter, R. S. (1979). *Acidizing Fundamentals, Monograph Volume 6* SPE. Richardson TX, 6.
- 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. <https://doi.org/10.2118/35193-pa>

Yang, F., Tchoukov, P., Pensini, E., Dabros, T., Czarnecki, J., Masliyah, J., & Xu, Z. (2014). Asphaltene subfractions responsible for stabilizing water-in-crude oil emulsions. Part 1: Interfacial behaviors. *Energy and Fuels*, 28(11), 6897–6904. <https://doi.org/10.1021/ef501826g>

Yarranton, H. W., Hussein, H., & Masliyah, J. H. (2000). Water-in-hydrocarbon emulsions stabilized by asphaltenes at low concentrations. *Journal of Colloid and Interface Science*, 228(1), 52–63. <https://doi.org/10.1006/jcis.2000.6938>

Zakaria, A. S., & Nasr-El-Din, H. A. (2016). A novel polymer-assisted emulsified-acid system improves the efficiency of carbonate matrix acidizing. *SPE Journal*, 21(3), 1061–1074. <https://doi.org/10.2118/173711-PA>

Zakaria, A. S., Sayed, M. A., & Nasr-El-Din, H. A. (2012). Propagation of emulsified acids in vuggy dolomitic rocks. *SPE Kuwait International Petroleum Conference and Exhibition*.

Zhao, L., Chen, X., Zou, H., Liu, P., Liang, C., Zhang, N., Nianyin, L., Zhifeng, L., & Du, J. (2020). A review of diverting agents for reservoir stimulation. *Petroleum Science and Engineering*, 187, 106734. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.106734>

A Review on the Matrix Acidizing Challenges and Solutions focusing on the unwanted formation of emulsion and sludge in the reservoirs

Abstract

Well stimulation through acid injection to near wellbore region is applied to remove deposits and clogging from porous medium and to recover reservoir productivity. However, improper process design and implementation cause different formation damages, and probably complete loss of well production. Despite its high importance, there are not enough studies on acid-induced formation damages such as formation of stable acid-oil emulsion and sludge with some ambiguities in several aspects. As some Iranian oilfields require acidizing then it is imperative to survey the literature. In this paper, a comprehensive study has been done including acidizing process explanation, its affecting factors, and introducing of the recommended approaches with their challenges. The literature review shows that the phenomenon of acid-induced sludge formation has been considered more than acid-oil emulsion. In addition, most studies on emulsion were related to water-oil systems, which would differ profoundly from acid-oil systems due to their complex interactions although they are common in some features with the same fundamentals. Therefore, acid-oil compatibility experiments are crucial, and if they are designed and performed appropriately, they can lead to a more effective oilfield acidizing process. The use of chemical additives is the most applied approach which may come with considerable cost, but its efficacy would be affected by incompatibility of the chemical additives with crude oil or formation rock. In this process, careful attention to the properties of crude oil is particularly important so that optimized acidizing conditions in a region of the reservoir may be undesirable in other areas. Finally, further studies are still required, especially on the novel acidizing approaches, the role of indigenous solid particles, salinity, and the presence of different ions, pressure, and crude oil properties in acidizing effectiveness.

Keywords: Acid stimulation, emulsion, sludge, crude oil, formation damage, chemical additives.